

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Фононный спектр и факторы Дебая–Уоллера UO_2 в модели подрешетокА. С. Поплавной^a, Т. П. Федорова^b*Кемеровский государственный университет, физический факультет.**Россия, 650043, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6.**E-mail: ^apopl@kemsu.ru, ^bkirienko@kemsu.ru*

Статья поступила 26.02.2010, подписана в печать 31.03.2010

Факторы Дебая–Уоллера UO_2 в зависимости от температуры вычислены в модели Борна–Майера в приближении «замороженных» подрешеток. Показано, что результаты представленных расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными в диапазоне температур от 0 до 1500 К, т. е. до суперионного перехода.

Ключевые слова: динамика решетки, флюорит, фононы, суперионные кристаллы, Борна–Майера потенциал, плотность фононных состояний, факторы Дебая–Уоллера.

УДК: 538.913. PACS: 63.20.D-, 61.05.C-, 63.70.+h, 66.30.H.

Введение

Физические свойства диоксида урана UO_2 , являющегося тепловыделяющим элементом (твэлом) ядерных реакторов, исследуются уже достаточно длительное время в широком интервале температур [1]. В частности, значительное внимание уделяется исследованиям динамики кристаллической решетки как экспериментальными [2–5], так и теоретическими [6–8] методами. Уже в 1960-е гг. [3] колебательные спектры монокристаллов UO_2 исследовались методом когерентного однофононного рассеяния медленных нейтронов. Там же вычислены фононные спектры в моделях жестких и поляризуемых ионов, некоторые термодинамические функции и факторы Дебая–Уоллера. Отмечается, что модель жестких ионов достаточно хорошо описывает основные особенности фононных спектров; подобные модели и до настоящего времени используются как для вычисления колебательных спектров, так и для моделирования поведения некоторых твэлов методами молекулярной динамики [9–13]. В цитированных работах отмечалось наличие аномалий в температурном поведении коэффициента теплового расширения, теплоемкости, проводимости при $T \sim 2000$ К, что объяснялось ангармоническими эффектами, образованием кислородных антифренкелевских дефектов и их возможными взаимодействиями с поляронами. Указывалось также на различную роль подрешеток урана и кислорода в этих явлениях и некоторое сходство в поведении ряда физических параметров UO_2 с аналогичными в суперионных кристаллах щелочно-земельных фторидов с решеткой флюорита. В недавней работе [11] приводится значение температуры суперионного перехода в UO_2 $T_c \sim 2650$ К, которое отличается от вычисленного методом молекулярной динамики [8] $T_c \sim 2300$ К.

В работе [14] развит метод исследования особенностей фононных спектров кристаллов, составленных из подрешеток разного типа Браве. Установлены механизмы формирования фононных спектров, в частности возникновение квазивырождений, за счет свертывания спектров подрешеток. Рассмотрены ситуации, когда фононный спектр какой-либо из подрешеток оказывается

близким к оптическим ветвям полного фононного спектра. UO_2 , кристаллизующийся в решетку флюорита и состоящий из атомов с существенно различающимися массами, представляет собой естественный объект для применения к нему метода подрешеток. В настоящей работе представлены результаты вычислений фононного спектра UO_2 , его подрешеток и факторов Дебая–Уоллера.

1. Кристаллическая структура и динамическая матрица

Структура флюорита представляет суперпозицию двух кубических подрешеток, образованных катионами и анионами (рис. 1, а). Анионы образуют примитивную кубическую подрешетку, в то время как катионы располагаются в центрах кубов, образованных восемью анионами, занимая места лишь в половине всех анионных кубов и образуя гранецентрированную кубическую подрешетку. Во флюоритовой решетке можно выделить также гранецентрированную кубическую подрешетку, образованную пустыми позициями (междоузлиями). В частности, благодаря такой достаточно «рыхлой» катионной структуре возможен анионный перенос в этих кристаллах [15].

На рис. 1, б представлены зоны Бриллюэна (ЗБ) анионной и катионной подрешетки — последняя является также ЗБ кристалла. ЗБ анионной подрешетки (кислорода) может быть свернута в ЗБ кристалла, что приводит к особенностям фононного спектра, обсуждавшимся в работе [14]. В табл. 1 приведены некоторые физические параметры кристаллов UO_2 .

Расчет фононных спектров производился в модели жестких ионов. В качестве модели межйонного взаимодействия был выбран потенциал в форме Борна–Майера–Хаггинса, который также успешно применялся в [11] при моделировании свойств UO_2 методами молекулярной динамики:

$$U_{\mu\nu}(r) = \frac{Z_\mu Z_\nu e^2}{r} + A_{\mu\nu} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{\mu\nu}}\right) - \frac{C_{\mu\nu}}{r^6}, \quad (1)$$

где Z_μ — эффективный заряд иона типа μ в единицах заряда электрона e ; $A_{\mu\nu}$, $\rho_{\mu\nu}$, $C_{\mu\nu}$ — параметры

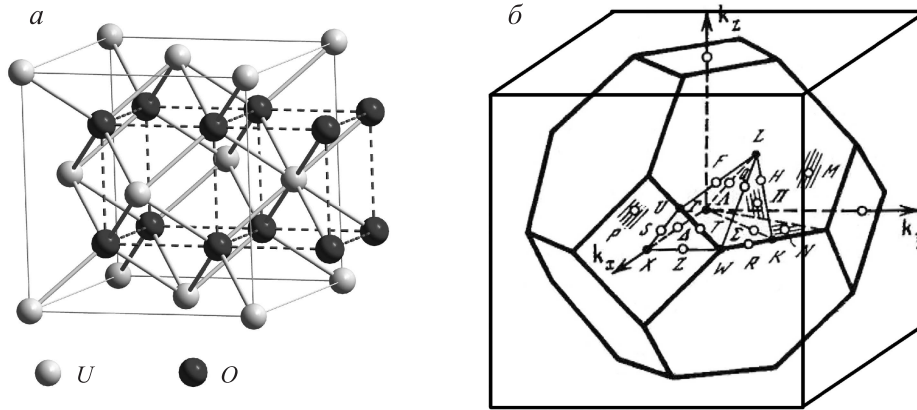


Рис. 1. Кристаллическая структура флюорита (а) и зона Бриллюэна флюорита (б), вписанная в зону Бриллюэна подрешетки кислорода

Таблица 1

Физические параметры кристалла UO_2 со структурой флюорита

| | Массы ионов, а. е. | | Постоянная решетки a , Å [16] | Эффективный заряд U , e [настоящая работа] | Ионный радиус, Å | | T_c , К [11] | T_m , К [8] |
|--------|--------------------|----|---------------------------------|--|------------------|--------|----------------|---------------|
| | U | O | | | U [17] | O [17] | | |
| UO_2 | 238 | 16 | 5.47 | 2.35 | 1.00 | 1.38 | 2650 | 3120 |

Таблица 2

Параметры потенциала центральных сил для кристалла UO_2

| Порядок координационной сферы | Взаимодействующие атомы ($\mu\nu$) | Расстояние в единицах a | Расстояние, Å | Параметры короткодействия | | |
|-------------------------------|--|-------------------------------------|---------------|---------------------------|---------------------|------------------------------------|
| | | | | $A_{\mu\nu}$, эВ | $\rho_{\mu\nu}$, Å | $C_{\mu\nu}$, эВ · Å ⁶ |
| 1 | Me \leftrightarrow O1 (12) Me \leftrightarrow O2 (13) | $\frac{a\sqrt{3}}{4} \approx 0.43a$ | 2.369 | 833 | 0.358 | — |
| 1 | O1 \leftrightarrow O2 (23) | $\frac{a}{2} \approx 0.5a$ | 2.735 | 18211 | 0.216 | 15 |

модели. Первое слагаемое соответствует кулоновскому взаимодействию, а другие — близкодействующему взаимодействию между ионами.

Дальнодействующая часть динамической матрицы, т. е. кулоновское взаимодействие, вычислялась по методу Эвальда. Короткодействующая часть динамической матрицы была вычислена в приближении центральных сил, которые описываются близкодействующим отталкиванием между ионами в форме Борна-Майера (второе слагаемое) и взаимодействием Ван-дер-Ваальса (третье слагаемое) в формуле (1). Учитывалось взаимодействие ионов, входящих только в первую координационную сферу, — соответствующие параметры приведены в табл. 2. Эффективный заряд указан в табл. 1. Параметры силового взаимодействия определялись путем подгонки теоретических значений частот под имеющийся эксперимент.

Динамическая матрица флюорита может быть записана в виде блоков [14] трехмерных матриц $\{D_{ij}\}_{\mu\nu} = D_{\mu\nu}$, каждый из которых отвечает определенному типу атомов или взаимодействию между ними, в следующей форме:

$$D(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где блок D_{11} отвечает атомам урана, двумерный блок — атомам кислорода; блоки D_{12} , D_{13} , D_{21} , D_{31} — взаимодействию урана и кислорода. Двумерный блок представляет собой динамическую матрицу простой кубической решетки, составленную атомами кислорода, с удвоенной элементарной ячейкой. При этом $D_{22} = D_{33}$, в точке L ЗБ кристалла $D_{22} = D_{33} = 0$. Таким образом, в этой точке имеет место вырождение фоновых ветвей, обусловленное «свертыванием» ветви из ЗБ кислорода в ЗБ кристалла (рис. 1, б). В модели «замороженных» подрешеток $D_{12} = D_{13} = D_{21} = D_{31} = 0$, но это не означает, что исключается взаимодействие кислорода и урана, взаимодействие между ними входит через силовые матрицы $\Phi_{\mu\mu}$ в диагональных элементах динамической матрицы. Фактически при «замораживании» подрешеток взаимодействие уран-кислород учитывается в первом порядке теории возмущений, второй порядок учитывается при «размораживании» — учете недиагональных элементов D_{12} , D_{13} , D_{21} , D_{31} . Дальнейшие вычисления фоновых спектров кристалла и подрешеток выполнены в изложенной модели.

2. Фононные спектры, плотности частот кристалла и подрешеток

На рис. 2 в центральной части приведен фононный спектр кристалла UO_2 . Ромбами и кружками обозначен-

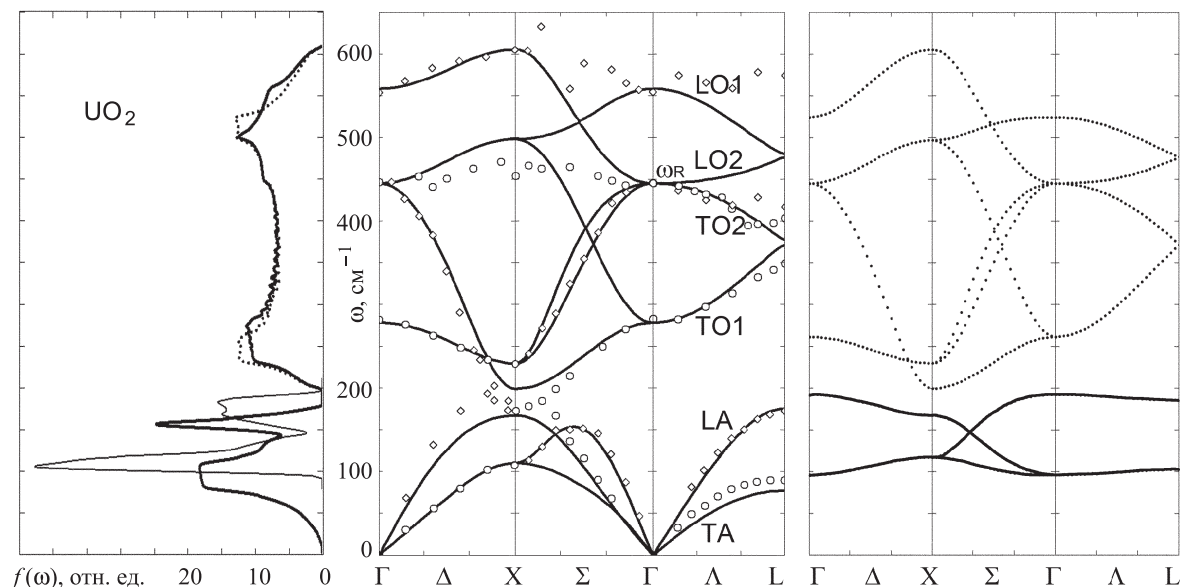


Рис. 2. Фононные спектры, плотности фононных частот кристалла UO_2 и его подрешеток

Вклады в колебания UO_2 векторов поляризации подрешеток

Таблица 3

| Точка (линия) ЗБ | Подрешетка | Частота | | | | | | | | |
|---------------------|------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | ω_{LA} | ω_{TA} | ω_{TA} | ω_{TO2} | ω_{TO2} | ω_{LO2} | ω_{TO1} | ω_{TO1} | ω_{LO1} |
| Г | U | 0.881 | 0.881 | 0.881 | 0 | 0 | 0 | 0.119 | 0.119 | 0.119 |
| | O | 0.119 | 0.119 | 0.119 | 1 | 1 | 1 | 0.881 | 0.881 | 0.881 |
| Л | U | 0.945 | 0.950 | 0.950 | 0.006 | 0.006 | 0 | 0.044 | 0.044 | 0.055 |
| | O | 0.055 | 0.050 | 0.050 | 0.994 | 0.994 | 1 | 0.956 | 0.956 | 0.945 |
| L | U | 0.982 | 0.967 | 0.967 | 0.033 | 0.033 | 0 | 0 | 0 | 0.018 |
| | O | 0.018 | 0.033 | 0.033 | 0.967 | 0.967 | 1 | 1 | 1 | 0.982 |
| Δ | U | 0.976 | 0.932 | 0.932 | 0.006 | 0.006 | 0 | 0.062 | 0.062 | 0.024 |
| | O | 0.024 | 0.068 | 0.068 | 0.994 | 0.994 | 1 | 0.938 | 0.938 | 0.976 |
| X | U | 1 | 0.994 | 0.994 | 0.006 | 0.006 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | O | 0 | 0.006 | 0.006 | 0.994 | 0.994 | 1 | 1 | 1 | 1 |

ны экспериментальные данные по нейтронному рассеянию для UO_2 [3]. В правой части рисунка представлены фононные спектры подрешетки кислорода (точечные линии) в «замороженной» подрешетке урана и подрешетки урана в «замороженной» подрешетке кислорода (сплошные линии). «Замораживание» означает обращение в ноль смещений соответствующей подрешетки. Как отмечалось, в фононном спектре подрешетки кислорода в точке L ЗБ имеет место вырождение частот, обусловленное «свертыванием» ветвей из ЗБ кислорода в ЗБ кристалла (рис. 1, б). «Размораживание» подрешеток и взаимодействие их колебаний приводит к снятию вырождения, однако, как это видно из центральной части рисунка, соответствующие расщепления невелики для данного соединения в связи с существенно различающимися массами урана и кислорода. В фононных спектрах подрешеток отсутствуют акустические ветви, поскольку условия их реализации выполняются для полной динамической матрицы, а не для ее отдельных блоков.

Сравнение фононных спектров кристалла (центральная часть рисунка) со спектрами подрешеток (правая

часть рисунка) показывает, что оптические ветви кристаллов чрезвычайно близки к спектрам подрешетки кислорода в «замороженной» подрешетке урана.

В левой части рис. 2 приведены плотности фононных частот кристалла и подрешеток урана и кислорода. Кристаллическая плотность представлена жирной линией, подрешетки урана — тонкой, а кислорода — точечной. Из рисунка видно, что основные особенности высокочастотной части фононной плотности кристалла коррелируют с особенностями функции плотности частот подрешетки кислорода.

Нами также вычислены векторы поляризации для колебаний кристалла и подрешеток. Для того чтобы определить вклады в колебания кристаллической решетки каждой из подрешеток, динамическая матрица записывалась в базисе векторов поляризации подрешеток. Результаты соответствующих вычислений приведены в табл. 3 для кристалла UO_2 . Обозначения частот в табл. 3 даны на рис. 2.

Как видно из табл. 3, частоте ω_{LO2} отвечают только колебания подрешетки кислорода в точках Γ и L , на линии Λ имеется незначительный вклад колебаний

подрешетки урана. Частоте ω_{TO_2} в точке Γ , X и на линии Δ отвечают только колебания подрешетки кислорода, в L и на линии Λ имеются вклады подрешетки урана. Для ω_{TO_1} в точке L , X имеются только колебания подрешетки кислорода, вклады подрешетки урана имеются в Γ и на Λ и Δ . В акустических частотах ω_{LA} и ω_{TA} , напротив, на линиях Λ и Δ преобладают вклады от подрешетки урана, а в точке X вклад подрешетки кислорода вообще отсутствует. Таким образом, в точке X колебания в спектре кристалла могут быть разделены на частоты, соответствующие колебаниям отдельных подрешеток. Такое поведение фоновых ветвей на линии Δ и особенно в точке X можно сопоставить с тем, что точка X ЗБ кристалла совпадает с аналогичной точкой ЗБ подрешетки кислорода (рис. 1, б).

3. Факторы Дебая–Уоллера

Из изложенного ясно, что колебания подрешетки кислорода в «замороженной» подрешетке металла достаточно хорошо описывают высокочастотную часть фонованого спектра кристалла в целом. Это позволяет описывать статистические и термодинамические характеристики кристаллов UO_2 , относящиеся к кислороду, рассматривая только эту подрешетку как подрешетку Браве. В частности, вычисления факторов Дебая–Уоллера ($\alpha = \text{O}$ или U) можно выполнить по формуле

$$B_\alpha = \frac{8\pi^2}{3} \frac{\hbar}{2m_\alpha} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \left[\frac{g_\alpha(\omega)}{\omega}\right] d\omega, \quad (3)$$

где $g_\alpha(\omega)$ — фононная плотность состояний соответствующих подрешеток, ω_{\min} и ω_{\max} — граничные частоты соответствующих спектров, \hbar , k_B — известные стандартные константы.

Как видно из рис. 2, фононный спектр подрешетки урана существенно отличается от кристаллического, однако пики плотности состояний коррелируют с кристаллическими. По этой причине мы применим формулу (3) не только для вычисления среднеквадратичных смещений кислорода, но и урана, понимая, что здесь приближение будет более грубым, однако пригодным для качественных оценок.

На рис. 3 представлены вычисленные по формуле (3) величины B_α для кислорода и урана вместе с экспериментальными [4, 18] и теоретическими значениями [3] при температуре ниже, чем T_c . Результаты наших расчетов отображают сплошная и точечная линии для кислорода и урана соответственно. Пунктирная линия и пунктирная с точкой описывают изменение величин B_{O} и B_{U} по результатам работы [3], в которой вычисление факторов Дебая–Уоллера проводилось непосредственно по точкам ЗБ с учетом векторов поляризации. Светлыми и темными кружками на рис. 3 приведены экспериментальные данные по нейтронному рассеянию из [18], а крестиками и ромбами — из [4] для кислорода и урана соответственно.

Как видно из рисунка, обе теоретические модели дают завышенные значения факторов Дебая–Уоллера, особенно по сравнению с более поздними экспериментальными данными [4], при этом точный расчет [3] несколько лучше описывает эксперимент. Вместе с тем

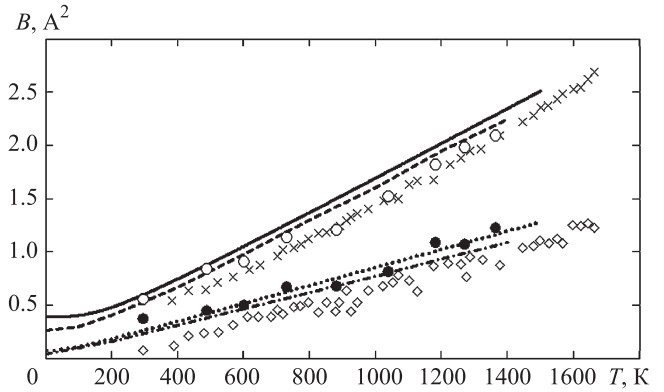


Рис. 3. Факторы Дебая–Уоллера в кристаллах UO_2 для кислорода B_{O} (сплошная кривая — наш расчет, штриховая — расчет [3], светлые кружки — эксперимент [18], кресты — эксперимент [4]) и урана B_{U} (пунктир — наш расчет, штрихпунктир — расчет [3], черные кружки — эксперимент [18], ромбы эксперимент [4])

отличие результатов теоретических расчетов друг от друга не столь значительное, особенно для кислорода. Таким образом, модель «замороженных» подрешеток, существенно упрощающая вычисление факторов Дебая–Уоллера, кажется вполне приемлемой для соединений, у которых имеет место разделение или слабое перекрытие акустических и оптических ветвей фонованого спектра.

Заключение

Как показано в настоящей работе на примере UO_2 , в соединениях с существенно различающимися массами компонентов оптические ветви фонованого спектра кристалла в достаточно хорошем приближении описываются колебаниями кислорода в «замороженной» подрешетке металла. В этом приближении можно использовать простые формулы, относящиеся к простой кубической решетке, для вычисления различных физических величин, отвечающих подсистеме кислорода в кристалле. С формальной точки зрения эффект «замораживания» отвечает учету взаимодействия металл-кислород в первом порядке теории возмущений, поэтому полученные результаты можно уточнять, учитывая недиагональные блоки матрицы (2) во втором порядке теории возмущений. Ангармонические эффекты также могут быть учтены с использованием формул, полученных для простой кубической решетки Браве.

Работа выполнена при финансовой поддержке целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)» (проект 2.1.1./1230).

Список литературы

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Nuclear_fuel (обзорная статья «Ядерное топливо»).
2. Clausen K., Hayes W., Hutchings M.T. et al. // Rev. Phys. Appl. 1984. **19**, N 9. P. 719.
3. Dolling G., Cowley R.A., Woods A.D.B. // Can. J. Phys. 1965. **43**, N 8. P. 1397.

4. *Ruello P., Desgranges L., Baldinozzi G. et al.* // J. Phys. Chem. Sol. 2005. **66**, N 5. P. 823.
5. *Livneh T.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. **20**, N 8. P. 085202.
6. *Yin Q., Savrasov S.Y.* // Phys. Rev. Lett. 2008. **100**, N 22. P. 225504.
7. *Govers K., Lemehov S., Hou M., Verwerft M.* // J. Nucl. Mat. 2007. **366**, N 1-2. P. 161.
8. *Goel P., Choudhury N., Chaplot S.L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. **19**, N 38. P. 386239.
9. *Brutzel L. van, Chartier A., Crocombette J.P.* // Phys. Rev. B. 2008. **78**, N 2. P. 024111.
10. *Arima T., Idemitsu K., Inagaki Y. et al.* // J. Nucl. Mat. 2009. **389**, N 1. P. 149.
11. *Поташиников С.И., Боярченко А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я.* // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 8. С. 43.
12. *Govers K., Lemehov S., Hou M., Verwerft M.* // J. Nucl. Mat. 2008. **376**, N 1. P. 66.
13. *Kurosaki K., Imamura M., Sato I. et al.* // J. Nucl. Sci. Tech. 2004. **41**, N 8. P. 827.
14. *Поплавной А.С.* // Изв. вузов. Физика. 2008. **51**, № 7. С. 31.
15. *Жуков В.П., Зайнуллина В.М.* // ФТТ. 1998. **40**, № 11. С. 2019.
16. *Caciuffo R., Amoretti G., Santini P. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. **59**, N 21. P. 13892.
17. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Cryst. B. 1969. **25**, N 5. P. 925.
18. *Willis B.T.M.* // Proc. R. Soc. London. A. 1963. **274**, N 1356. P. 134.

Phonons and UO_2 Debye–Waller factors in sublattice model

A. S. Poplavnoi^a, T. P. Fedorova^b

Faculty of Physics, Kemerovo State University, Krasnaya str. 6. Kemerovo 650043, Russia.

E-mail: ^apopl@kemsu.ru, ^bkirienko@kemsu.ru.

Temperature dependence of UO_2 Debye–Waller factors is calculated for Born–Mayer model in «frozen» sublattice approximation. The results are known to be in good agreement with the experimental data in temperature range from 0 to 1500 K, i. e., up to a superionic transition.

Keywords: lattice dynamics, fluorite, phonons, superionic crystals, Born–Mayer potential, phonon density of states, Debye–Waller factors.

PACS: 63.20.D-, 61.05.C-, 63.70.+h, 66.30.H.

Received 26 February 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2010).

Сведения об авторах

1. Поплавной Анатолий Степанович — докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (384-2) 58-31-95, e-mail: popl@kemsu.ru.
2. Федорова Татьяна Петровна — ассистент; тел.: (384-2) 58-31-95, e-mail: kirienko@kemsu.ru, kirienko_tp@mail.ru.