

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



СЗУ2Г2

H-695

5251/2-76

В.В.Нитц

31-447

P13 - 10071

ДИФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ

НА ЗАРОДЫШАХ "НОВОЙ" ФАЗЫ

ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ

1976

P13 - 10071

В.В.Нитц

ДИФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ
НА ЗАРОДЫШАХ "НОВОЙ" ФАЗЫ
ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Нитц В.В.

P13 - 10071

Дифракция нейтронов на зародышах "новой" фазы при фазовом переходе в монокристалле

Произведен анализ упругого когерентного рассеяния "белого" пучка нейтронов на "толстом" монокристалле вблизи точки фазового перехода первого рода. Показано, что интенсивность рассеяния на малых зародышах новой фазы может быть сравнимой или превышать интенсивность рассеяния на матричной фазе.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований
Дубна 1976

Nitts V.V.

P13 - 10071

Neutron Diffraction on the "New" Phase Germs at Phase Transition in a Single Crystal

The coherent elastic scattering of the "white" neutron beam on a "thick" single crystal near the first-order phase transition point is analysed. It is shown that the intensity of scattering on the small germs of the new phase may be comparable or even exceeds the intensity of diffraction on the matrix phase.

The investigation has been performed at the Neutron Physics Laboratory JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research
Dubna 1976

1. Фазовый переход первого рода характерен тем, что в определенном диапазоне температур или значений внешнего поля (например, магнитного) могут сосуществовать области (домены) двух фазовых состояний, разделенные границами (доменными стенками). Когда температура или внешнее поле переходит через значение, при котором достигается равенство термодинамических потенциалов двух фазовых состояний, растут, увеличиваясь в объеме, зародыши новой фазы. Этот рост обусловлен движением доменных стенок и сопровождается уменьшением размеров доменов матричной фазы. Источниками зародышей новой фазы в монокристалле являются различные неоднородности в кристаллической решетке (вкрапления примесей, дислокации, поверхностный слой), а также, в случае ориентационного магнитного фазового перехода, доменные стенки, разделяющие различные домены матричной фазы^{/1/}. Скорость движения доменных стенок и, следовательно, роста зародышей новой фазы существенно зависит от разности потенциалов двух фазовых состояний. По мере приближения к равновесию скорость переходного процесса уменьшается, обращаясь в точке равновесия в нуль (напр.,^{/2/}).

В последние годы интерес к исследованию кинетики образования и роста зародышей новой фазы при фазовом переходе первого рода значительно возрос. Однако этот интерес ограничивается, главным образом, теоретическим построением различных моделей фазового перехода. Известные экспериментальные методы, как правило, позволяют наблюдать лишь домены с макроскопическими размерами и нечувствительны к начальной, наиболее фи-

зически интересной стадии образования и роста доменов новой фазы. Например, измерение временной зависимости дифракции нейтронов на образце позволяет определять скорость роста лишь суммарного объема новой фазы, когда ее концентрация сравнима с концентрацией основной фазы.

Цель настоящей работы - показать, что при определенных условиях чувствительность дифракционного метода к новой фазе может быть существенно повышена. В данном случае интенсивность рассеяния на малых доменах новой фазы по отношению к интенсивности рассеяния на доменах матричной фазы может значительно превышать их относительный объем.

2. Представим себе отдельный монокристаллический домен, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда со сторонами $N_x a_x$, $N_y a_y$, $N_z a_z$ вдоль трех осей прямоугольной системы координат (a_x , a_y , a_z - размеры элементарной ячейки). Рассмотрим дифракцию нейтронов на системе кристаллографических плоскостей, перпендикулярных оси x и имеющих межплоскостное расстояние a_x . Угловое и энергетическое распределение рассеянных нейтронов определяется следующим выражением для вероятности упругого когерентного рассеяния (см., напр., /4/):

$$J = |p|^2 \frac{\sin^2 N_x \Psi_x}{\sin^2 \Psi_x} \cdot \frac{\sin^2 N_y \Psi_y}{\sin^2 \Psi_y} \cdot \frac{\sin^2 N_z \Psi_z}{\sin^2 \Psi_z} \quad (1)$$

Здесь p - амплитуда рассеяния на отдельной элементарной ячейке, $\Psi_i = \frac{\pi}{\lambda} ((\vec{s}_2 - \vec{s}_1) \cdot \vec{a}_i)$ (λ - длина волны нейтрона, \vec{s}_1 и \vec{s}_2 - единичные векторы в направлении падающего и рассеянного пучков). Очевидно, если $\Psi_i = n\pi$ (n - нуль или целое число), соответствующий множитель в (1) сводится к N_i^2 . Если $\Psi_i = (n \pm \frac{k}{N_i})\pi$ ($k = 1, 2, \dots, (N_i - 1)$), то множитель обращается в нуль. Таким образом, величины π/N_i характеризуют ширину размытия распределений рассеянных нейтронов.

Учитывая лишь первый порядок отражения ($n = 1$), получаем уравнение, при выполнении которого первый угловой множитель в (1) имеет максимальное значение, равное N_x^2 :

$$((\vec{s}_2 - \vec{s}_1)_m \cdot \vec{a}_x) = \lambda_m \quad (2)$$

Принимая во внимание ограниченность размеров образца, получаем границы распределений рассеянных нейтронов:

$$\frac{1}{\lambda} ((\vec{s}_2 - \vec{s}_1) \cdot \vec{a}_x) - 1 \leq \frac{1}{N_x} \quad (3)$$

$$\frac{1}{\lambda} ((\vec{s}_2 - \vec{s}_1) \cdot \vec{a}_y) \leq \frac{1}{N_y} \quad (4)$$

$$\frac{1}{\lambda} ((\vec{s}_2 - \vec{s}_1) \cdot \vec{a}_z) \leq \frac{1}{N_z} \quad (5)$$

В пространстве обратной кристаллической решетки (рис. 1) выражения (2)-(5) записываются в форме:

$$(k_{2x} - k_{1x})_m = r_x \quad (6)$$

$$|(k_{2x} - k_{1x} - r_x)| \leq \frac{r_x}{N_x} \quad (7)$$

$$|(k_{2y} - k_{1y})| \leq \frac{r_y}{N_y} \quad (8)$$

$$|(k_{2z} - k_{1z})| \leq \frac{r_z}{N_z} \quad (9)$$

Здесь \vec{k}_1 и \vec{k}_2 - волновые векторы соответственно падающих и рассеянных нейтронов, $\vec{r}_i = \frac{2\pi}{a_i} \vec{a}_i$ ($i = x, y, z$).

Таким образом, в пространстве обратной решетки геометрическое место вектора рассеяния представляет собой параллелепипед с центром в точке \vec{r}_x , стороны которого равны $\frac{2r_x}{N_x}$, $\frac{2r_y}{N_y}$ и $\frac{2r_z}{N_z}$.

Учитывая присущую всякому магнитоупорядоченному кристаллу магнитную анизотропию, естественно полагать, что в первоначальной стадии своего роста каждый домен новой магнитной фазы имеет плоский вид, причем

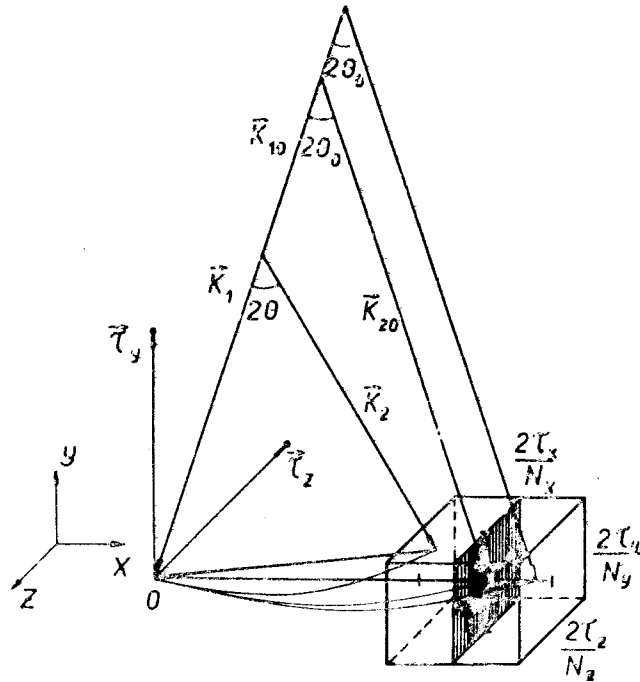


Рис. 1. Упругое когерентное рассеяние "белого" пучка нейтронов на монокристалле ограниченных размеров в пространстве обратной решетки.

размеры его по ширине существенно превышают толщину, а рост домена осуществляется за счет увеличения толщины. Весь кристалл пронизан такими плоскими доменами новой фазы, разделенными более толстыми доменами матричной фазы.

Важным для дальнейшего рассмотрения обстоятельством, следующим из (6)-(9) и наглядно представленным на рис. 1, является то, что для каждого фиксированного направления первичного пучка, независимо от ориентации домена новой фазы в кристалле, осуществля-

ется дифракционное рассеяние нейтронов в значительно большем диапазоне энергий, чем на "толстых" доменах матричной фазы. Например, если "тонкий" плоский домен перпендикулярен оси x ($N_y \rightarrow \infty, N_z \rightarrow \infty$), нейтроны, падающие на него под фиксированным углом скольжения θ_0 , рассеиваются также под углом θ_0 , а диапазон длин волн нейтронов, испытывающих это рассеяние, равен

$$\Delta \lambda_{\phi} = \pm \frac{\lambda_0}{N_x} \quad (\lambda_0 = 2a_x \sin \theta_0). \quad (10)$$

В другом частном случае, когда "тонкий" домен перпендикулярен оси y (ось y - в плоскости рассеяния):

$$\Delta \lambda_{\phi} = \pm \frac{a_x \lambda_0}{a_y \operatorname{tg} \theta_0 N_y}. \quad (11)$$

Однако при этом происходит угловая "расфокусировка" рассеянных нейтронов:

$$\Delta \theta_{\phi} = \pm \frac{2a_x}{a_y N_y}. \quad (12)$$

3. Полагаем, что образец толщиной D_{0x} состоит из доменов матричной фазы толщиной D_{1x} , разделенных "тонкими" доменами новой фазы, причем $D_{0x} \gg D_{1x} \gg a_x N_x$. Образец помещен в пучок нейтронов, степень немонохроматичности которых, во всяком случае, превышает величины, выражаемые формулами (10), (11) (пучок может быть "белым").

Полагая $N_y \rightarrow \infty, N_z \rightarrow \infty$, можем записать вероятность рассеяния на одном "тонком" домене в виде $|q|^2 N_x^2$, где q - половина амплитуды рассеяния на веществе внутри первой зоны Френеля (см., напр., ^{1/4}):

$$q = N_c a_x \frac{\lambda_0}{\sin \theta_0} p = \frac{2a_x}{a_y a_z} p \quad (13)$$

(N_c - число элементарных ячеек в единице объема кристалла). Полная интенсивность рассеяния на всех доменах новой фазы, кроме того, пропорциональна

степени немонахроматичности рассеяния λ_0 / N_x и числу "тонких" доменов в кристалле по его толщине, равному D_{0x} / D_{1x} , т.е.:

$$I_{\Phi} = I(\lambda_0) \frac{4a_x^2}{a_y^2 a_z^2} \frac{D_{0x}}{D_{1x}} |p|^2 \lambda_0 N_x. \quad (14)$$

($I(\lambda_0)$ - интенсивность нейтронов первичного пучка).

4. Иначе обстоит дело с рассеянием на доменах матричной фазы. Полагаем, что монокристалл с мозаичностью η состоит из отдельных совершенных блоков, причем "толстые" домены матричной фазы совпадают с этими блоками. Физически это предположение вполне оправдано, т.к. именно границы между отдельными мозаичными блоками могут являться местом образования доменов новой фазы. В реальных случаях толщина отдельных блоков может составлять около 10^5 \AA . Согласно (13), амплитуда q для ядерного рассеяния на значительном количестве веществ составляет $0,2+1,0 \cdot 10^{-4}$. В большинстве случаев, при благоприятном направлении магнитных моментов, соответствующая амплитуда магнитного когерентного рассеяния также близка к этим значениям. Это означает, что происходит полное отражение от каждого мозаичного блока для нейтронов, удовлетворяющих условию Вульфа-Брэгга.

Согласно динамической теории дифракции (см., напр., /4/), полное отражение имеет место в интервале углов $2s$ вблизи угла Вульфа-Брэгга, причем

$$s = \frac{2a_x \operatorname{tg} \theta_0}{\pi a_y a_z} |p|. \quad (15)$$

Очевидно, полное отражение всех нейтронов в диапазоне $\Delta \lambda_M = \lambda_0 \operatorname{ctg} \theta_0 \cdot \eta$ относительно λ_0 имеет место в том случае, если для каждого углового значения Δ , заключенного в пределах $-\eta < \Delta < \eta$, встретится по толщине кристалла хотя бы один мозаичный блок, отклонение которого от среднего направления θ_0 находится в диапазоне между Δ и $\Delta + s$. В случае гауссовского распределения по мозаичности

$$W(\Delta) = \frac{1}{\eta \sqrt{2\pi}} e^{-\Delta^2 / 2\eta^2} \quad (16)$$

отмеченное требование означает, что

$$W_1(\Delta = \eta) = \frac{D_{0x} \cdot s}{D_{1x} \sqrt{2\pi} \eta} \geq 1, \quad (17)$$

или, используя выражение (15),:

$$D_{0x} > \pi \sqrt{\frac{\pi e}{2}} \frac{a_y a_z D_{1x} \eta}{a_x \operatorname{tg} \theta_0 |p|}. \quad (18)$$

Например, в случае $a_x = a_y = a_z = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\eta = 3'$, $\theta_0 = 80^\circ$, $|p| = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}$ и $D_{1x} = 10^{-3} \text{ см}$ величина $s \approx 1'$, а полное отражение на доменах матричной фазы происходит на глубине около 10^{-2} см .

Таким образом, если выполнено условие (18), интенсивность рассеяния на матричной фазе равна

$$I_M = I(\lambda_0) \lambda_0 \operatorname{ctg} \theta_0 \eta. \quad (19)$$

5. Если фазы, между которыми происходит фазовый переход, имеют одинаковые параметры решетки, для отношения интенсивностей рассеяния на "новой" и матричной фазах получаем:

$$k = \frac{I_{\Phi}}{I_M} = \frac{4a_x^2}{a_y^2 a_z^2} \frac{D_{0x}}{D_{1x}} \frac{|p|^2 \operatorname{tg} \theta_0}{\eta} N_x. \quad (20)$$

Для рассмотренного выше примера в случае образца толщиной $D_{0x} = 1 \text{ см}$ зависимость k от толщины доменов новой фазы показана на рис. 2. При этом учитывалось, что формула (20) справедлива лишь при достаточно малых значениях N_x , когда выражение $|q|^2 N_x^2 D_{0x} / D_{1x}$ меньше единицы. При больших значениях N_x , очевидно, величина k равна отношению $\Delta \lambda_{\Phi} / \Delta \lambda_M$.

Таким образом, измерение дифракции "белого" пучка нейтронов на "толстом" монокристалле представляет собой метод, чувствительность которого в определении относительной концентрации двух фаз в

$$2a_x D_{0x} |p|^2 \operatorname{tg} \theta_0 / (a_y^2 a_z^2 \eta)$$

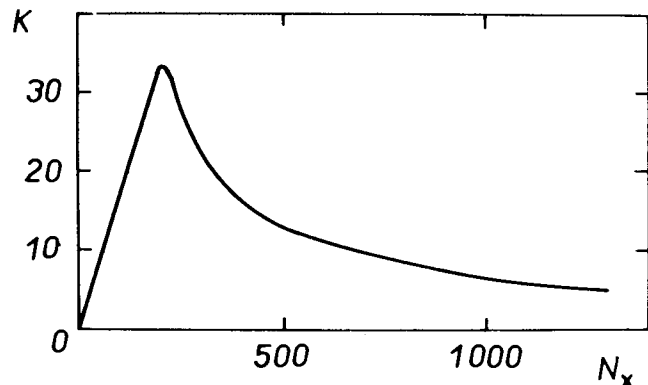


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности рассеяния нейтронов на доменах новой фазы в "толстом" монокристалле от размера доменов.

раз выше, чем при дифракции монохроматического пучка на порошковом образце или на монокристалле с малой экстинкцией. В рассмотренном выше примере это составляет более $3 \cdot 10^3$ раз.

Кроме того, как следует из (10) и (20), одновременное измерение интенсивности и энергетической ширины рассеянных нейтронов позволяет получать независимую информацию о размерах доменов двух фаз (при условии, конечно, достаточно малой толщины доменов одной из фаз). В большинстве реальных случаев для наблюдения образования и роста малых доменов новой фазы, по-видимому, необходимо воздействие на образец импульсов внешнего поля достаточно малой длительности. При этом, если необходимая величина поля не позволяет обеспечивать большую частоту повторений импульсов, предпочтительны измерения на импульсном циклическом реакторе по общеизвестному методу времени пролета нейтронов. В этом случае, в отличие от измерений в "белом" пучке стационарного реактора, диапазон длин волн нейтронов, пролетающих через образец одновременно, ограничен величиной

$$\Delta\lambda_0 = \frac{A\tau_0}{L_0} \quad (21)$$

($A = 3,96 \cdot 10^5$ Å.см/с, τ_0 — длительность вспышки тепловых нейтронов реактора, L_0 — расстояние между реактором и образцом). Это обстоятельство несколько уменьшает чувствительность метода при малой толщине доменов новой фазы. Например, при $\tau_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ с и $L_0 = 10^3$ см величины $\Delta\lambda$, определяемые выражениями (10) и (21), становятся равными при $N_x \approx 80$.

В заключение автор благодарит Г.Рэпке и А.А.Яковлева за полезные обсуждения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Mitsek, P. F. Gaidanskii, V. N. Pushkar. Phys. Stat. sol., 38, 69, 1970.
2. S. Siegel. Journ. Chem. Physics, 8, 860, 1940.
3. В.В.Нитц. Сообщение ОИЯИ, 3-5372, Дубна, 1970.
4. Р.В.Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., ИЛ, 1950.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 августа 1976 года.