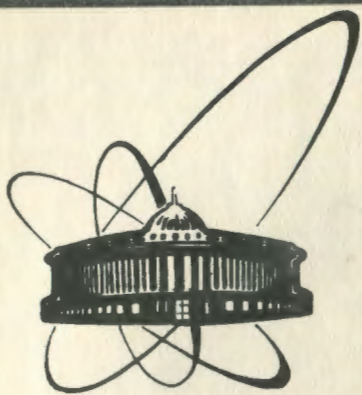


90-423

Международный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

P14-90-423

А.М.Балагуров, С.Б.Вахрушев, А.А.Набережнов,
Н.М.Окунева, Б.Н.Савенко, Д.Сангаа

МОДУЛЯЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ
В КРИСТАЛЛЕ $\text{Na}_{1/2}\text{V}_{1/2}\text{TiO}_3$

1990

В кристаллах с перовскитоподобной структурой часто встречаются фазовые переходы, связанные с поворотами кислородных октаэдров. Так как октаэдры представляют собой относительно жесткие образования, то смещения кислородных ионов в слоях, перпендикулярных оси вращения, оказываются сильно скоррелированными. В направлении оси вращения взаимодействие между атомами более слабое и ситуация существенно зависит от близости к температуре фазового перехода. При достаточно высоких температурах можно считать, что межслоевая корреляция отсутствует (паратилтинг по классификации^{/1/}) и при рассеянии на кристаллах нейтронов или рентгеновских лучей в обратном пространстве должен наблюдаться стержень диффузного рассеяния. При охлаждении кристалла и приближении к фазовому переходу корреляция между слоями усиливается, причем повороты соседних октаэдров могут быть параллельными (тилтинг) или антипараллельными (антитилтинг), в зависимости от знака константы межслоевого взаимодействия. При переходе из парафазы в фазу тилтинга или антитилтинга происходит превращение стержня в диффузном рассеянии в брэгговский пик в сверхструктурной позиции (в M точке зоны Бриллюэна в случае тилтинга и в R точке в случае антитилтинга). В перовскитоподобных кристаллах часто наблюдается сосуществование тилтинга и антитилтинга, однако повороты октаэдров происходят, как правило, вокруг различных осей решетки. Однако бывают и исключения, например, твердый раствор $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$ ^{/2/}, где при определенных концентрациях компонентов происходит переход из орторомбической фазы, в которой имеет место тилтинг октаэдров, в ромбоэдрическую, где наблюдается антитилтинг вокруг всех трех осей -x, y, z. Подобная ситуация реализуется и в кристалле $\text{Na}_{1/2}\text{V}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NVT), в котором осуществляется переход из тетрагональной фазы с тилтингом кислородных

октаэдров вокруг оси Z в ромбоэдрическую, в которой наблюдается только антитилтинг. Этот кристалл исследовался нами ранее методами упругого и неупругого рассеяния нейтронов, и было показано, что имеется широкая температурная область сосуществования тетрагональной и ромбоэдрической фаз, в которой происходит постепенное исчезновение M -сверхструктуры с одновременным возникновением сверхструктуры R -типа^{/3/}. Таким образом, налицо система с конкурирующими взаимодействиями. Известно, что подобные системы склонны к образованию стеклоподобных или модулированных фаз. В связи с этим нами были предприняты исследования диффузного рассеяния нейтронов, связанного с межслоевым упорядочением.

Исследования проводились на двух монокристаллах - кристалле неправильной формы с размерами порядка $5 \times 5 \times 5$ мм и на пластине $4 \times 4 \times 0,2$ мм. Монокристаллы выращивались по методу Чохральского; качество монокристаллов контролировалось путем измерения кривых качания на γ -дифрактометре^{/4/}. Для получения монокристаллического образца была вырезана пластина, нормаль к плоскости которой совпадала с осью Z . Пластина была предварительно монодоменизирована в тетрагональной фазе, путем приложения механических напряжений. Исследования объемного кристалла проводились на трехосном нейтронном спектрометре "Нейтрон-3"^{/5/}, в интервале температур 90 К-600 К, а пластины - на дифрактометре по времени пролета ДН-2 на импульсном реакторе ИБР-2^{/6/}.

Специфика законов погасания сверхструктурных отражений в перовскитоподобных кристаллах позволяет изучать особенности диффузного рассеяния на линии $R-M$ зоны Бриллюэна только в низкосимметричных плоскостях обратной решетки. Мы проводили измерения в плоскости $(1\bar{3}0)$. Исследовалась форма зависимости интенсивности диффузного рассеяния на линии, соединяющей точки $M(1,5, 0,5, 0)$ и $R(1,5, 0,5, 0,5)$ зоны Бриллюэна.

На рис. 1а, 2а, 3а приведены зависимости интенсивности рассеяния нейтронов в объемном полидоменированном кристалле NBT от волнового вектора при различных температурах, а на рис. 1б, 2б, 3б те же результаты повторены в укрупненном масштабе, чтобы можно было проследить за эволюцией диффузного рассеяния. Как уже отмечалось ранее, в тетрагональной фазе наблюдается только узкий брэгговский пик в узле M -типа. По

мере понижения температуры происходит ослабление этого пика и одновременно возникает пик в R-позиции (1,5 0,5 0,5). В определенном температурном интервале эти пики сосуществуют,

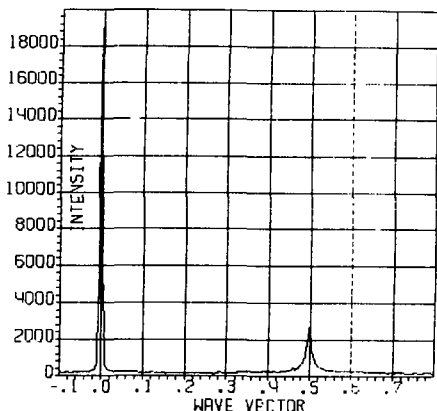


Рис. 1а. Диффузное рассеяние нейтронов в НВТ при 633 К на линии, соединяющей узлы (1.5 0.5 0) и (1.5 0.5 0.5). $\vec{Q}=(1.5, 1.5, x)$.

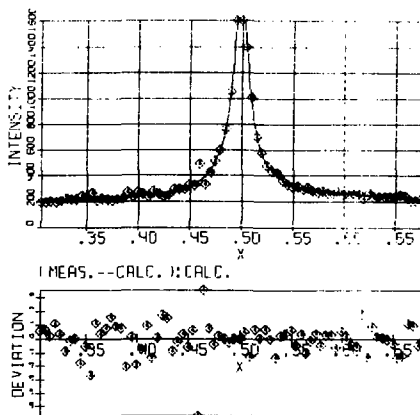


Рис. 1б. Участок кривой 1а вблизи узла (1.5 0.5 0.5). Точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией результаты аппроксимации, описанной в тексте эмпирической формулой. На вставке приведены разность экспериментальных и расчетных интенсивностей.

затем брэгговский пик в M-позиции исчезает и остается только R-пик. Мы не будем более подробно обсуждать эволюцию картины

брэгговского рассеяния, поскольку эти результаты уже были опубликованы ранее^{/3/}.

Рассмотрим теперь поведение диффузного рассеяния на линии, соединяющей R- и M-точки зоны Бриллюэна. В тетрагональной фазе ($T > 600$ K) наблюдается четко выраженный стержень

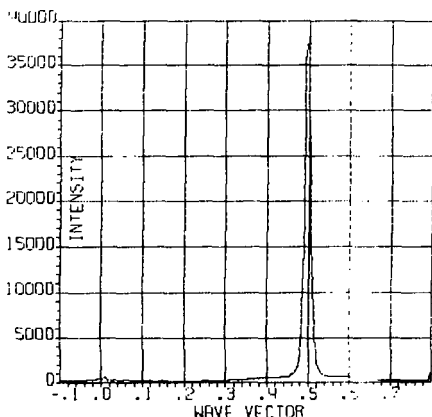


Рис. 2а. Диффузное рассеяние нейтронов в НВТ при 433 К на линии, соединяющей узлы $(1.5 \ 0.5 \ 0)$ и $(1.5 \ 0.5 \ 0.5)$. $\vec{Q} = (1.5, 1.5, x)$.

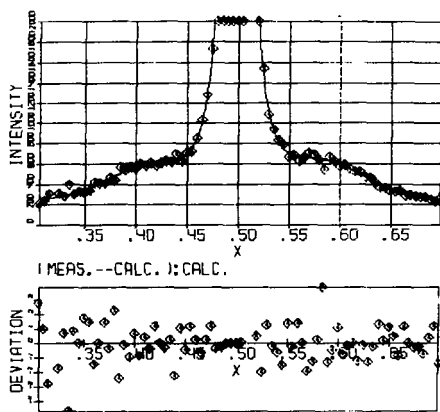


Рис. 2б. Участок кривой 2а вблизи узла $(1.5 \ 0.5 \ 0.5)$. Точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией — результаты аппроксимации, описанной в тексте эмпирической формулой. На вставке приведены разность экспериментальных и расчетных интенсивностей.

диффузного рассеяния со слабым широким максимумом в R-точке. При понижении температуры этот стержень начинает стягиваться в более узкий пик, интенсивность которого растет, а ширина уменьшается. При достижении 600 К формируется четкий

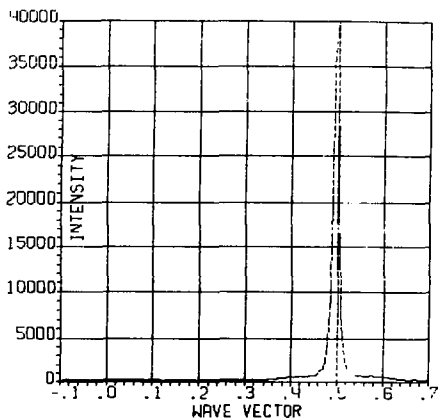


Рис. 3а. Диффузное рассеяние нейтронов в НВТ при 293 К на линии, соединяющей узлы (1.5 0.5 0) и (1.5 0.5 0.5). $-\vec{Q}=(1.5, 1.5, x)$.

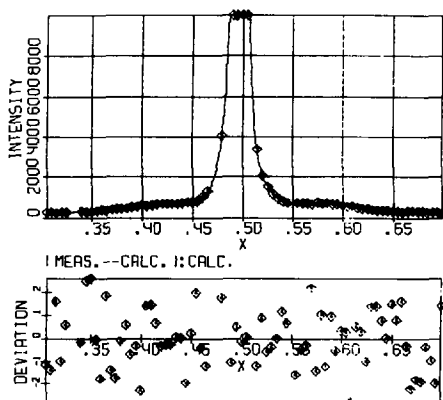


Рис. 3б. Участок кривой 3а вблизи узла (1.5 0.5 0.5). Точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией — результаты аппроксимации, описанной в тексте эмпирической формулой. На вставке приведены разность экспериментальных и расчетных интенсивностей.

брэгговский пик в R-позиции, однако диффузное рассеяние не исчезает, а изменяется его форма. Наряду с довольно узким пиком диффузного рассеяния с центром в точке R возникают два спутных пика, ширина которых превышает аппаратную.

Обработка полученных данных проводилась при помощи программы MINUIT^{8/}, адаптированной для использования на машине типа СМ-1420. Возможности программы, касающиеся отображения полученных результатов, были расширены путем включения пакета SMGRAFOR и предусматривали графический вывод результатов. При обработке данных, полученных в интервале температур от 77 К до 633 К, было установлено, что брэгговский пик описывается гауссовой линией с шириной, несколько превышающей аппаратное разрешение. Пики же диффузного рассеяния (как центральный, так и спутные)

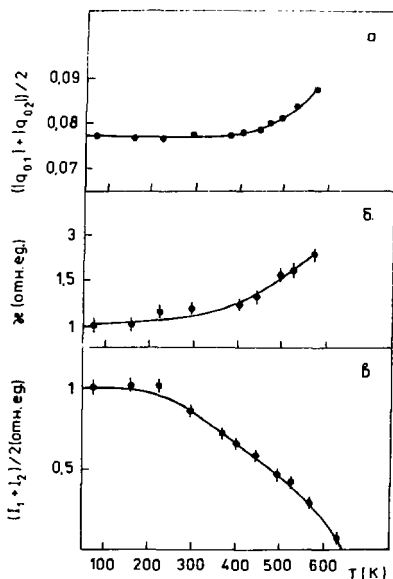


Рис. 4. Температурные зависимости: а) положений спутных пиков близи узла (1.5, 0.5, 0.5), б) ширины спутных пиков, в) интенсивностей спутных пиков.

хорошо описываются эмпирическим выражением вида $I(q) = A / ((q - q_0)^2 + \kappa^2)^\alpha$, где q - значение приведенного волнового вектора, отсчитанное от точки R , q_0 - положение спутных пиков относительно точки R (для центрального пика диффузного рассеяния $q_0 = 0$), параметр $\alpha > 1$.

Фон при обработке определялся по крыльям распределений и полагался постоянным и независимым от температуры, а ширины обоих спутных пиков одинаковыми. Критерий χ^2 (на степень свободы) для всех обработанных наборов данных находился в пределах от 1 до 1,6. При завершении работы программы рассчитывались интегральные интенсивности для центрального и спутных пиков. На рис. 4 приведены температурные зависимости параметров, описывающих картину рассеяния. Интенсивность спутных пиков монотонно растет с понижением температуры от 633 К до 77 К.

В интервале температур $400 < T < 600$ К (в двухфазной области^{/3/}) параметр q_0 слабо уменьшается с понижением температуры, а ниже 400 К становится практически постоянным. Величина κ , характеризующая ширину пиков, убывает с уменьшением температуры. Величина κ^2 оказалась слабо зависящей от температуры, а в области низких температур - практически постоянной. Объяснить такую форму и связать параметры A , κ и α с реальными физическими величинами мы в настоящее время не можем. В целом наблюдаемая картина свидетельствует в пользу того, что в NBT возникает модуляция кристаллической решетки в направлении оси Z тетрагональной фазы. Эта модуляция связана, по-видимому, с образованием своего рода доменов антитилтинговой фазы. Доменными стенками при этом могут служить области тилтинговой фазы. Образование подобной структуры при фазовых переходах в системах с конкурирующими взаимодействиями было предсказано в работе^{/7/}. Величина q_0 при этом прямо связана с характерным размером возникающих доменов, который оказывается при этом порядка 50 Å. Мы пока не можем объяснить факт отсутствия спутных высших порядков, возможно, это отсутствие обусловлено размытием доменных границ. В то же время температурные зависимости параметров рассеяния позволяют утверждать, что модуляция кристаллической решетки сохраняется до температуры жидкого азота, и размеры доменов оказываются независимыми от температуры.

Чтобы убедиться в том, что указанная модуляция кристаллической решетки действительно связана с конкуренцией тилтинга и антитилтинга и происходит только в направлении оси Z тетрагональной фазы, нами были проведены дополнительные измерения на образце, предварительно монодоменизированном в тетрагональной фазе.

Дифрактометр по времени пролета ДН-2, на котором проводились измерения, имеет однокоординатную позиционно-чувствительную детекторную систему, что позволяет вести параллельную регистрацию дифракционных данных в двумерном секторе обратного пространства.

Размеры сектора определяются интервалом углов рассеяния и рабочим диапазоном длин волн, и при среднем угле $2\theta_0 = 120^\circ$ составляли $|\Delta\theta| \leq 6^\circ$, $0.02 \leq \tau \leq 0.1 \text{ нм}^{-1}$, $\tau = 2\sin\theta/\lambda$ - модуль вектора обратной решетки. Разрешающая способность дифрактометра по $\Delta\tau/\tau$ составляет около 1% при $\lambda = 0.2 \text{ нм}$, развертка спектра по длине волны и углу рассеяния в наших экспериментах велась с шагом 0.001 нм и 25 угл. мин. соответственно. Для лучшего понимания результатов исследования монодоменированного образца рассмотрим более подробно вопрос об условиях наблюдения диффузного рассеяния, связанного с поворотами октаэдров. Как уже отмечалось выше, в высокотемпературной (паратилтинговой) фазе существуют 3 стержня диффузного рассеяния:

z-стержень $(h+1/2, k+1/2, L) \neq k$

y-стержень $(h+1/2, K, l+1/2) \neq l$

x-стержень $(H, k+1/2, l+1/2) \neq l$,

здесь h, k, l - целочисленные индексы Миллера, а H, K, L - произвольные действительные числа.

Распределение интенсивностей внутри x, y и z -стержней обусловлено межслоевой корреляцией поворотов октаэдров, соответственно в x, y и z направлениях. При фазовых превращениях диффузные стержни стягиваются в точку и возникают новые "сверхструктурные" узлы обратной решетки. В случае тилтинга это узлы M - типа $-(h+1/2, k+1/2, l)$, погасающие при $h=k$, в случае антитилтинга - узлы R - типа $(h+1/2, k+1/2, l+1/2)$, погасающие при $h=k=l$.

Следует отметить, что, хотя как тилтинговый, так и

антитилтинговые параметры порядка являются трехкомпонентными, эта многокомпонентность обусловлена различными причинами. В случае тилтинга причиной является то, что, хотя неприводимое представление M_3 , описывающее симметрию параметра порядка, является одномерным, соответствующая звезда волнового вектора — трехлучевая. В случае же антитилтинга релевантное представление R_{25} — трехмерно, а звезда волнового вектора однолучевая. Это приводит к принципиальному различию условий, при которых наблюдаются компоненты параметров порядка, соответствующих межслоевой корреляции в различных направлениях. В случае тилтинга вблизи одного сверхструктурного узла обратной решетки наблюдается только одна компонента параметра, в то время как вблизи сверхструктурных узлов R-типа в общем случае наблюдаются все три компоненты. Однако в частных случаях ($h=k$), ($k=1$) или ($l=h$) наблюдаются только две компоненты параметра порядка. В конкретном случае проведения измерения в плоскости обратной решетки типа $(\bar{1}30)$ условия наблюдения различных компонент параметров порядка имеют следующий вид:

$(1, 5, 0, 5, 0) - M_z$; $(1, 5, 0, 0, 5) - M_y$; $(0, 1, 5, 0, 5) - M_x$;

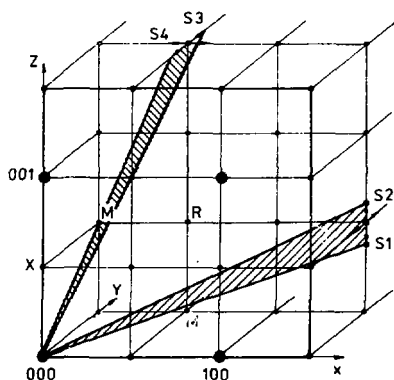


Рис. 5. Схема эксперимента на монодоменизированном образце. Сектора сканирования обратного пространства показаны стрелками. В направлении S1 наблюдаются спутничные пики. В направлениях S2, S3, S4 спутничные пики не должны наблюдаться.

$(1.5, 0.5, 0.5) -R_y + R_z$; $(0.5, 1.5, 0.5) -R_x + R_z$; $(0.5, 0.5, 1.5) -R_x + R_y$, где M_x, M_y, M_z и $-R_x, R_y, R_z$ - компоненты тилтингового и антитилтингового параметров порядка, соответствующие межслоевой корреляции в x, y и z -направлениях.

В полидоменном образце эти узлы неразличимы, однако в образце, монодоменизированном в тетрагональной фазе, направление z и узел $(0.5, 0.5, 1.5)$ становятся выделенными, что позволяет раздельно исследовать корреляцию в z -направлении и в направлениях x и y . Для исследования указанной корреляции мы проводили следующие измерения -рис. 5 :

- вблизи узла $(1.5, 0.5, 0.5)$ сканировались сектора обратного пространства, содержащие направления: z -сканирование S1 и y - сканирование S2

- вблизи узла $(0.5, 0.5, 1.5)$ - сектора, содержащие направление y - S3 и x - S4. При этом из всего вышесказанного ясно, что межслоевая корреляция в z -направлении должна проявляться только в случае S1.

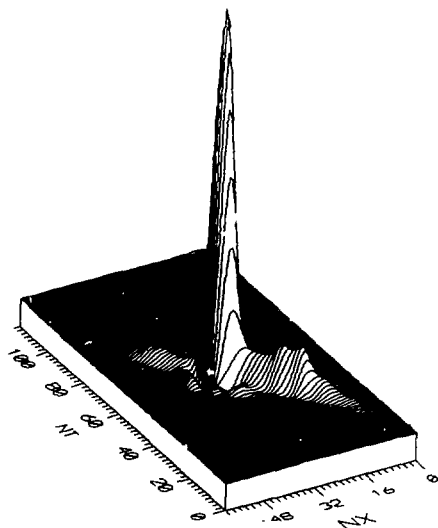


Рис. 5а. Двумерное распределение интенсивности рассеяния нейтронов в NVT вблизи узла $(1.5, 0.5, 0.5)$ при сканировании S1. NT-номер временного канала, NX- номер канала детектора.

На рис. 6а и 7а приведены экспериментальные двумерные спектры для случая сканирования типа S1 и S2 (результаты для

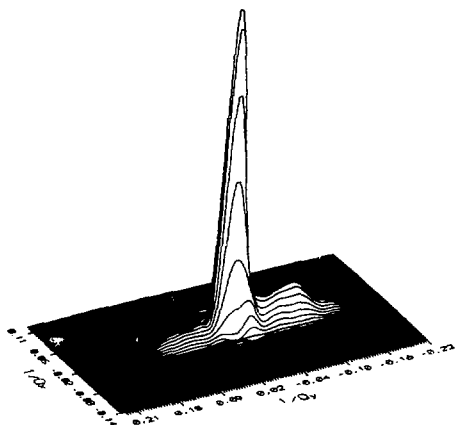


Рис. 6б. То же, что 6а, но в обратном пространстве. Ось Q_x параллельна направлению $[310]$, ось Q_y $-[001]$.

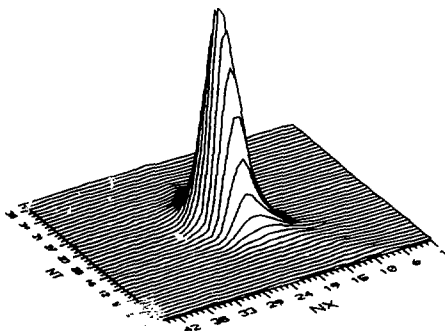


Рис. 7а. Двумерное распределение интенсивности рассеяния нейтронов в NVT вблизи узла $(1.5 \ 0.5 \ 0.5)$ при сканировании S2. NT-номер временного канала, NX- номер канала детектора.

сканирований S3 и S4 полностью аналогичны S2). По осям x , y и z отложены номер временного канала, определяющий длину волны нейтронов и, соответственно, модуль вектора обратной решетки, угловой канал и интенсивность рассеяния. Те же данные, переведенные в координаты обратной решетки кристалла, показаны на рис. 66 и 76. Оси координат параллельны направлениям типа $[310]$ и $[001]$. Как и следовало ожидать, при сканировании S1, когда направление z лежит в плоскости рассеяния, наблюдаются четко выраженные спутанные пики, указывающие на наличие модуляции решетки вдоль оси z . При измерениях типа S2, S3, S4, когда z -направление не попадает

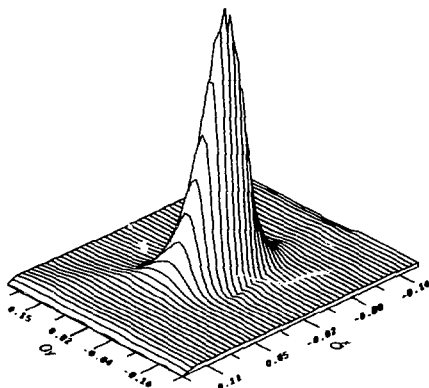


Рис. 76. То же, что 7А, но в обратном пространстве. Ось Q_x параллельна направлению $[301]$, ось Q_y $-[010]$.

в плоскость рассеяния, спутанные отсутствуют. Полученные результаты подтверждают, что модуляция кристаллической решетки возникает только вдоль выделенной оси тетрагональной фазы, и позволяют сделать вывод о том, что ее возникновение действительно связано с конкуренцией тилтингового и антитилтингового параметров порядка. Таким образом, из наших данных следует, что низкотемпературная фаза не является истинно ромбоэдрической, а ось z тетрагональной фазы остается выделенной.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. Kassan-Ogly, V. E. Naish. Acta Cryst. B42, 1986, p. 325.
2. Darlington C. N. W. Phys. Stat. Sol. (b) 1976, v. 76, p. 231.
3. С. Б. Вахрушев и др. Кристаллография 1989, т. 34, с. 154.
4. А. И. Курбаков и др. Препринт ЛИЯФ-1307, Л., 1987, 60 с.
5. С. Б. Вахрушев и др. Препринт ФТИ-586, 1978, 29 с.
6. А. М. Балагуров и др. Препринт ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
7. V. Heine. The microscopic understanding of modulated ¹² c-structures and polytypes in: Springer Proceedings in Physics 27, 1988, p. 2.
8. F. James, M. Roos. Comp. Phys. Com., 1976, v. 10, N. 2, p. 343.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 июня 1990 года.