

УДК 669.292.776

О МЕХАНИЗМЕ СТИМУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ОХЛАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В КРИСТАЛЛАХ ПРУСТИТА

Н. С. Афоникова, Н. А. Дорохова, А. С. Ефремов, И. М. Шмытько

Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей изучались предпереходные явления, предшествующие фазовому переходу в несоизмеримую фазу в кристаллах Ag_3AsS_3 . Показано, что образование несоизмеримой фазы идет через образование зародышей фазы с голновым вектором модуляции, близким к вектору соизмеримой фазы. Обнаружено, что в области существования несоизмеримости сверхструктурные рефлексы состоят из двух пиков — широкого и узкого. Слабая температурная зависимость широких рефлексов в области несоизмеримости и их исчезновение в соизмеримой фазе дают основание предположить, что такие рефлексы обусловлены рассеянием от фазонов. Показано, что непрерывное охлаждение стимулирует интенсивное дефектообразование в решетке задолго до равновесных фазовых переходов. Предполагается, что эти дефекты ответственны за инициирующее действие охлаждения на структурные перестройки.

Нами было обнаружено необычное явление, заключающееся в том, что быстрое охлаждение не только не затормаживает структурные перестройки в кристаллах прустита (Ag_3AsS_3), но даже, наоборот, инициирует их [1]. В эксперименте это проявлялось в повышении температур фазовых переходов на десятки градусов от равновесных при относительно медленных скоростях охлаждения кристаллов (~ 7 град/мин). Вопрос о механизме стимулирующего действия охлаждения на структурные перестройки оставался открытым.

В настоящей работе представлены результаты исследования предпереходных явлений, предшествующих фазовым переходам в прустите, и выяснена роль процесса охлаждения в образовании дефектов кристаллической структуры, позволяющая сделать определенные заключения о механизме инициирующего действия охлаждения.

1. Методика и техника эксперимента

При комнатной температуре структура Ag_3AsS_3 была изучена Харкером [2] и Энгелем и Новацки [3]. Прустит имеет пространственную группу симметрии $R\bar{3}c$ с параметрами решетки в гексагональной установке $a=10.82 \text{ \AA}$, $c=8.69 \text{ \AA}$. При температуре 60 К он испытывает переход в несоизмеримую модулированную фазу, которая при ~ 50 К становится соизмеримой [4-6]. Фазовый переход при 60 К является переходом 2-го рода, а при 50 К — переходом 1-го рода. Модулированные фазы характеризуются появлением на дифракционных картинах набора в общем случае шести сателлитных рефлексов вокруг каждого из брэгговских пиков, известных при температурах выше 60 К. Сателлиты расположены в следующих кристаллографических позициях:

$$(hkl) \pm 1/3 (1\bar{1}.0), \pm 1/3 (01.1), \pm (\bar{1}0.1)$$

и лежат в плоскостях, параллельных зеркальным плоскостям точечной группы $3m$.

Таблица 1

Характеристики спектральных составляющих двумерного спектра, полученного при $T = 58 \text{ K}$

	Интегральная интенсивность	Центр тяжести, град		Полуширина, град	
		φ	2θ	по φ	по 2θ
$(\bar{6}0.6)$	3853	20.741 ± 0.000	30.08 ± 0.00	0.20 ± 0.09	0.25 ± 0.09
$(\bar{6}\frac{1}{3}\frac{1}{3} \cdot 5\frac{2}{3})$	58.6	18.24 ± 0.01	29.69 ± 0.01	0.20 ± 0.02	0.25 ± 0.02
$(\bar{6}\frac{1}{3} \cdot 5\frac{2}{3})$					

При 28—30 K прустит испытывает фазовый переход 1-го рода в моноклинную решетку с пространственной группой Cs и характеризуется исчезновением всех спутных рефлексов.

Исследуемый образец представлял собой тонкий, прозрачный для AgK_{α} -лучи, без видимых дефектов естественный скол размерами $1 \times 1 \times 0.02 \text{ мм}$. Поверхность скола совпадала с плоскостью (10.1). Образец помещался

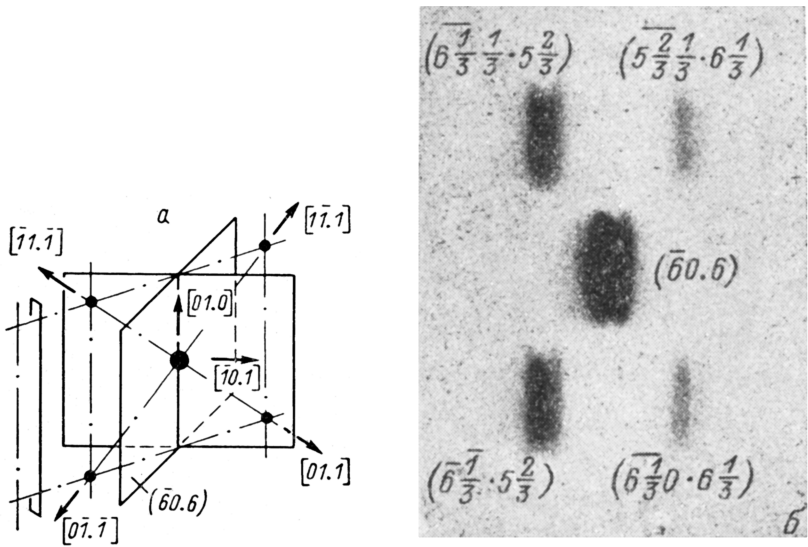


Рис. 1. Схема расположения центрального $(\bar{6}0.6)$ и спутных узлов в обратной решетке (а) и рентгенограмма качания соответствующего участка обратной решетки (б).

в шахту криостата в специальном держателе, пронцаемом для паров хладагента и прозрачном для используемого рентгеновского излучения. Благодаря пронцаемости окон держателя для паров хладагента температура на поверхности образца фактически равнялась температуре паров хладагента. Последнее обстоятельство было важным для проведения экспериментов по влиянию охлаждения на структурные перестройки.

Криостат помещался на рентгеновский дифрактометр ДРОН-2, модифицированный для автоматизированного съема двумерных спектров диффузного рассеяния. В работе использовалось монохроматизированное входным монохроматором излучение AgK_{α_1} -лучи. Монохроматизация осуществлялась с помощью монокристалла LiF , имеющего кривую качания субструктурных фрагментов в интервале $\sim 3 \div 5$ угловых минут. Интенсивность нулевого монохроматизированного пучка, падающего на исследуемый кристалл, составляла $\sim 3 \div 5 \cdot 10^6$ имп./с. В табл. 1 представ-

лены характерные значения интегральных интенсивностей центрального и сателлитного отражений, полученные в эксперименте при времени регистрации в каждой точке, равном 2 с, и отображающие рассеивающую способность исследуемого кристалла.

Для анализа предпереходных явлений была выбрана плоскость обратной решетки ($\bar{1}0.1$), перпендикулярная зеркальной плоскости точечной группы $3m$. В качестве основного узла был выбран узел ($\bar{6}0.6$). Индексы соответствующих сателлитных узлов имеют для него следующие значения:

$(\bar{6}\frac{1}{3}\frac{1}{3}\cdot 5\frac{2}{3})$, $(\bar{6}\frac{1}{3}\cdot 5\frac{2}{3})$, $(5\frac{2}{3}\frac{1}{3}\cdot 6\frac{1}{3})$, $(6\frac{1}{3}0\cdot 6\frac{1}{3})$. Интенсивности оставшихся двух сателлитных рефлексов $(5\frac{2}{3}0\cdot 5\frac{2}{3})$ и $(\bar{6}\frac{1}{3}\cdot 5\frac{2}{3})$ имеют нулевые значения в силу симметрии решетки.

При исследовании кристалл вращался вокруг направления $[01.0]$. Схема расположения векторов обратной решетки основного и сателлитного узлов и оси вращения изображена на рис. 1, а. Участок рентгенограммы качания, соответствующий выбранному узлу и оси вращения, показан на рис. 1, б. Угловые положения и абсолютные расстояния векторов обратной решетки всех рефлексов окружения ($\bar{6}0.6$) приведены в табл. 2. Видно, что сателлитные узлы симметричны относительно вектора обратной решетки [$\bar{6}0.6$] и зеркальной плоскости кристалла, лежащей на векторах $[10.0]$ и $[00.1]$. Симметрия сателлитных узлов относительно плоскости сканирования и вектора обратной решетки была учтена при выборе схемы эксперимента. В анализ рассеянной интенсивности одновременно входили два симметричных относительно зеркальной плоскости рефлекса. Для этой цели регистрацию излучения производили с помощью узкой вертикальной щели, помещенной перед детектором излучения (рис. 1, а). Учитывая

попарную симметрию сателлитных рефлексов $(\bar{6}\frac{1}{3}\frac{1}{3}\cdot 5\frac{2}{3})$ $(\bar{6}\frac{1}{3}\cdot 5\frac{2}{3})$ и $(5\frac{2}{3}\frac{1}{3}\cdot 6\frac{1}{3})$, $(6\frac{1}{3}0\cdot 6\frac{1}{3})$ относительно узла ($\bar{6}0.6$), для исследования предпереходных процессов была выбрана область обратного пространства, включающая только основной и одну пару сателлитных рефлексов, а именно $(\bar{6}\frac{1}{3}\frac{1}{3}\cdot 5\frac{2}{3})$, $(\bar{6}\frac{1}{3}\cdot 5\frac{2}{3})$.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Двумерные сечения области обратного пространства, включающей основной ($\bar{6}0.6$) и сателлитные $(\bar{6}\frac{1}{3}\frac{1}{3}\cdot 5\frac{2}{3})$ и $(\bar{6}\frac{1}{3}\cdot 5\frac{2}{3})$ рефлексы, были зарегистрированы для набора температур выше и ниже температуры перехода решетки в несоизмеримую модуляцию. Карты изоуровней этой области представлены на рис. 2. Изоуровни построены в соотношении 1/2 интенсивности от предыдущей. Первый изоуровень отвечает половине пиковой интенсивности центрального отражения ($\bar{6}0.6$). Горизонтальная координата соответствует угловому положению образца на оси гонио-

Таблица 2

Экспериментальные значения положений центрального ($\bar{6}0.6$) и соответствующих сателлитных рефлексов в несоизмеримой фазе при $T = 50$ К (рис. 1)

hkl	$d_{hkl}, \text{ \AA}$	$\varphi_{hkl} - (\bar{6}0.6), \text{ град}$
($\bar{6}0.6$)	1.062	0
$(\bar{6}\frac{1}{3}\frac{1}{3}\cdot 5\frac{2}{3})$	1.079	$+2.37 \pm 0.01$
$(\bar{6}\frac{1}{3}\cdot 5\frac{2}{3})$		
$(5\frac{2}{3}\frac{1}{3}\cdot 6\frac{1}{3})$	1.043	-3.39 ± 0.01
$(6\frac{1}{3}0\cdot 6\frac{1}{3})$		

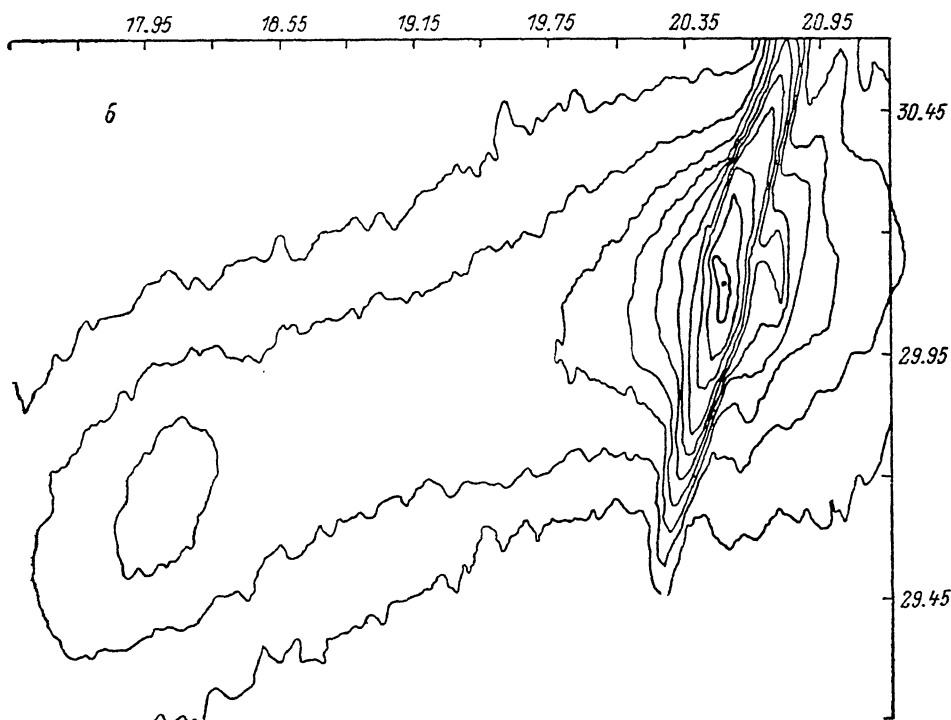
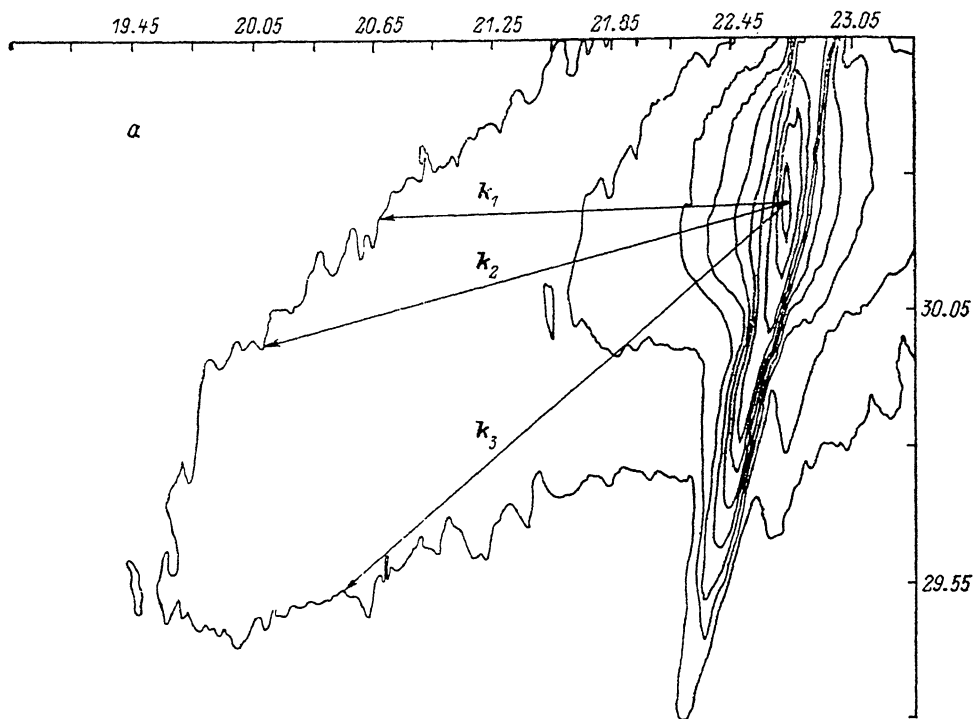


Рис. 2. Карты изодиффузных уровней участка обратного пространства, включающего основной ($\bar{60.6}$) и спутные $\left(\bar{6\frac{1}{3}} \frac{1}{3} \cdot 5 \frac{2}{3}\right)$, $\left(\bar{6\frac{1}{3}} \cdot 5 \frac{2}{3}\right)$ рефлексы для $T=72$ (а), 61 (б), 53.7 (в) и 48.3 К (г).

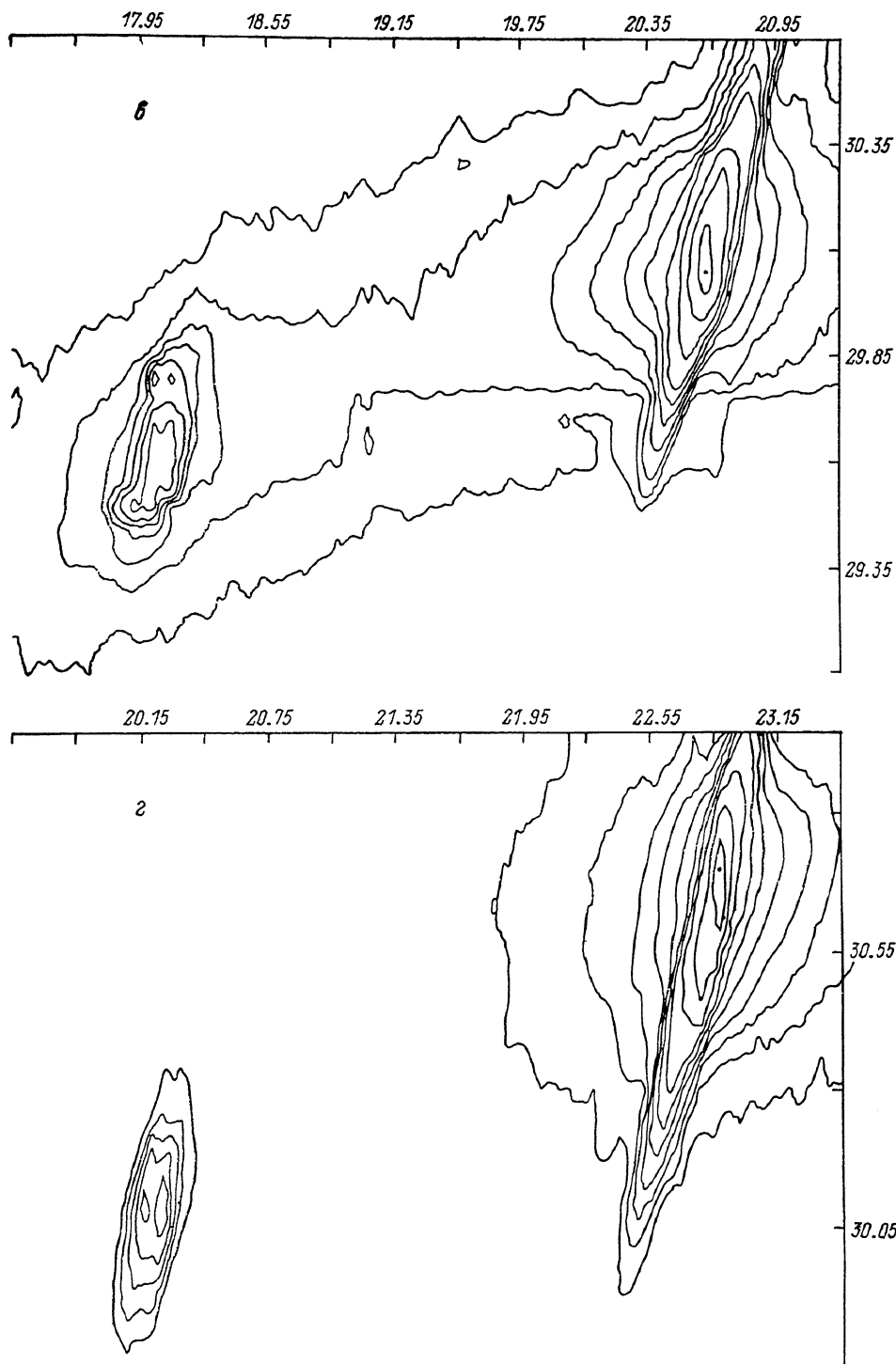


Рис. 2 (продолжение)

метра.¹ Вертикальная ось отвечает угловым положениям детектора 2θ. Значения этого угла 2θ связаны с абсолютной длиной вектора обратной решетки соотношением $d^* = 2 \sin \theta / \lambda$.

Проанализируем представленные результаты исходя из физической природы диффузного рассеяния, а именно пропорциональности интенсивности диффузного рассеяния фурье-преобразованию межъядерной корреляционной функции $\langle \sigma_i \sigma_{i'} \rangle$, где $\sigma_i, \sigma_{i'}$ — переменные Изинга в представлении электронного заряда в l -й ячейке в виде $\rho_i = \langle \rho(x) \rangle + \sigma_i \Delta \rho(x)$ [7]. Корреляции атомных смещений в направлениях будущих спутательных рефлексов появляются задолго до фазового перехода (рис. 2, а). Большие размеры изодиффузных уровней указывают, с одной стороны, на малые размеры корреляционных областей в прямом пространстве, а с другой — на широкий набор длин и направлений векторов модуляции внутри этих областей (см., например, выделенные на рис. 2, а три вектора модуляции внутри одной изодиффузной зоны). По мере приближения к переходу размеры корреляционных областей в прямом пространстве растут, что приводит к сужению изодиффузных зон в направлении будущего спутательного рефлекса. Прообраз спутательных рефлексов появляется за несколько градусов до температуры перехода в несоизмеримую фазу (рис. 2, б). Полуширины этих рефлексов в несколько раз превышают полуширину рефлекса несоизмеримой фазы, а центры тяжести близки к значениям центров тяжести спутательных рефлексов несоизмеримой модуляции. Неожиданным, на наш взгляд, представляется результат при переходе в несоизмеримую фазу — наряду с узким сверхструктурным пиком во всем температурном интервале существования несоизмеримой фазы сохраняются изодиффузные зоны, соответствующие большему разбросу длин и направлений векторов модуляции (рис. 2, в). Эти изодиффузные зоны полностью исчезают при переходе кристалла в соизмеримую фазу (рис. 2, г). Математическая обработка двумерных спектров (рис. 2, в) показывает, что сверхструктурный пик является наложением двух пиков: интенсивного узкого пика, полуширина которого совпадает с полушириной основного центрального пика (60.6), и широкого диффузного, интегральная интенсивность которого значительно (в 10—30 раз) меньше интенсивности сверхструктурного пика и которая в отличие от последнего фактически не меняется во всем интервале существования несоизмеримой фазы.

Возникает вопрос о физической природе диффузного пика в несоизмеримой фазе. Можно было бы предположить, что диффузный пик обусловлен рассеянием на флуктуациях фазы ψ и амплитуды u волны модуляции структуры $G = ue^{i\psi}$. В этом случае, как следует из работ [8—10], длинноволновые флуктуации фазы имеют вид [10]

$$\langle |\psi_q|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V} \frac{1}{u_0^2 \gamma_{ij} q_i q_j}.$$

С учетом теории рассеяния рентгеновских лучей на флуктуациях фазы [11—13] интенсивность диффузного пика может быть представлена

$$I(Q) = N^2 n^2 |f_n|^2 \langle |\psi_q|^2 \rangle, \quad f_n = \sum_{s=1}^n f_s \exp i(QR_s) J_n(Qu_s) \exp in\psi_s \quad [11].$$

Полагая $u_s = u_0 e_s$, где $|e_s| = 1$, для малых значений u_0 имеем

$$f_n = (u_0/2) \sum_{s=1}^n f_s \exp i(QR_s) (Qe_s) \exp in\psi_s,$$

¹ Отображенное на двумерных спектрах изменение углового положения образца не приводит к изменению относительного положения рефлексов в обратном пространстве и вызвано угловым смещением кристалла в процессе заливки хладагентом. Для более наглядного представления спектров на рис. 2 пропущены уровни 1/4, 1/16, 1/64.

Таблица 3

Характеристики диффузных спектров рассеяния в области образования несоизмеримой фазы

Т, К	Интегральная интенсивность	Центр тяжести $\frac{k}{d^*}$	Полуширина $\frac{\Delta k}{k}$	Т, К	Интегральная интенсивность	Центр тяжести $\frac{k}{d^*}$	Полуширина $\frac{\Delta k}{k}$
77	8.25	0.283	0.356	66	43.62	0.309	0.263
75	12.26	0.280	0.317	64	58.76	0.311	0.233
73	17.01	0.295	0.271	62	83.58	0.315	0.198
70	18.83	0.303	0.238	61	231.00	0.320	0.105
68	20.71	0.310	0.198	59	600.02	0.320	0.051

и, следовательно, для экспериментального случая $n=1$ интенсивность диффузного пика, обусловленного флуктуациями фазы, будет иметь линейную температурную зависимость

$$I(Q) \approx \frac{N}{4v} \frac{k_B T}{\gamma_{ij} q_i q_j} \left| \sum_{s=1}^v f_s \exp i(QR_s) (Qe_s) \exp i\psi_s \right|^2.$$

В малом температурном интервале существования несоизмеримой фазы (50—60 К) такая зависимость фактически не должна приводить к за-

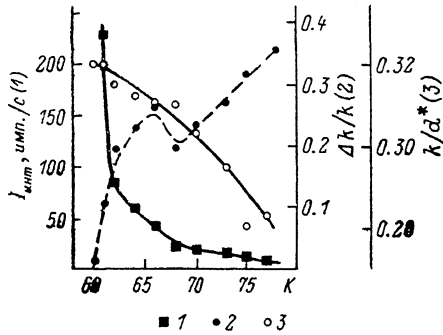


Рис. 3. Температурные зависимости характеристик разностных спектров: интегральная интенсивность (1), полуширина (2), положение центра тяжести (3) (в ед. длины вектора обратной решетки).

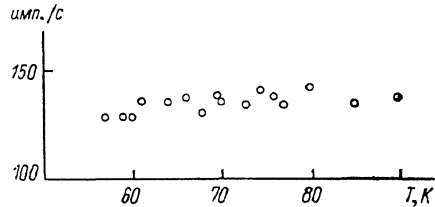


Рис. 4. Температурная зависимость равновесного диффузного рассеяния в точке обратного пространства, расположенной посередине между основным и сателлитным пиками.

метному изменению интегральной интенсивности диффузного рассеяния, что и наблюдается в эксперименте.

Возможно также, что широкий диффузный пик под сателлитным рефлексом обусловлен другими нарушениями структуры. Для однозначного ответа на вопрос о природе этого пика требуются дополнительные исследования.

Представленные результаты не допускают однозначного выбора модели, ответственной за дополнительный диффузный пик в несоизмеримой фазе. Работа в этом направлении продолжается.

Наличие замкнутых изоуровней, соединяющих основной и сателлитный рефлекс, в несоизмеримой фазе и при более высоких температурах может быть обусловлено значительной интенсивностью крыльев спектральной линии падающего излучения и слабыми интенсивностями диффузного рассеяния. Это обстоятельство не позволяет сделать корректных выводов о динамике предпереходных явлений по внешнему виду двумерных спектров (рис. 2). Для выяснения динамики предпереходных явлений мы воспользовались следующей процедурой: экспериментально получили одномерные сечения, проходящие через центры тяжести основного

и сателлитного рефлексов представленных на рис. 2 спектров. Далее, считая, что при высоких температурах корреляционные области в кристалле фактически отсутствуют, вычли из всех низкотемпературных сечений высокотемпературный спектр, снятый при 90 К. Результаты обработки резонансных спектров, основанные на предположении, что они описываются распределением Гаусса (табл. 3, рис. 3), показывают, что корреляционным областям, возникающим в кристалле задолго до образований несоизмеримой фазы, соответствуют векторы модуляции, близкие по значению к вектору соизмеримой фазы. Длина векторов модуляции корреляционных областей линейно увеличивается по температуре, приближаясь к значению $1/3d^*$. Зависимости интегральной интенсивности и полуширины рефлекса, выраженной в единицах длины вектора обратной решетки, имеют особенности, заключающиеся в разбиении темпера-

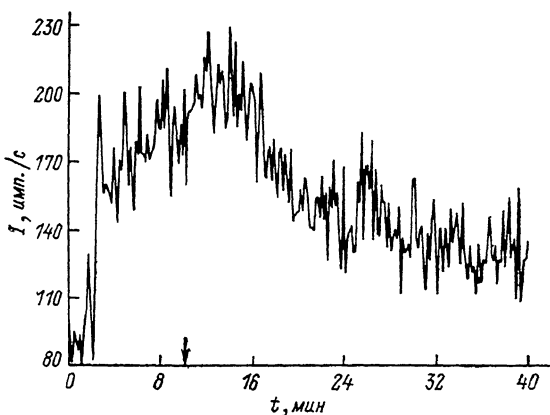


Рис. 5. Изменение интенсивности диффузного рассеяния, вызванное охлаждением кристалла со скоростью $v \approx 5$ град/мин.

турной зависимости на две области: линейную в интервале 77—67 К и нелинейную — ниже 67 К. Возможно, что указанные области обусловлены изменением взаимодействия между структурными единицами при увеличении числа и размера корреляционных областей при приближении к температуре перехода и отображают температурную зависимость восприимчивости кристалла $\chi(q)$ в соотношении $\langle \sigma(-q) \sigma(q) \rangle = kT \chi(q)$ [7].

Представленные выше результаты по динамике предпереходных процессов позволяют выбрать область обратного пространства, чувствительную к образованию отдельных дефектов решетки, не связанных с равновесными корреляционными областями, предшествующими фазовому переходу. На рис. 4 представлена температурная зависимость интенсивности диффузного рассеяния в точке обратного пространства, расположенной между центральным и сателлитным пиками. Видно, что в этой области не только не наблюдается рост диффузного рассеяния при приближении к температуре перехода, а даже, наоборот, происходит падение этой интенсивности с температурой. Такая зависимость свойственна тепловому диффузному рассеянию. Именно эта область обратного пространства была выбрана для выяснения роли охлаждения на дефектообразование в кристалле. В основе такого выбора лежало предположение, что если дефекты решетки не образуют корреляционных областей, то фурье-преобразование от таких нарушений будет иметь очень широкое распределение в обратном пространстве и это будет отображаться и в точках, не затронутых равновесными корреляционными образованиями.

Роль охлаждения на генерацию дефектов решетки исследовалась следующим образом. Детектор устанавливался в положение между структурным (60.6) и сателлитным рефлексами. Кристалл нагревался до температуры 120 К и выдерживался при этой температуре длительное время для установления структурного равновесия. После выдержки открывалась

шахта криостата и проходящие через образец пары хладоагента охлаждали исследуемый образец со скоростью, определяемой скоростью выхода паров хладоагента. Одновременно с началом охлаждения включалась регистрация диффузного отражения, фиксируемого через равные промежутки времени. Температура образца в процессе охлаждения регистрировалась с помощью термопары, измерительный конец которой помещался непосредственно у исследуемого образца. Диаметр измерительного спая термопары составлял величину (~ 1 мм), большую размера кристалла, и это позволяло быть уверенным в том, что температура образца не меньше измеряемой. При достижении температуры 69.5 К шахта автоматически перекрывалась, и далее эта температура поддерживалась постоянной с помощью системы термостабилизации с точностью ± 0.2 К.

На рис. 5 приведен пример зависимости интенсивности диффузного рассеяния в указанной выше точке обратного пространства от времени начала охлаждения. Стрелкой отмечено время начала термостабилизации, соответствующее установлению температуры образца, равной 69.5 К. Отсюда определялась скорость охлаждения, равная $v \approx 5$ град/мин.

Представленный результат однозначно показывает: 1) охлаждение инициирует образование значительного количества дефектов решетки, что выражается в росте диффузного рассеяния по отношению к равновесному; 2) дефекты структуры, инициируемые охлаждением, появляются задолго до равновесных фазовых переходов; 3) затянутость процесса «рассасывания» дефектов в процессе термостабилизации указывает на диффузионный механизм обратного процесса упорядочения.²

Полученный результат позволяет сделать предположение о механизме стимулирующего действия охлаждения на структурные перестройки в прустите. Он заключен в следующем. Процесс охлаждения приводит к образованию значительного количества дефектов решетки. Эти дефекты, с одной стороны, меняют термодинамические условия образования фазы, а с другой — могут явиться центрами зародышеобразования. Поскольку «критическая» концентрация дефектов при охлаждении появляется задолго до температур равновесных фазовых переходов, образование новых фаз также начинается при более высоких температурах. В такой интерпретации остается открытым вопрос о механизме стимулирующего действия охлаждения на образование дефектов решетки. Решению этого вопроса будут посвящены дальнейшие исследования авторов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Афоникова Н. С., Хасанов С. С., Шмытько И. М. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 6. С. 256.—258.
- [2] Harker D. // J. Chem. Phys. 1936. V. 4. P. 381—390.
- [3] Engel P., Nowacki W. // News Jahrb. Mineral. Monatsch. 1966. V. 6. P. 181—184.
- [4] Абдикамалов Б. А., Иванов В. И., Шехтман В. Ш., Шмытько И. М. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 4. С. 1711—1714.
- [5] Хасанов С. С., Шехтман В. Ш., Шмытько И. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 935—938.
- [6] Ryan T. W., Giband A., Nelmes R. J. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1985. V. 18. N 27. P. 5279—5287.
- [7] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981. 736 с.
- [8] Bruce A. P., Cowley R. A. // J. Phys. C. 1978. V. 11. N 17. P. 3609—3630.
- [9] Cowley R. A. // Adv. Phys. 1980. V. 29. N 1. P. 1—110.
- [10] Головкин В. А., Леванюк А. П. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. № 6. С. 2296—2313.

² Сравнение температуры начала дефектообразования при скорости охлаждения $v \approx 5$ град/мин с начальной температурой образования несоизмеримой фазы при охлаждении со скоростью $v \approx 7$ град/мин [1] показывает, что дефектообразование при охлаждении предшествует образованию несоизмеримой фазы. Обращают также внимание характерные времена рассасывания дефектов (рис. 5) и времена распада метастабильных фаз, возникающих в процессе охлаждения, которые, как видно из сравнения с результатами [1], близки между собой. Последнее, возможно, указывает на общий механизм образования и дефектов, и модулированных структур в процессе охлаждения.

- [11] Кривоглаз М. А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев, 1984. С. 192—195.
- [12] Рунн В. // J. Phys. F. 1978. V. 8. N 1. P. 1—13.
- [13] Mayer A. P., Cowley R. A. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1986. V. 19. N 31. P. 6131—6152.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
15 марта 1988 г.
В окончательной редакции
4 октября 1988 г.
