

ДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ АТОМНЫХ СМЕЩЕНИЙ В НЕСОИЗМЕРИМОЙ ФАЗЕ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Т. К. Парсамян, В. Ш. Шехтман

УДК 548.43

Рентгенодифракционными методами измерено тепловое расширение моноклинных кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Построено сечение указательной поверхности тензора теплового расширения плоскостью (а, 0, с). Проведен анализ дифракционной картины обратного пространства в области несоизмеримой фазы. Установлено, что в этой фазе возникает плоская поперечно-поляризованная волна смещений атомов олова. Показано, что атомы олова смещаются преимущественно в направлении нормали к плоскости (001), для которой наблюдается инвариный эффект.

При исследовании кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, имеющих симметрию $P2_1/a$, в низкотемпературном интервале установлена последовательность фазовых переходов (ФП): симметричная \rightarrow несоизмеримая \rightarrow сегнетоэлектрическая (СЭ) фаза с пониженной симметрии до Pc без кратного увеличения объема элементарной ячейки [1, 2]. Примечательным является то, что на температурной зависимости параметра решетки c в области несоизмеримой фазы (НСФ) имеет место инвариный эффект [3].

Несомненный интерес представляет более детальное исследование особенностей структурных изменений, связанных с обнаруженными нетривиальными эффектами в динамических свойствах решетки. Непосредственное отношение к этому имеет вопрос о кристаллогеометрии волны модуляции, т. е. об атомных смещениях, амплитуде модуляции и т. д. Результатам экспериментальных исследований в этом направлении посвящена настоящая работа.

Изучались монокристаллические образцы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, выращенные методом газотранспортной реакции [4]. При комнатной температуре были определены параметры моноклинной ячейки $a=6.83 \text{ \AA}$, $b=7.70 \text{ \AA}$, $c=11.72 \text{ \AA}$, $\beta=124.5^\circ$.

Проводились низкотемпературные исследования с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 и азотного криостата, обеспечивающего регулирование температуры в диапазоне 80—300 К с точностью $\pm 0.1 \text{ К}$. В ходе эксперимента измерялись межплоскостные расстояния с максимальным углом отражения на соответственно подобранных излучениях d_{000} (Со K_α , $\theta \sim 72^\circ$), d_{308} (Со K_β , $\theta \sim 72^\circ$), d_{0012} (Сп K_α , $\theta \sim 74^\circ$) и d_{080} (Сг K_α , $\theta \sim 63^\circ$), интенсивности брэгговских рефлексов $I(0\ 0\ l)$ ($l=4, 6, 8, 10$ и 12) и соответствующие им интенсивности сателлитов.

Вычисленные по результатам измерений межплоскостные расстояния d_{001} , d_{010} , d_{101} и d_{100} в зависимости от температуры представлены на рис. 1. Видно, что в точке $T_i=221 \text{ К}$, соответствующей ФП 2-го рода в НСФ, на кривых 1, 2, 4 наблюдается излом. В точке $T_c=193 \text{ К}$ наблюдается скачок указанных параметров (переход 1-го рода в СЭ фазу). Для межплоскостного расстояния d_{101} отмечается лишь скачок при T_c , а при T_i излом отсутствует. Обращает на себя внимание то, что практически во всей области НСФ, за исключением малой области, непосредственно прилегающей к СЭ ФП, температурный ход параметров d_{010} , d_{100} и d_{101} проявляет

Таблица 1

Коэффициенты термического расширения в симметричной и несоизмеримой фазах

10^{-5} K^{-1}	СФ	НСФ
Δ_{100}	1.8	0.6
$\Delta_{\bar{1}01}$	1.4	1.4
Δ_{001}	2.7	0.0
Δ_{010}	0.9	-3.8

Таблица 2

Значения главных осей тензора теплового расширения α_{ij} в симметричной и несоизмеримой фазах

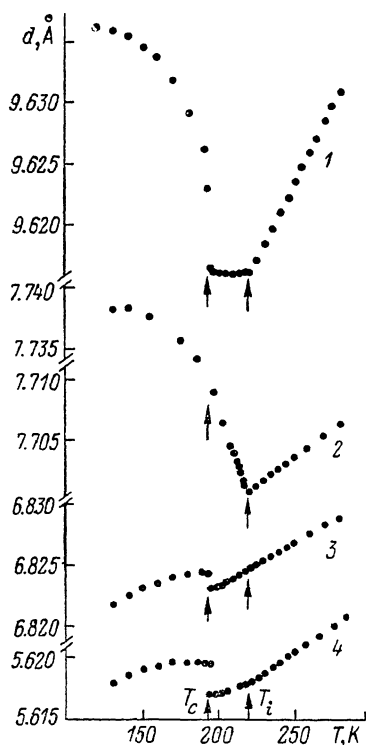
10^{-5} K^{-1}	СФ ($\varphi = 0.3^\circ$)	НСФ ($\varphi = -14.5^\circ$)
α_{11}	1.4	1.5
α_{22}	0.9	-3.8
α_{33}	2.7	-0.1

 φ — угол между α_{11} и осью a .

линейную зависимость. При этом только на зависимости $d_{010}(T)$ значение коэффициента термического расширения (КТР) в НСФ отрицательно (табл. 1). На параметре решетки $d_{001}(T)$ в области НСФ наблюдается инвариантный эффект.

В табл. 1 приведены значения КТР Δ_{100} , $\Delta_{\bar{1}01}$, Δ_{001} и Δ_{010} в симметричной и НС фазах, необходимые для определения направлений главных осей тензора теплового расширения в плоскости $(a, 0, c)$.

На рис. 2 представлены указательные поверхности теплового расширения, соответствующие симметричной и НС фазам. Видно, что главные оси тензора теплового расширения α_{11} и α_{33} лежат в плоскости $(a, 0, c)$. Их положение и величины определяются из значений КТР Δ_{100} , $\Delta_{\bar{1}01}$ и Δ_{001} известным методом [5, 6]. Значения компонент тензора по главным осям и угол φ между направлением α_{11} и осью a приведены в табл. 2. Направление α_{22} в моноклинном кристалле совпадает с осью b , а величина определяется непосредственно значением КТР Δ_{010} . Как видно из рис. 2, в симметричной фазе главные оси α_{11} и α_{33} тензора теплового расширения практически направлены вдоль кристаллографических направлений $[100]$ и $[\bar{1}01]$ соответственно. В НСФ главные оси α_{11} и α_{33} развернуты относительно главных осей

Рис. 1. Температурные зависимости межплоскостных расстояний $d(001)$ (1), $d(010)$ (2), $d(\bar{1}01)$ (3) и $d(100)$ (4).

симметричной фазы и не совпадают с каким-либо выделенным кристаллографическим направлением. Существенным здесь является тот факт, что инвариантный эффект на $d_{001}(T)$ возникает именно в направлении α_{33} симметричной фазы, которой соответствует максимальное значение КТР. При этом необходимо отметить, что в НСФ на плоскости $(a, 0, c)$ во всех направлениях значения КТР положительны, за исключением направлений вокруг $\alpha_{33}^H \sim \pm 14^\circ$, где практически сохраняется «инвариантность».

Определение атомных смещений в НСФ было начато с анализа дифракционной картины обратного пространства. На рис. 3 схематически представлено расположение брэгговских и сателлитных рефлексов на плоскости $(a^*, 0, c^*)$. Видно, что сателлиты присутствуют вокруг брэгговских рефлексов с индексами $(h 0 l)$ ($l=2n$). Важно подчеркнуть, что сателлиты не

появляются вокруг тех брэгговских рефлексов, которые запрещены из-за наличия плоскости скользящего отражения, т. е. около положений брэгговских рефлексов с индексами $(h 0 l)$ ($l=2n+1$). Наиболее сильные сателлитные рефлексы наблюдаются вокруг брэгговских рефлексов узлового ряда $(0 0 l)$ ($l=2n$).

На рис. 4 представлены экспериментальные значения интенсивностей основных и соответствующих им сателлитных рефлексов узлового ряда $(0 0 l)$ ($l=2n$), в области НСФ при $T=200$ К. Видно, что интенсивности

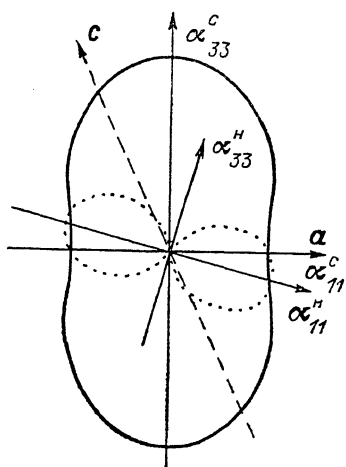


Рис. 2. Сечение указательной поверхности тензора теплового расширения плоскостью $(a, 0, c)$.

Сплошная линия — симметричная фаза, точки — несоизмеримая фаза.

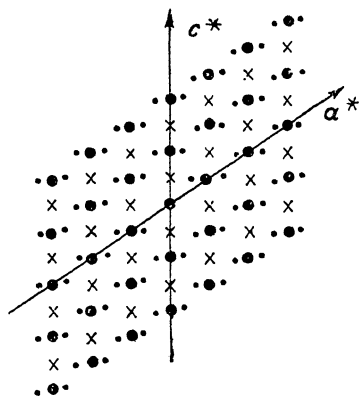


Рис. 3. Схематическое расположение брэгговских и сателлитных рефлексов на плоскости $(a^*, 0, c^*)$ в НСФ.

брэгговских пиков ряда $(0 0 l)$ могут отличаться на несколько порядков, однако интенсивности соответствующих им сателлитов являются величинами практически одного порядка.

Сателлитные рефлексы отсутствуют также вокруг всех брэгговских рефлексов узлового ряда $(0 k 0)$ независимо от условий погасания ($k=2n$), связанных с наличием в кристалле винтовой оси второго порядка.

Таблица 3

Вклад атомов олова в структурный фактор рефлексов узлового ряда $(0 0 l)$

$h k l$	A	\bar{A}	$F(0 0 l)$	$ F(0 0 l) ^2$
$(0 0 2)$	-3.99	-194	-64	4096
$(0 0 4)$	3.98	172	367	134689
$(0 0 6)$	-3.95	-138	-320	102400
$(0 0 8)$	3.91	95	-23	529
$(0 0 10)$	-3.87	-65	-235	55235
$(0 0 12)$	3.82	38	-35	1225

$$A \equiv 4 \cos(2\pi l z_{Sn}), \quad \bar{A} \equiv 4 \cos(2\pi l z_{Sn}) f_{Sn}(s, \exp[-W_{Sn}(s)]).$$

Совокупность этих экспериментальных фактов позволяет сделать важные выводы относительно возможных смещений атомов в области НСФ. Из отсутствия сателлитов вокруг всех брэгговских рефлексов узлового ряда $(0 k 0)$, а также из условий погасания на плоскости $(a^*, 0, c^*)$ следует, что в НСФ атомы должны смещаться в плоскостях, параллельных $(0 k 0)$ (т. е. в плоскости симметрии), так, чтобы не нарушить фазового соотношения, связанного с наличием плоскости скользящего отражения.

Следовательно, эти условия делают невозможными относительные вращения атомных групп $[P_2Se_6]^{4-}$. С другой стороны, наблюдение спутников примерно одного порядка интенсивности вокруг брэгговских рефлексов узлового ряда $(0\ 0\ l)$ независимо от соотношений интенсивностей самих брэгговских рефлексов (рис. 4), указывает на то, что атомы, участвующие в образовании волны модуляции, имеют практически одинаковый вклад в структурную амплитуду брэгговских рефлексов. Из табл. 3 видно, что указанному условию удовлетворяют атомы олова (координаты атомов кристалла были взяты из работы [7]). Наблюдение наиболее сильных спутниковых рефлексов вокруг того же узлового ряда $(0\ 0\ l)$ указывает на то, что смещения атомов направлены преимущественно вдоль оси c^* , которая практически совпадает с направлением $[101]$ в реальном пространстве. Подобная ситуация схематически представлена на рис. 5.

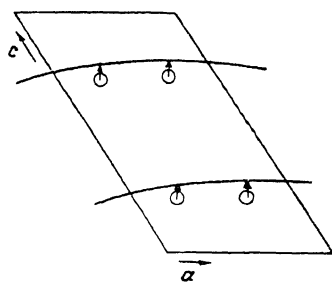
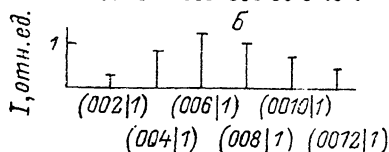
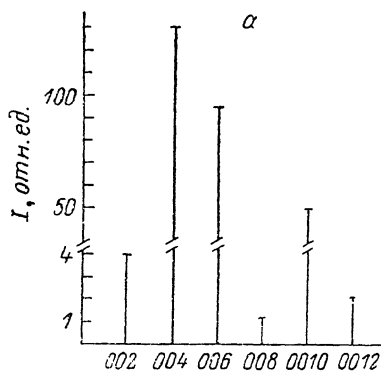


Рис. 5. Поясняющая схема смещений атомов олова в НСФ.

Рис. 4. Распределение интенсивностей брэгговских рефлексов узлового ряда $(0\ 0\ l)$ (а) и соответствующих им спутниковых рефлексов (б).

Таким образом, обобщая анализ дифракционной картины в области НСФ, можно сделать следующий вывод.

В кристалле $Sn_2P_2Se_6$ в НСФ возникает плоская поперечно-поляризованная волна модуляции. Она практически образуется синфазными смещениями эквивалентных атомов олова, связанных плоскостью скользящего отражения. Эти смещения происходят в плоскостях, параллельных $(0\ k\ 0)$ (т. е. в плоскости симметрии), и направлены преимущественно по $[101]$.

Рассмотренные качественные особенности модулированной структуры подтверждаются модельными расчетами структурных факторов брэгговских и спутниковых рефлексов в зависимости от величины амплитуды модуляции.

В области НСФ наблюдаются спутники только первого порядка. В этом случае смещения k -го атома в n -й элементарной ячейке можно представить в виде $\Delta r_{nk} = \tilde{u}_x \sin(2\pi q r_{nk} + \varphi_k)$. При этом структурный фактор в общем виде определяется выражением [8, 9]

$$|F(h, k, l|m)|^2 = \left| \sum_{k=1}^N \sum_{m=-\infty}^{\infty} f_k(s) \exp(-W_k(s)) J_m(2\pi s \tilde{u}_k) \exp\{2\pi i(s + mq) r_k + im\varphi_k\} \right|^2, \quad (1)$$

где m — порядок спутникового рефлекса, $f_k(s)$ — атомный фактор рассеяния, $W_k(s)$ — температурный фактор Дебая—Валлера, s — вектор рассеяния, $J_m(x)$ — функция Бесселя. Так как в кристалле возникает синфазная модуляция только атомов олова, то в (1) можно принять $\varphi_k = 0$ и только $\tilde{u}_{Sn} \neq 0$. Тогда, учитывая в разложении функции Бесселя только первые

исчезающие члены (в силу малости \tilde{u}_{Sn}) $J_0(x) \approx 1 - x^2/2$ и $J_1(x) \approx x/2$, из выражения (1) для структурного фактора брэгговских $(0\ 0\ l\ | 0)$ ($l=2n$) и спутанных $(0\ 0\ l\ | \pm 1)$ ($l=2n$) рефлексов получим

$$I_0 \sim |F(0\ 0\ l\ | 0)|^2 = |F(0\ 0\ l) - f_{Sn}(s) \exp\{-W_{Sn}(s)\} \cos(2\pi lz_{Sn}) (2\pi l u_{Sn}/c)^2|^2, \quad (2)$$

$$I_c \sim |F(0\ 0\ l\ | \pm 1)|^2 = |2f_{Sn}(s) \exp\{-W_{Sn}(s)\} \cos(2\pi lz_{Sn}) (2\pi(l \pm q_l) u_{Sn}/c)|^2, \quad (3)$$

где u_{Sn} — амплитуда модуляции (в ангстремах) в направлении c^* ; q_l — проекция вектора q на c^* ; $F(0\ 0\ l)$ — структурная амплитуда симметричной фазы (табл. 3). Из выражения структурного фактора (2) видно, что если слагаемые имеют различные знаки, то с увеличением u_{Sn} интенсивность брэгговских рефлексов будет возрастать. Такими рефлексами, у которых $F(0\ 0\ l)$ и $\cos(2\pi lz_{Sn})$ имеют различные знаки, являются рефлексы (008) и (0012) (табл. 3).

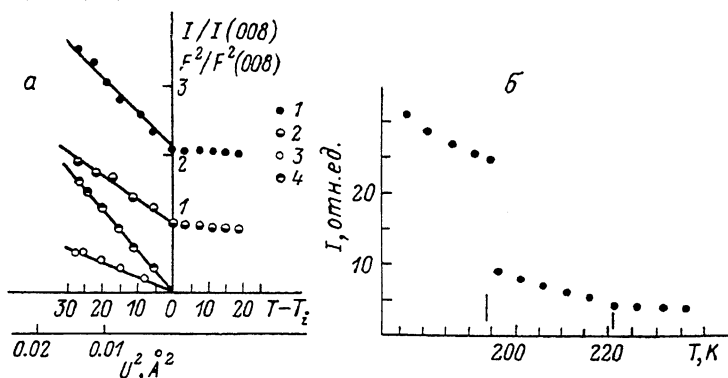


Рис. 6.

На рис. 6, а представлены экспериментальные значения относительных пиковых интенсивностей в зависимости от температуры брэгговских рефлексов (008) (1) и (0012) (2) и соответствующих им спутанов (3 и 4). Видно, что температурная зависимость интенсивностей брэгговских рефлексов при T_i претерпевает излом и в области НСФ является практически линейной. Отличительной особенностью этих рефлексов в области НСФ является аномальный рост их интенсивностей с понижением температуры, в то время как у остальных рефлексов того же узлового ряда $(0\ 0\ l)$ наблюдается слабое уменьшение интенсивностей. Обращает на себя внимание также линейный рост в области НСФ интенсивностей спутанных рефлексов с понижением температуры. Отметим, что при ФП из НСФ в СЭ фазу интенсивности этих брэгговских рефлексов скачком увеличиваются и в области СЭ фазы наблюдается их дальнейший аномальный рост (рис. 6, б).

Зависимости $|F(008\ | 0)|^2$, $|F(008\ | 1)|^2$, $|F(0012\ | 0)|^2$ и $|F(0012\ | 1)|^2$ от u_{Sn}^2 , рассчитанные на ЭВМ, представлены на рис. 6, а сплошными линиями. Видно, что имеет место хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений. Из сопоставления этих значений для амплитуды модуляции в зависимости от температуры находим $u_{Sn} \approx 0.024 \times (T_i - T)^{1/2}$ (например, при $T_i = 221$ и $T \approx 200$ К $u_{Sn} \approx 0.11$ Å).

В качестве резюме отметим, что в симметричной области имеет место нормальное линейное температурное сжатие, причем большая ось тензора теплового расширения в этой фазе ориентирована практически вдоль [101]. Это направление совпадает с направлением смещений атомов олова в области НСФ. Максимальное значение КТР по [101] в этом плане является вполне естественным и указывает на наиболее слабую связь атомов олова в этом направлении. Однако существенным является тот факт, что именно вдоль [101] в области НСФ возникает инвариный эффект. При этом в направлении возникновения инвариного эффекта значение КТР является уже минимальным. Обратим внимание, что хотя вдоль $[0\ k\ 0]$ в области НСФ

наблюдается температурное расширение кристалла, однако в этом направлении не происходит каких-либо относительных смещений атомов, т. е. в этом направлении имеет место масштабное расширение кристалла. Итак, атомы олова смещаются в направлении нормали в плоскости (001), для которой наблюдается инвариный эффект.

Авторы выражают признательность С. С. Хасанову за обсуждение результатов работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Парсамян Т. К., Хасанов С. С., Шехтман В. Ш., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3327—3331.
- [2] Barsamian T. K., Khasanov S. S., Shekhtman V. Sh., Vysochanskii Yu. M., Slivka V. Yu. // *Ferroelectrics*. 1986. V. 67. N 1—4. P. 47—54.
- [3] Парсамян Т. К., Хасанов С. С., Шехтман В. Ш. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1665—1668.
- [4] Сливка В. Ю., Высочанский Ю. М., Сало Л. А., Гурзан М. И., Чепур Д. В. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 10. С. 3195—3196.
- [5] Вустер У. Применение тензоров и теории группы для описания физических свойств кристаллов. М.; Мир, 1977. 383 с.
- [6] Ежкова З. И., Жданов Г. С., Уманский М. М. // *Кристаллография*, 1959. Т. 4. № 5. С. 723—726.
- [7] Ворошилов Ю. В., Поторний М. В., Сейковская Л. А. // Тез. докл. XI Укр. реопубл. конф. по неорганической химии. Киев, 1986. С. 35.
- [8] de Wolff P. M. // *Acta Cryst.* 1974. V. A 30. P. 777—785.
- [9] Yamamoto A. // *Acta Cryst.* 1982. V. A 38. P. 87—92.

Институт физики
твёрдого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
26 июля 1988 г.
В окончательной редакции
15 ноября 1988 г.