

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ МОДУЛИРОВАННЫМИ СТРУКТУРАМИ

В.А. АЛИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана,
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Обзорная статья посвящена обобщению экспериментально зарегистрированных особенностей рассеяния рентгеновских лучей в низкоразмерных (слоистых, либо цепочечных) кристаллах в области существования модулированных структур, в том числе политипов. В качестве примера приводятся результаты по слоистым кристаллам $TlInS_2$.

О существовании модулированных структур судят по появлению спутников в картине рентгеновской дифракции. Положение спутников в обратном пространстве определяется векторами рассеяния:

$$\vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + n\vec{q}_{inc}$$

где \vec{q}_{inc} - волновой вектор модуляции, ($n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$) - порядок спутниковых рефлексов. Если $|\vec{q}_{inc}| \ll |\vec{Q}|$, то спутники группируются вблизи брэгговских пиков обратной решетки симметричной фазы. Такая картина наблюдается, например, в титомочевине, где модулированная структура с волновым вектором модуляции $\vec{q} = \delta\vec{b}^*$, где δ - параметр несоизмеримости характеризуется спутниковыми рефлексами $(h, k \pm n\delta, 0)$ [1]. В других же случаях волновой вектор лежит вблизи границы зоны Бриллюэна и тогда $|\vec{q}_{inc}|$ мало отличается от "лифшицевской" звезды $\{\vec{q}_L\}$. При этом в картине дифракционного рассеяния появляется система спутниковых пиков вблизи "пустых" мест пространства обратной решетки, соответствующих лучам звезды $\{\vec{q}_L\}$, где отсутствуют брэгговские пики в симметричной фазе. Такая картина наблюдается, например, в Rb_2ZnBr_4 , где модулированная структура с волновым вектором $\vec{q} = \left(\frac{1}{3} - \delta\right)\vec{c}^*$ характеризуется

рефлексами $\left[h, 0, l \pm \left(\frac{1}{3} - \delta\right) \right]$ [2].

Параметр несоизмеримости δ является очень важной физической характеристикой модулированной фазы, т.к. зная его температурную зависимость во всей области существования несоизмеримости можно проследить за эволюцией самой фазы, а также найти изменения периода модуляции. Если $\vec{q} = \delta\vec{c}^*$, то период сверхструктуры ра-

вен согласно [1]:

$$l = \frac{1}{\delta} \cdot c$$

Параметр несоизмеримости δ определяет расстояние спутника до ближайшего узла обратной решетки. В несоизмеримой фазе δ обычно изменяется с температурой, а в соизмеримой - закрепляется при определенном рациональном значении δ_0 . Обратная величина $\delta_0^{-1} = p_c$ называется порядком соизмеримости, тогда: $l = p_c \cdot c$. На рис. 1 представлены температурные зависимости векторов модуляции q_{inc} и q_c в слоистых кристаллах $TlInS_2$.

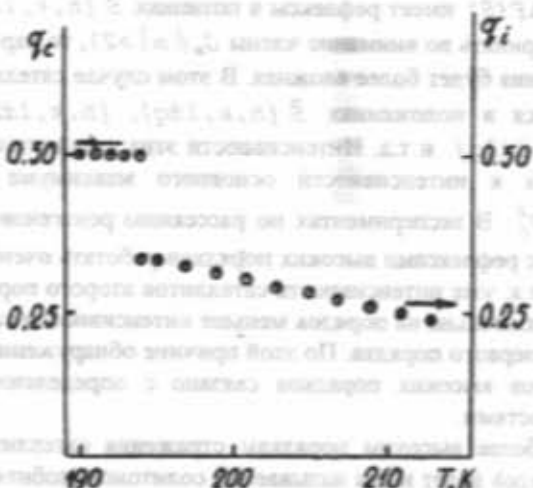


Рис. 1. Температурные зависимости векторов модуляции q_{inc} и q_c в $TlInS_2$.

Вопрос о рассеянии рентгеновских лучей модулированными структурами рассматривался в целом ряде работ, (см. библиографию в [3]). В случае, когда смещение k-го атома в n-ой элементарной ячейке вдоль оси определяется выражением:

$$\Delta \vec{r}_{nk} = A_k \sin(2\pi n \vec{q} \cdot \vec{r}_{nk} + \varphi_0) = \vec{A}_k \sin[2\pi(n\vec{q} + \vec{q}_k) \cdot \vec{r}_{nk} + \varphi_0]$$

где \vec{A}_k - вектор амплитуды модуляции; \vec{r}_{nk} - вектор, определяющий позицию атома в кристалле; \vec{r}_k - вектор, определяющий позицию атома в элементарной ячейке; \vec{q} -

вектор модуляции; φ_0 - фаза модуляции; амплитуда рассеяния кристалла имеет вид [3]:

$$F(\vec{S}) = \sum_k \sum_n f_k \exp[2\pi i \vec{S} \cdot (\vec{r}_{nk} + \Delta \vec{r}_{nk})]$$

где f_k - атомный форм-фактор k -го атома; \vec{S} - вектор рассеяния. Используя разложение комплексной экспоненты по функциям Бесселя

$$\exp(iz \sin \theta) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n J_n(z) \exp(im\theta)$$

получаем, что

$$F(\vec{S}) = \sum_k f_k \exp[2\pi i \vec{S} \vec{r}_k] \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n J_n(2\pi \vec{S} \vec{A}_k) \exp(2\pi i \vec{q} \vec{r}_k + \varphi_0) \times \\ \times \sum_j \exp[2\pi i (\vec{S} + m\vec{q}) \vec{R}_j]$$

где J_n - функция Бесселя n -го порядка; R_j - вектор, определяющий позицию n -ой элементарной ячейки. В первом приближении $J_0 \approx 1$ и $J_{\pm 1}(2\pi \vec{S} \vec{A}_k) \approx \pm \pi \vec{S} \vec{A}_k$, при условии,

что $\vec{S} \vec{A}_k \ll 1$. Тогда членами более высокого порядка J_n ($|n| > 2$) можно пренебречь. В этом случае J_0 определяет амплитуду рассеяния сателлитов первого порядка, которая пропорциональна:

$$\Delta F(\vec{S}) \sim \pm \sum_j f(\vec{S} \cdot \vec{A}_j) \exp[2\pi i \vec{S} \vec{r}_j] \exp[\pm (2\pi i \vec{q} \vec{r}_j + i\varphi_0)] G(S_x) G(S_y) G(S_z \pm q)$$

где S_x, S_y, S_z - компоненты \vec{S} ;

$$G(S) = \sin(\pi NS) / \sin(\pi S),$$

где N - число элементарных ячеек в кристалле. $G(S_x \pm q)$ имеет конечное значение, когда $S_x \pm q = h$ (целое число), поэтому $\Delta F(\vec{S})$ имеет рефлексы в позициях $\vec{S} [h, k, l \pm q]$. Если принять во внимание члены J_n ($|n| > 2$), то картина рассеяния будет более сложная. В этом случае сателлиты появятся в положениях $\vec{S} [h, k, l \pm q]$, $[h, k, l \pm 2q]$, $[h, k, l \pm 3q]$ и т.д. Интенсивности этих сателлитов относятся к интенсивности основного максимума как J_n^2 / J_0^2 . В экспериментах по рассеянию рентгеновских лучей с рефлексами высоких порядков работать очень тяжело, т.к. уже интенсивность сателлитов второго порядка приблизительно на порядок меньше интенсивности сателлитов первого порядка. По этой причине обнаружение сателлитов высоких порядков связано с определенными трудностями.

К более высоким порядкам отражения сателлитных рефлексов ведет и так называемая солитоноподобная модуляция (несинусоидальная) с волной смещения, описываемой выражением [4]

$$\Delta \vec{r} = 2\vec{A}_k \cos[2\pi \vec{q} \vec{r}_{2k} + \varphi(\vec{r}_{2k})]$$

где

$$\varphi(\vec{r}_{2k}) = (4/p) \arctg[\exp(pV \vec{A}_k \vec{r}_{2k})]$$

V - энергия соизмеримости. Вследствие чего, как синусоидальная, так и солитоноподобная модуляция на дифракционной картине рассеяния практически неразличимы (требуются специальные усилия).

Интересно отметить, что для сверхструктурных отражений, также как и для основных брэгговских рефлексов, может иметь место систематическое погасание. Зная эти

правила погасания рефлексов, можно построить модель атомных смещений, вызванных волной модуляции. В частности, такая модель была построена Н.Ямомото для несоизмеримого кристалла Sr_2NbO_7 [5].

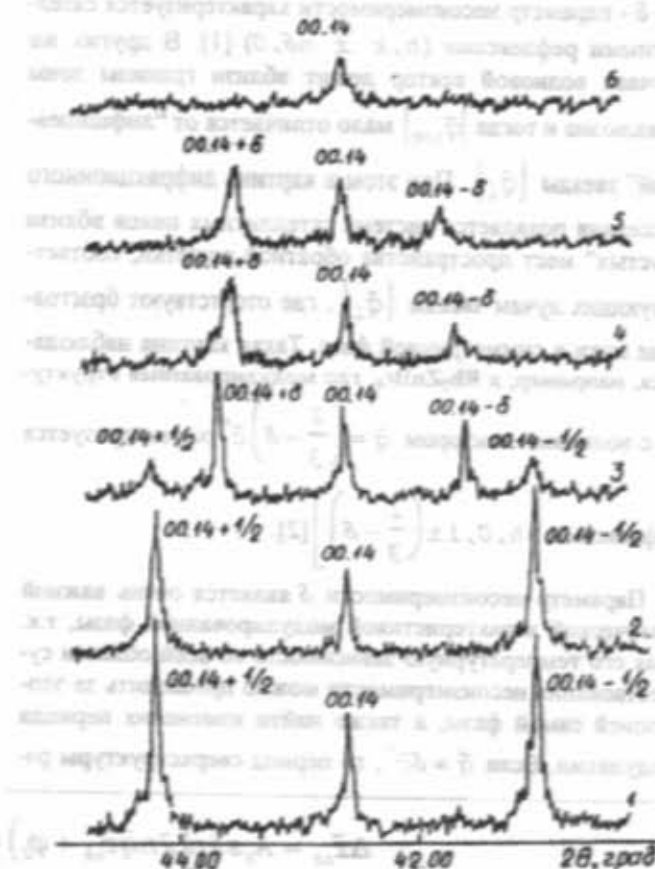


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм в окрестности рефлекса (0014) кристалла TlInS_5 , полученных при различных температурах образца. Т, К: 1 - 80, 2 - 193, 3 - 195, 4 - 200, 5 - 213, 6 - 215.

На рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм в окрестности рефлекса (0014), полученные от образцов кристаллов PbSnS_2 при различных температурах. Видно, что при 215 К на дифрактограмме появляется только рефлекс (0014). С уменьшением температуры кристалл из парафазы переходит в несоизмеримую фазу. Свидетельство тому - появление спутников вокруг узла (0014) в точках $(0014 \pm \delta)$ при 213 К. Дальнейшее уменьшение температуры образца сопровождается небольшим ростом интенсивности спутников и увеличением расстояния между ними. Интересное явление наблюдается при температуре 195 К, при которой еще не исчезает несоизмеримая фаза и уже появляется соизмеримая с вектором модуляции $q_c = (1/2)c^*$, т.е. в некотором узком интервале температур в кристалле PbSnS_2 сосуществуют две фазы: соизмеримая и несоизмеримая. При температуре 193 К несоизмеримая фаза исчезает, остается только соизмеримая, которая существует вплоть до 80 К.

Представляет интерес изучение рассеяния рентгеновских лучей политипами, которые образуют так называемые естественные сверхструктуры, появляющиеся обычно в процессе роста монокристаллов [6]. Особенностью строения политипов [7] является наличие идентичных линейных или плоскостных элементов структуры (слоев или слоевых пакетов), в каждом из политипов характеризуются различными, но закономерным взаимным расположением в пространстве. Изучение структурных деталей политипов, а также определение параметров ячейки и пространственной группы оказывается не таким простым делом, особенно для политипов с большими периодами. При этом возникают как экспериментальные, так и теоретические затруднения. Экспериментальные трудности связаны с тем, что увеличение периодичности приводит к сближению рентгеновских дифракционных максимумов; поэтому возрастают требования к их разрешению на рентгенограммах. Теоретические трудности возникают в связи с тем, что при увеличении числа слоев в элементарной ячейке (число слоев определяется по количеству промежутков между дополнительными рефлексами) количество возможных расположений слоев возрастает с геометрической прогрессией. Многие политипы с большими периодами отличаются поразительной упорядоченностью, несмотря на свои гигантские элементарные ячейки с параметром "с" порядка несколько сот ангстрем [8]. Существующие в настоящее время около десятка различных теорий образования политипов не в состоянии объяснить все наблюдаемые факты и, в частности, огромные разме-

ры элементарных ячеек.

Любое отклонение от правильного чередования слоев приводит к образованию дефектов упаковки, исследование которых и дает по существу почти всю информацию о строении политипов. Дефекты упаковки в основном исследовались методами ПЭМ и рентгеновской дифракционной топографии [9]. Однако более информативным методом их изучения является рентгеноструктурный анализ. Большинство используемых для этой цели методик базируется на теоретических работах, предполагающих, что наблюдаемая дифракционная картина, изменение интенсивности дифракционных линий, которое зависит от индексов отражений; изменение формы дифракционных линий и их закономерное смещение, а также другие эффекты обусловлены присутствием дефектов упаковки, расположенных в кристалле беспорядочно [10]. Однако в действительности условие хаотичности дефектов упаковки может нарушаться, что и приводит к возникновению политипизма [8]. В последнем случае на рентгенограммах будут наблюдаться отчетливые сверхструктурные (дополнительные) рефлексы, которые иногда могут располагаться в точках обратного пространства, в которых запрещены брэгговские рефлексы для данной структуры [11]. Если для разных политипных модификаций число слоев в элементарной ячейке одинаково, но они уложены различными способами, то тогда структуры политипов можно различить, если дополнительно воспользоваться особенностями распределения интенсивностей рефлексов [8]. Если же наряду с упорядоченностью имеется некоторая статистическая разупорядоченность слоев, тогда на рентгенограммах появятся рефлексы, соответствующие $d_{001}^* = \infty$ или $c=0$. При этом на рентгенограммах возникают диффузные полосы вдоль c^* [8]. Совместное присутствие порядка и беспорядка является характерным для многих политипных кристаллов [8].

Следует подчеркнуть, что при изучении структуры политипов необходимо быть очень осторожным, т.к. все вышеперечисленные особенности дифракции рентгеновских лучей могут быть обусловлены другими причинами. А именно, присутствие дополнительных рефлексов и диффузных полос может быть вызвано эффектами несоизмеримости [4]. К тому же следует отметить, что среди несоизмеримых соединений имеется большое число слоистых и политипных кристаллов [12-14]. Поэтому дифракционная картина рассеяния рентгеновских лучей такими кристаллами будет очень сложной.

- | | |
|--|---|
| <p>[1] F. Denoyer, A.H. Moudden, R. Currat, T. Vettier, A. Bellamy. Phys. Rev., (B), 1982, v.25, n.3, p.1697-1702.</p> <p>[2] M. Izumi, K. Gesti. J.Phys.Soc.Japan, 1983, v.52, n.7, p.2526-2533.</p> <p>[3] Ю.А. Изюмов. УФН, 1984, т.144, № 3, с.439-474.</p> <p>[4] А. Брус, Р. Каули. Структурные фазовые переходы. М: Мир, 1984, 407 с.</p> <p>[5] N. Yamamoto. Acta Crystal. (A), 1982, v.38, n.6, p.780-789.</p> <p>[6] Н.Д. Сорокин, Ю.М.Таиров, В.Ф. Цветков, М.В. Чернов. ДАН СССР, 1982, т.262, № 6, с.1380-1383.</p> | <p>[7] Б.Б. Зякин. Кристаллография, 1987, т.32, № 3, с.673-681.</p> <p>[8] А. Верма, П. Кришна. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М: Мир, 1969, 348 с.</p> <p>[9] D.J.H. Cockayne, P. Pirouz, Z. Liu, G.R. Anstis. Phys. Stat. Solidi, (A), 1984, v.82, n.2, p.425-439.</p> <p>[10] Я.Д. Вишняков. Дефекты упаковки в кристаллической структуре. М: Мир, 1970, 350 с.</p> <p>[11] А.В. Курдюмов, Г.С. Олейник, Н.Ф. Островская, И.Г. Роговая. Кристаллография, 1981, т.26, № 4, с.850-851.</p> <p>[12] M. Hidaka, J.F. Scott, J.S. Storey. Physica (B), 1984, v.123, n.3, p.291-299.</p> |
|--|---|

[13] M.B. Walker, R.L. Withers. Phys.Rev. (B), 1983, v.28, n.5, p.2766-2774.

[14] J.D. Axe. Physica (B), 1983, v.120, n.1-3, p.256-262.

V.Ə. Əliyev

MODULLAŞMIŞ QURULUŞLARDA RENTGEN ŞÜALARININ SƏPİLMƏSİ

Ümumiyyətlə, məqalədə layihə və ya zəncirvari kristallarda modullaşmış strukturun mövcud olduğu oblastda rentgen şüalarının səpilməsinin təcrübədə müşahidə olunmuş xüsusiyyətləri müzakirə olunur. Politiip quruluşlara da baxılmışdır. Nümunə üçün $TlInS_2$ kristallarında alınmış nəticələr göstərilmişdir.

V.A. Aliyev

X-RAY SCATTERING IN THE MODULATED STRUCTURE CRYSTALS

The paper is devoted to the summarize of the experimentally registred peculiarities X-ray scattering in the low dimensional (layer or chain) crystals in the modulated structure existence range. As example it is described the results for $TlInS_2$ layer crystals.

Дата поступления: 15.12.97

Редактор: Ф.М. Гауссман

... [4] ... [5] ... [6] ... [7] ... [8] ... [9] ... [10] ... [11] ... [12] ... [13] ... [14] ... [15] ... [16] ... [17] ... [18] ... [19] ... [20] ... [21] ... [22] ... [23] ... [24] ... [25] ... [26] ... [27] ... [28] ... [29] ... [30] ... [31] ... [32] ... [33] ... [34] ... [35] ... [36] ... [37] ... [38] ... [39] ... [40] ... [41] ... [42] ... [43] ... [44] ... [45] ... [46] ... [47] ... [48] ... [49] ... [50] ... [51] ... [52] ... [53] ... [54] ... [55] ... [56] ... [57] ... [58] ... [59] ... [60] ... [61] ... [62] ... [63] ... [64] ... [65] ... [66] ... [67] ... [68] ... [69] ... [70] ... [71] ... [72] ... [73] ... [74] ... [75] ... [76] ... [77] ... [78] ... [79] ... [80] ... [81] ... [82] ... [83] ... [84] ... [85] ... [86] ... [87] ... [88] ... [89] ... [90] ... [91] ... [92] ... [93] ... [94] ... [95] ... [96] ... [97] ... [98] ... [99] ... [100] ...

... [1] ... [2] ... [3] ... [4] ... [5] ... [6] ... [7] ... [8] ... [9] ... [10] ... [11] ... [12] ... [13] ... [14] ... [15] ... [16] ... [17] ... [18] ... [19] ... [20] ... [21] ... [22] ... [23] ... [24] ... [25] ... [26] ... [27] ... [28] ... [29] ... [30] ... [31] ... [32] ... [33] ... [34] ... [35] ... [36] ... [37] ... [38] ... [39] ... [40] ... [41] ... [42] ... [43] ... [44] ... [45] ... [46] ... [47] ... [48] ... [49] ... [50] ... [51] ... [52] ... [53] ... [54] ... [55] ... [56] ... [57] ... [58] ... [59] ... [60] ... [61] ... [62] ... [63] ... [64] ... [65] ... [66] ... [67] ... [68] ... [69] ... [70] ... [71] ... [72] ... [73] ... [74] ... [75] ... [76] ... [77] ... [78] ... [79] ... [80] ... [81] ... [82] ... [83] ... [84] ... [85] ... [86] ... [87] ... [88] ... [89] ... [90] ... [91] ... [92] ... [93] ... [94] ... [95] ... [96] ... [97] ... [98] ... [99] ... [100] ...

[1] J.D. Axe. Physica (B), 1983, v.120, n.1-3, p.256-262.
 [2] M.B. Walker, R.L. Withers. Phys.Rev. (B), 1983, v.28, n.5, p.2766-2774.
 [3] ... [4] ... [5] ... [6] ... [7] ... [8] ... [9] ... [10] ... [11] ... [12] ... [13] ... [14] ... [15] ... [16] ... [17] ... [18] ... [19] ... [20] ... [21] ... [22] ... [23] ... [24] ... [25] ... [26] ... [27] ... [28] ... [29] ... [30] ... [31] ... [32] ... [33] ... [34] ... [35] ... [36] ... [37] ... [38] ... [39] ... [40] ... [41] ... [42] ... [43] ... [44] ... [45] ... [46] ... [47] ... [48] ... [49] ... [50] ... [51] ... [52] ... [53] ... [54] ... [55] ... [56] ... [57] ... [58] ... [59] ... [60] ... [61] ... [62] ... [63] ... [64] ... [65] ... [66] ... [67] ... [68] ... [69] ... [70] ... [71] ... [72] ... [73] ... [74] ... [75] ... [76] ... [77] ... [78] ... [79] ... [80] ... [81] ... [82] ... [83] ... [84] ... [85] ... [86] ... [87] ... [88] ... [89] ... [90] ... [91] ... [92] ... [93] ... [94] ... [95] ... [96] ... [97] ... [98] ... [99] ... [100] ...

[1] ... [2] ... [3] ... [4] ... [5] ... [6] ... [7] ... [8] ... [9] ... [10] ... [11] ... [12] ... [13] ... [14] ... [15] ... [16] ... [17] ... [18] ... [19] ... [20] ... [21] ... [22] ... [23] ... [24] ... [25] ... [26] ... [27] ... [28] ... [29] ... [30] ... [31] ... [32] ... [33] ... [34] ... [35] ... [36] ... [37] ... [38] ... [39] ... [40] ... [41] ... [42] ... [43] ... [44] ... [45] ... [46] ... [47] ... [48] ... [49] ... [50] ... [51] ... [52] ... [53] ... [54] ... [55] ... [56] ... [57] ... [58] ... [59] ... [60] ... [61] ... [62] ... [63] ... [64] ... [65] ... [66] ... [67] ... [68] ... [69] ... [70] ... [71] ... [72] ... [73] ... [74] ... [75] ... [76] ... [77] ... [78] ... [79] ... [80] ... [81] ... [82] ... [83] ... [84] ... [85] ... [86] ... [87] ... [88] ... [89] ... [90] ... [91] ... [92] ... [93] ... [94] ... [95] ... [96] ... [97] ... [98] ... [99] ... [100] ...