

Упорядочение в гидридах V–H вблизи β – δ -превращения

© Н.Л. Арабаджян, В.И. Сердобинцев, В.М. Тавхелидзе

Институт физики Академии наук Грузии,
380077 Тбилиси, Грузия

(Поступила в Редакцию 25 сентября 1997 г.)

Методом низкочастотной акустики исследован фазовый переход β – δ в гидриде $\text{VN}_{0.73}$. Установлено, что характер превращения существенно зависит от степени совершенства кристаллической структуры гидрида. Показано, что подобное поведение может быть обусловлено длиннопериодическим упорядочением в исследуемой системе.

Вопросы кинетики параметра порядка занимают важное место в теории фазовых переходов. К числу наиболее распространенных методов исследования относятся измерения диэлектрических дисперсий и поглощения, рассеяние нейтронов, рамановское и бриллюэновское рассеяние света, магнитный резонанс, дисперсия и поглощение ультразвука [1,2].

Все перечисленные методики могут использоваться для исследования быстрой релаксации с $\tau^{-1} \sim 10^6$ – 10^{12} Hz (τ — время релаксации параметра порядка).

Однако в последнее время большой интерес вызывают переходы в фазы с модулированным параметром порядка, когда период модуляции гораздо больше периода исходной структуры. Такие длиннопериодические структуры характеризуются более низкими частотами возбуждения ($\tau^{-1} \sim 1$ – 10^4 Hz) и поэтому успешно исследуются методами низкочастотной акустики.

Известно, что твердые растворы V–H образуют ряд упорядоченных и разупорядоченных фаз, в которых водород расположен как в тетраэдрических, так и в октаэдрических позициях [3]. Было найдено, что упорядоченная β -фаза соответствует стехиометрии V_2H [3]. При более низких температурах (< 210 K) была обнаружена еще одна упорядоченная фаза с составом V_3H_2 (δ -фаза), исследованная в [4].

В данной работе методом низкочастотной ($\sim 10^3$ Hz) акустики изучена кинетика фазового превращения β – δ ($T_c \sim 208$ K) в системе $\text{VN}_{0.73}$.

1. Образцы и методика эксперимента

Образцы вырезались электроискровым методом из монокристаллического гидрида ванадия $\text{VN}_{0.73}$ и представляли собой тонкие пластины с двумя пропилами. Два крайних язычка служили для зажима образца в массивный блок-держатель, а средний, размером $12 \times 3 \times 0.8$ mm, являлся собственно акустическим резонатором.

Четвертьволновая изгибная мода колебаний возбуждалась электростатическим способом. Металлический электрод, расположенный вблизи свободного конца вибратора, использовался одновременно для возбуждения и детектирования колебаний.

Измерения проводились методом регенеративного возбуждения собственных колебаний образца с помощью аппаратуры, описанной в [5].

На графиках температурные зависимости упругости приведены в единицах квадрата собственной частоты вибратора ν^2 , а поглощение энергии колебаний — в единицах обратной добротности вибратора Q^{-1} .

Поглощение энергии при высоких значениях затухания ($\sim 10^{-1}$) представлено на рисунках в единицах напряжения возбуждения вибратора U .

Кроме того, для непосредственного определения вещественной χ' и мнимой χ'' составляющих комплексной амплитуды вибратора с использованием векторных вольтметров проводились измерения синфазного и квадратурного сигналов [6].

2. Результаты экспериментов

На рис. 1 представлены результаты измерений, проведенных на свежеприготовленном образце $\text{VN}_{0.73}$. Измерения проводились в процессе медленного нагрева образца (~ 0.5 – 1.0 K/min). Из этого рисунка видно, что поведение модуля упругости вблизи 208 K соответствует фазовому переходу, о чем свидетельствует излом кривой при $T = 208$ K [7]. На кривой затухания при температуре перехода наблюдаются двоякий центральный пик и два меньших по высоте пика, расположенных слева и справа от T_c .

Для исследования природы боковых пиков с помощью векторных вольтметров были проведены измерения действительной (χ') и мнимой (χ'') составляющих комплексной восприимчивости.

Результат измерений χ' для правого сателлита показан на вставке к рис. 1. Видно, что кривая дисперсии χ' соответствует затуханию резонансного, а не релаксационного типа [1].

На том же образце были проведены измерения диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Результаты представлены на рис. 2. Из этого рисунка видно, что выше температуры перехода в области температур 210–240 K вблизи от основных брэгговских рефлексов располагаются сателлиты — максимумы диффузного

рассеяния, что свидетельствует о периодической модуляции решетки металлического ванадия [8]. Расстояние от спутников до основных брэгговских пиков в обратном пространстве должно быть равно обратному периоду модулированной структуры. Проведенные расчеты показывают, что период модуляции составляет $\sim 70 \text{ \AA}$.

В процессе проведения циклов охлаждения–нагрев резонансные пики затухания на образцах $\text{VH}_{0.73}$ постепенно исчезали, центральный релаксационный пик сужался, а "провал" в его середине сглаживался. Одновременно исчезали и диффузные спутники в спектрах рассеяния рентгеновских лучей, что указывает на связь наблюдаемых особенностей.

На рис. 3 приведены температурные спектры модуля упругости и затухания после многократного термоциклирования образца. Видно, что кривая затухания представляет собой классический λ -образный пик, характерный для фазовых переходов второго рода, а точка перегиба на кривой модуля упругости точно совпадает с максимумом пика затухания при температуре фазового перехода.

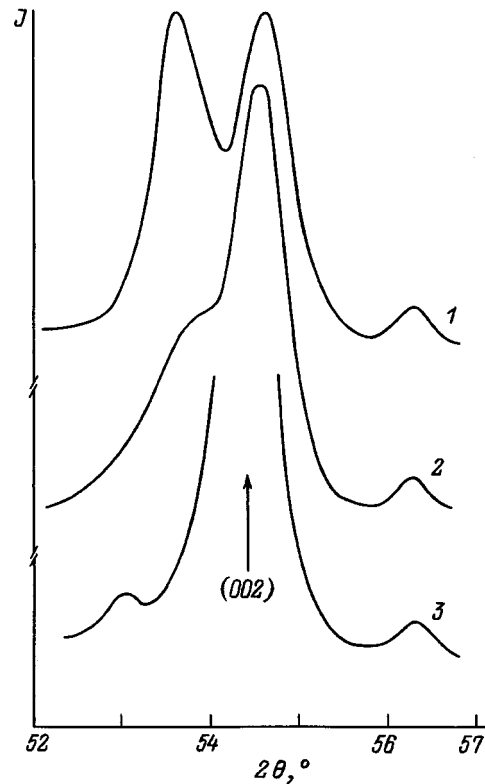


Рис. 2. Картины дифракции рентгеновских лучей гидрида $\text{VH}_{0.73}$ для трех температур выше T_c перехода β – δ (J — интенсивность рассеяния). T (K): 1 — 210, 2 — 220, 3 — 240.

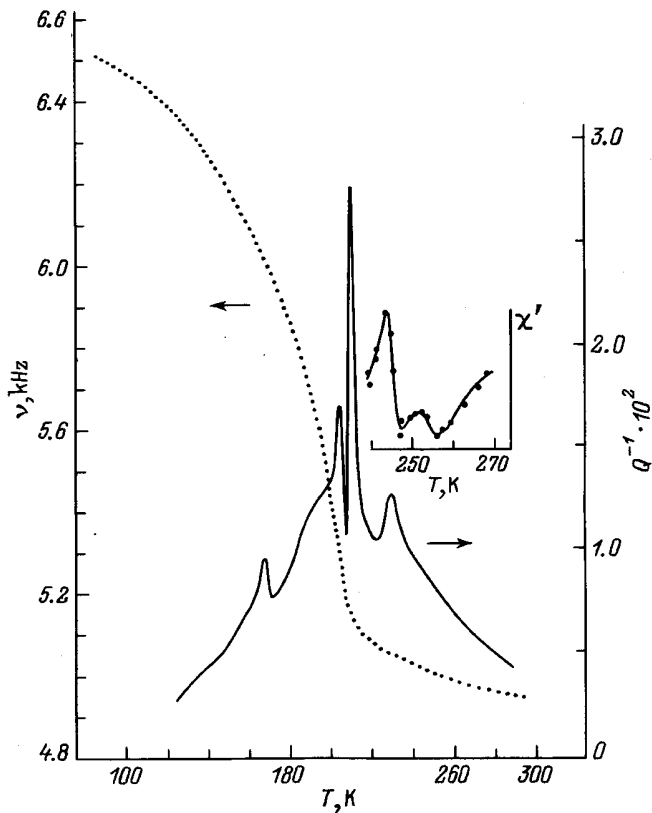


Рис. 1. Температурные зависимости затухания упругих колебаний (Q^{-1}) и модуля упругости (ν^2) гидрида $\text{VH}_{0.73}$ в области фазового перехода β – δ (после первого охлаждения). На вставке представлена температурная зависимость упругой дисперсии χ' в области правого спутника.

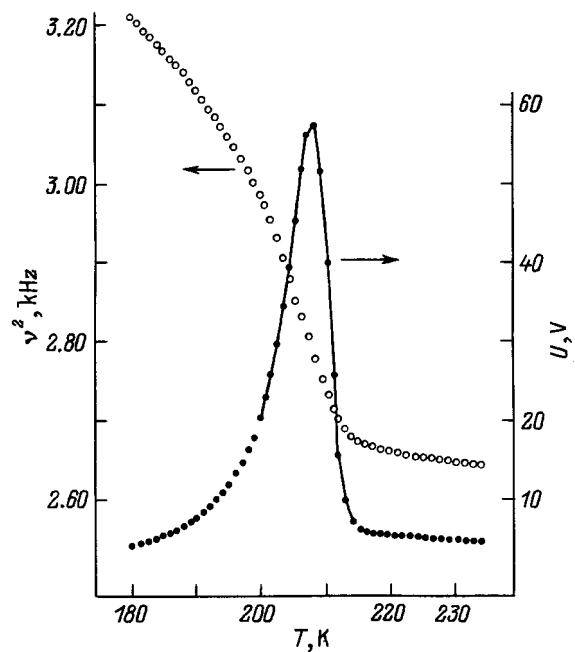


Рис. 3. Температурные зависимости модуля упругости (в единицах напряжения ν^2) и затухания энергии колебаний образца (в единицах возбуждения U) в области фазового превращения β – δ в гидриде $\text{VH}_{0.73}$. Напряжение возбуждения $U \sim 60 \text{ V}$ соответствует обратной добротности $Q^{-1} \sim 10^{-2}$.

3. Обсуждение результатов

Основой акустических методов исследования фазовых переходов явилась работа Ландау и Халатникова [9], в которой показано, что коэффициент поглощения ультразвука α (пропорциональный обратной добротности вибратора Q^{-1}) увеличивается в окрестности фазового перехода согласно выражению

$$\alpha \sim \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

где ω — частота звука, а τ — время релаксации параметра порядка, испытывающее критическое замедление по закону

$$\tau \sim (T - T_c)^{-1}, \quad T \rightarrow T_c.$$

Как видно из рис. 1, температурная зависимость затухания колебаний $VN_{0.73}$ в окрестности T_c совершенно не похожа на классическую λ -образную кривую, характерную для непрерывных фазовых переходов. Для появления двойного пика поглощения вблизи от T_c необходимо выполнение следующих условий: 1) звуковая волна должна взаимодействовать с "мягкими" возбуждениями параметра порядка в низкотемпературной и высокотемпературной фазах; 2) обратное время релаксации τ^{-1} должно становиться ниже частоты колебаний образца ω . В этом случае условие максимума поглощения $\omega\tau = 1$ выполняется дважды, при $T < T_c$ и $T > T_c$.

Наличие в спектре затухания кроме релаксационных еще и резонансных пиков затухания показывает, что функция отклика для координат, описывающих упорядочение, определяется поведением гармонического осциллятора, связанного взаимодействием с некоторыми внутренними степенями свободы с временем дебаевской релаксации τ [2].

Такой вид функции отклика параметра порядка впервые был обнаружен в $SrTiO_3$ [10] в области фазового перехода при $T = 105$ К на частотах порядка 10^{11} Hz. В отличие от приведенного примера обнаруженная нами чрезвычайно медленная критическая динамика ($\omega \sim 10^3$ Hz) может быть связана лишь с длиннопериодическими структурами, для которых характерны "сверхмягкие" возбуждения [11].

Поскольку фазовые превращения в гидридах, связанные с упорядочением водорода, сопровождаются дисторсией металлической матрицы, возникновение порядка с большим периодом должно приводить к появлению диффузных сателлитов вблизи определенных брэгговских рефлексов [8], что и демонстрирует рис. 2.

Относительно эволюции спектра затухания при термоциклировании можно предположить, что дефекты структуры, образующиеся в процессе термоциклирования, подавляют дальний порядок, закрепляя фазу параметра порядка. Стабилизирующее влияние дефектов проявляется в динамике системы, препятствуя росту кластеров предпереходного упорядочения и дальнейшему понижению частоты "мягких" мод. Данное предположение

подтверждается исчезновением резонансных пиков поглощения колебаний вместе с исчезновением диффузных сателлитов в спектре рассеяния рентгеновских лучей, а также существенным сужением релаксационного пика поглощения, который принимает вид классической λ -образной кривой (рис. 3).

Таким образом, проведенные исследования кинетики фазового превращения в $VN_{0.73}$ при $T_c = 208$ К показали, что необычный вид аномалии поглощения низкочастотного звука связан с длиннопериодической модуляцией, сопровождающей фазовый переход $\beta-\delta$ в гидриде $VN_{0.73}$.

Список литературы

- [1] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Мир, М. (1975). 398 с.
- [2] А. Брус, Р. Каули. Структурные фазовые переходы. Мир, М. (1984). 407 с.
- [3] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фёлькиля. Мир, М. (1981). Т. 2. 430 с.
- [4] Н. Asano, М. Hirabayashi. Phys. Stat. Sol. (a), **16**, 1, 69 (1973).
- [5] В.А. Мелик-Шахназаров, И.А. Наскидашвили. ПТЭ, **1**, 181 (1967).
- [6] Ф. Крауфорд. Берклевский курс физики. Т. 3. Волны. Наука, М. (1976). 527 с.
- [7] W. Rehwald. Adv. Phys. **22**, 6, 721 (1973).
- [8] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [9] Л.Д. Ландау, И.М. Халатников. ДАН СССР **96**, 469 (1954).
- [10] T. Riste, E.J. Samuelsen, K. Otnes, J. Feder. Solid State Commun. **9**, 17, 1455 (1971).
- [11] В.А. Головкин, А.П. Леванюк. ЖЭТФ **81**, 6, 2296 (1981).