

PACS numbers: 61.10Dp, 61.10.Eq, 61.66.Fn, 61.72.Bb, 61.72.Ff, 61.72.Mm

## **Влияние двойниковой микроструктуры кристаллов с низкой тетрагональностью на дифракцию рентгеновских лучей**

А. И. Устинов\*, Л. А. Олиховская\*, Ж.-К. Ниепс\*\*, Ф. Бернар\*\*

\**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36; 03142 Киев-142, Украина*

\*\**Universite de Bourgogne, UFR Sciences et Techniques,  
Laboratoire de Recherches sur la Reactive de Solides, UMR 5613 CNRS,  
B.P. 47870, 210078 Dijon Cedex, France*

Методом Монте Карло в кинематическом приближении смоделированы распределения интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных монокристаллами с тетрагональной решеткой, которые представляют собой комплекс двойниковых доменов, разделенных параллельными когерентными границами. Распределения толщин двойниковых доменов моделировались с использованием геометрической, гауссовой и нормально-логарифмической функций. При определенных значениях параметров этих функций выявлены «критические» эффекты рассеяния, заключающиеся в превращении тетрагонального дублета в одиночный пик или в мультиплет. Показано, что каждая из характеристик профиля тетрагонального дублета зависит от нескольких параметров, характеризующих двойниковую микроструктуру кристалла, а также от степени тетрагональности.

Методом Монте Карло в кінематичному наближенні змодельовано розподіли інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних монокристаллами з тетрагональною ґраткою, які являють собою комплекс двійникових доменів, розділених паралельними когерентними границями. Розподіли товщин двійникових доменів моделювались з використанням геометричної, гаусової та нормально-логарифмічної функцій. При певних значеннях параметрів цих функцій виявлено «критичні» ефекти розсіяння, що являють собою перетворення тетрагонального дублету в одиночний пік або в мультиплет. Показано, що кожна з характеристик профілю тетрагонального дублету залежить від кількох параметрів, що характеризують двійникову микроструктуру кристалу, а також ступеню тетрагональності.

The intensity distributions of the X-rays scattered in the tetragonal single crystal, which represent a complex of the twin domains separated by the coherent parallel boundaries, are simulated. The calculations are performed by using the Monte

Carlo method within the framework of a kinematical approach. The thickness distributions of the twin domains are defined according to the geometrical, Gaussian and *log normal* functions. 'Critical' effects of the X-ray scattering are found, namely there is transformation of the tetragonal doublet into singlet or multiplet. As demonstrated, each of characteristics of the tetragonal doublet profile depends on a few parameters of the twin microstructure of a crystal and cell tetragonality as well.

**Ключевые слова:** дифракция рентгеновских лучей, диффузное рассеяние, тетрагональный кристалл, двойники, сателлиты.

*(Получено 8 сентября 2000 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из существенных особенностей структуры тетрагональных кристаллов, формирующейся в процессе ферроэластических (мартенситных) переходов, является их двойникование, что приводит к образованию полидоменной микроstructures [1]. Показано, что свойства таких кристаллов и их поведение во внешних полях во многом определяются параметрами микроstructures. Поэтому изучению характеристик полидоменного строения кристаллов в последнее время уделяется большое внимание. К наиболее важным закономерностям, свойственным полидоменной микроstructures ферроэластиков, относят следующие.

I. Экспериментально показано [2], что домены группируются в комплексы, в каждом из которых присутствуют домены, находящиеся по отношению друг к другу в двойниковой ориентации по одной из плоскостей (101),  $(\bar{1}01)$ , (011) или  $(0\bar{1}1)$  (в случае орторомбических кристаллов двойниковые границы (ДГ) параллельны одной из кристаллографических плоскостей (110) или  $(\bar{1}10)$ ).

II. Границы между доменами в двойниковых комплексах являются, как правило, когерентными, что, согласно теоретическим расчетам [3–7], может вызывать их размытие: между доменами формируются области конечной ширины (двойниковые стенки), в которых параметры решетки постепенно изменяются от значений, свойственных одному домену, к значениям, свойственным другому. Двойниковые стенки были обнаружены экспериментально [8–24] и показано, что их ширина зависит от температуры, а также от химического состава вещества и может составлять от нескольких единиц до нескольких десятков межплоскостных расстояний [2, 8–24].

III. Средняя толщина доменов изменяется в широких пределах (от нескольких микрон до нескольких нанометров) и существенно зависит от размера кристаллита (зерна) [25–30]. Исследования статистики распределения доменов по размерам в таких кристаллах весьма

ограничены. К настоящему времени экспериментально установлены как одномодальное [31], так и бимодальное [32] распределения толщин двойников.

Таким образом, параметры полидоменной микроструктуры кристаллов, формирующихся при ферроэластических переходах, могут изменяться в широких пределах в зависимости от состава, размера кристалла и температуры, а также внешних воздействий на кристалл.

Для понимания процессов, вызывающих изменение физических характеристик ферроэластиков (механических, оптических, магнитных и электрических), важным является установление корреляции между этими характеристиками и параметрами микроструктуры кристаллов. Решение подобной задачи предполагает, что значения экспериментально определяемых характеристик микроструктуры имеют высокую степень усреднения по объему кристалла. В этом отношении просвечивающая электронная микроскопия является не совсем удобным методом вследствие локального характера полученной информации, а также сложностей, возникающих при исследовании структуры кристаллов во внешних полях. Кроме того, процесс приготовления образцов для электронно-микроскопических исследований может вызывать изменения микроструктуры по сравнению с массивными образцами. Метод рентгеновской дифрактометрии, который широко используется при исследовании фазовых и структурных превращений в ферроэластиках, представляется перспективным также и для исследования их микроструктурных характеристик.

Предпосылкой для такого утверждения является то, что в ряде случаев дифракционная картина от ферроэластических полидоменных кристаллов существенно отличается от картины, свойственной монодоменным тетрагональным кристаллам, в которых тетрагональная симметрия не является результатом ферроэластического перехода. Наиболее характерными особенностями дифрактограмм от двойникованных тетрагональных кристаллов являются аномальное уширение и асимметрия пиков тетрагональных дублетов [23, 24], а также высокая интенсивность диффузного рассеяния в пространстве между пиками, величина которой зависит от внешних полей и резко возрастает при приближении к температуре перехода в параэлектрическое (кубическая структура) состояние [2]. Выполненные ранее расчеты рассеянной интенсивности рентгеновских лучей в кристаллах с полидоменной структурой показали, что подобные особенности дифракционной картины могут быть обусловлены определенной микроструктурой кристаллов. Так, в частности, было показано [33, 34], что средняя ширина двойниковых доменов может оказывать существенное влияние на профиль пиков тетрагонального дублета: при ее уменьшении пики становятся асимметричными и даже наблюдается их смещение при неизменном значении степени тетра-

гональности. При этом повышается также интенсивность диффузного рассеяния между пиками дублета.

Следует отметить, что эти результаты были получены для упрощенной модели расположения невзаимодействующих ДГ в кристалле, по которой распределение толщин двойников описывалось геометрической функцией. К повышению рассеянной интенсивности между компонентами дублета приводит и наличие в кристалле размытых ДГ, то есть, двойниковых стенок. Количественная оценка влияния объемной доли двойниковых стенок на диффузное рассеяние впервые проведена в работе [35] в предположении, что расстояние между ними больше длины когерентности. Проведенное в работе [36] исследование совместного влияния толщины двойниковых доменов и толщины двойниковых стенок показало, что интенсивность между пиками тетрагонального дублета зависит от обеих этих характеристик двойниковой микроструктуры кристалла.

Сопоставление результатов экспериментальных и теоретических исследований показывает, что двойниковая микроструктура кристалла имеет свое отражение в дифракционной картине, а именно, в особенностях профилей тетрагональных дублетов. Следовательно, возможно установление количественной взаимосвязи между характеристиками дифракционной картины (например, положения и полуширины компонент тетрагонального дублета, соотношение величины интенсивности в пике и между пиками), и характеристиками двойниковой микроструктуры кристалла. Актуальным с этой точки зрения представляется проведение теоретического анализа особенностей дифракционных картин в зависимости от параметров двойниковой микроструктуры кристалла.

В настоящей работе последовательно анализируется влияние различных характеристик двойниковой микроструктуры тетрагонального кристалла на распределение рассеянной интенсивности. На основе полученных результатов об изменении профиля тетрагонального дублета сделан вывод о некорректности определения параметров микроструктуры по отдельным характеристикам дифракционных пиков дублета. Оказалось, что в случае когерентных границ между двойниковыми доменами распределение рассеянной интенсивности сложным образом зависит от всех характеристик микроструктуры: изменение любого параметра, характеризующего микроструктуру, вызывает изменение всего профиля тетрагонального дублета, включая изменение положений составляющих его компонент.

## **2. СТРУКТУРА ПОЛИДОМЕННОГО ТЕТРАГОНАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА**

Для ясности представления, рассмотрим отдельно используемые в

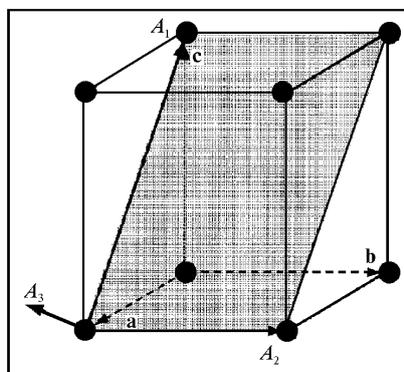
работе кристаллографическое описание тетрагонального кристалла с двойниковыми доменами и описание собственно двойниковой микроструктуры. С точки зрения кристаллографии структура кристалла определяется расположением атомов в двойниковых доменах и границах двойников; плотность и статистика расположения двойниковых границ (другими словами, распределение двойниковых доменов по толщинам) являются характеристиками микроструктуры.

## 2.1. Кристаллография

При моделировании кристалла предполагалось, что его разбиение на двойниковые домены оставляет неизменным расположение атомов в плоскостях, параллельных плоскости двойникового, а также расстояние между этими плоскостями. Для описания двойникового кристалла удобно ввести систему координат (Рис. 1), в которой оси  $A_1$  и  $A_2$  расположены в плоскости двойникового, а ось  $A_3$  перпендикулярна этой плоскости.

Взаимосвязь между векторами  $(A_1, A_2, A_3)$  введенной системы координат и векторами  $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$  системы координат, обычно используемой при описании тетрагонального кристалла, а также соответствующими индексами Миллера  $(H, K, L)$  и  $(h, k, l)$  имеет вид:

$$\begin{aligned} A_1 &= \mathbf{c} - \mathbf{a}; & H &= l - h; \\ A_2 &= \mathbf{b}; & K &= k; \\ A_3 &= \mathbf{a}\eta^2/(\eta^2 + 1) + \mathbf{c}/(\eta^2 + 1); & L &= h\eta^2/(\eta^2 + 1) + 1/(\eta^2 + 1). \end{aligned}$$



**Рисунок 1.** Схема расположения атомов в элементарной ячейке тетрагонального кристалла с указанием базисных векторов  $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$  в общепринятой и  $(A_1, A_2, A_3)$  введенной системах координат; темным цветом показана одна из возможных плоскостей двойникового.

В новой системе координат структуру кристалла можно описать задавая взаимное расположение идентичных атомных слоев (или прослоек, состоящих из группы слоев), параллельных плоскости двойникования (Рис. 2а). Если какой-либо слой выбрать за нулевой, то расположение  $n$ -го атомного слоя относительно нулевого можно представить вектором  $\mathbf{r}_n$  (см. Рис. 2а):

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{A}_3 n + (\mathbf{A}_1/2 + \bar{\delta})n - 2\bar{\delta} k_n,$$

где

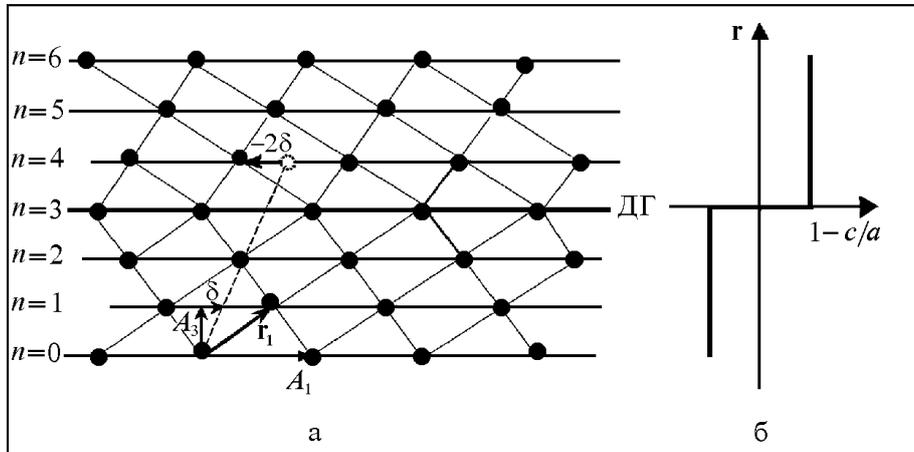
$$\bar{\delta} = \mathbf{A}_1(\eta^2 - 1)/2(\eta^2 + 1),$$

$\eta = c/a$  — степень тетрагональности кристалла, а  $k_n$  — число атомных слоев с двойниковой ориентацией по отношению к нулевому слою, расположенных между нулевым и  $n$ -м слоями.

Предположение о неизменности расстояний между атомными плоскостями, параллельными плоскости двойникования, дает возможность записать вектор  $\mathbf{r}_n$  в виде

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{A}_3 n + \mathbf{A}_1 \Delta_n,$$

где  $\Delta_n$  означает сдвиг  $n$ -го слоя относительно нулевого. Понятно, что величина  $\Delta_n$  определяется не только параметрами  $c$  и  $a$  ячейки тетрагонального кристалла, но и параметрами двойниковой микроструктуры, то есть, типом двойниковых границ, их плотностью и функцией



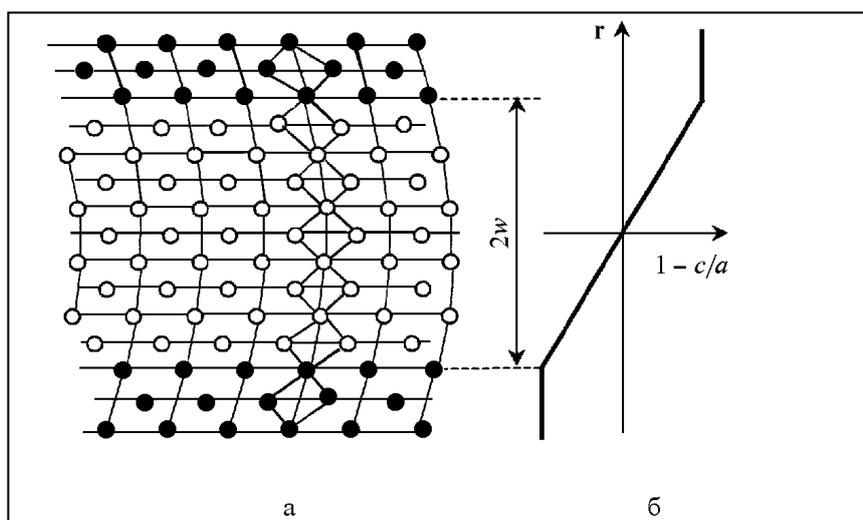
**Рисунок 2.** Схематическое представление укладки атомных слоев в области резкой двойниковой границы (а) и изменение величины  $1 - c/a$  при переходе через границу (б).

распределения в кристалле. В случае резких двойниковых границ, то есть, скачкообразного изменения степени тетрагональности на границе смежных двойниковых доменов (Рис. 2б) выражение для  $\Delta_n$  имеет простой вид:

$$\Delta_n = \frac{m\eta^2}{\eta^2 + 1} + k_n \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 1}.$$

В кристалле с размытыми ДГ (двойниковыми стенками) величина  $\Delta_n$  будет зависеть также от того, каким образом изменяется тетрагональность в двойниковой стенке. В этом случае выражение для  $\Delta_n$  имеет громоздкий вид и здесь не приводится.

Используемая в работе модель кристалла с размытыми двойниковыми границами схематически представлена на Рис. 3. При моделировании укладки атомных слоев в двойниковой стенке, т. е. в переходной области между двумя смежными доменами со взаимно двойниковой ориентацией, предполагалось линейное изменение величины  $u = 1 - \eta$  от  $-u$  до  $u$  (или от  $u$  до  $-u$ ), как это показано на Рис. 3б. Подчеркнем, что межплоскостные расстояния остаются постоянными и в двойниковой стенке. Поскольку в двойниковой стенке структура кристалла отличается от структуры собственно двойниковых доменов, это дает основание рассматривать такой кристалл как квазидвойниковый [13].



**Рисунок 3.** Схематическое представление укладки атомных слоев в кристалле в области размытой двойниковой границы (а) и соответствующее этому случаю изменение величины  $1 - c/a$  (б). Через  $2w$  обозначена толщина двойниковой стенки.

## 2.2. Микроструктура

Как уже отмечалось, в литературе экспериментальных данных о статистике распределения толщин двойниковых доменов существует чрезвычайно мало. Теоретические работы, посвященные этому вопросу, авторам неизвестны.

Поэтому при моделировании полидоменного строения кристаллов статистические законы распределения доменов по размерам выбирались исходя из известных экспериментальных результатов, а также на основе простых представлений о возможном взаимодействии ДГ друг с другом.

Геометрическое распределение толщин двойниковых доменов получается в том случае, если между ДГ отсутствует какое-либо взаимодействие. Это означает, что вероятность,  $P(m)$ , расположения ДГ на расстоянии  $m$  атомных слоев от ближайшей предыдущей ДГ не зависит от  $m$  и при любом  $m$  равна значению плотности ДГ,  $\alpha$ , в кристалле (Рис. 4б). Тогда распределение,  $N(m)$ , расстояний между соседними ДГ (т. е. распределение ширины доменов) описывается функцией  $N(m) = \alpha(1 - \alpha)^{m-1}$  (Рис. 4а). Средняя ширина доменов,  $m_{av}$ , в этом случае равна  $m_{av} = 1/\alpha$ .

Нормально-логарифмическое распределение удовлетворительно описывает экспериментальные данные, полученные авторами работы [31] при исследовании двойниковой микроструктуры керамики  $(Pb,Zr)TiO_3$  (Рис. 4в). Вид функции распределения в этом случае определяется двумя параметрами: положением средней линии  $\mu$  и дисперсией функции распределения  $\sigma$ :

$$N(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi m \ln \sigma}} \exp \left[ -\frac{\ln^2(m/\mu)}{2 \ln^2 \sigma} \right],$$

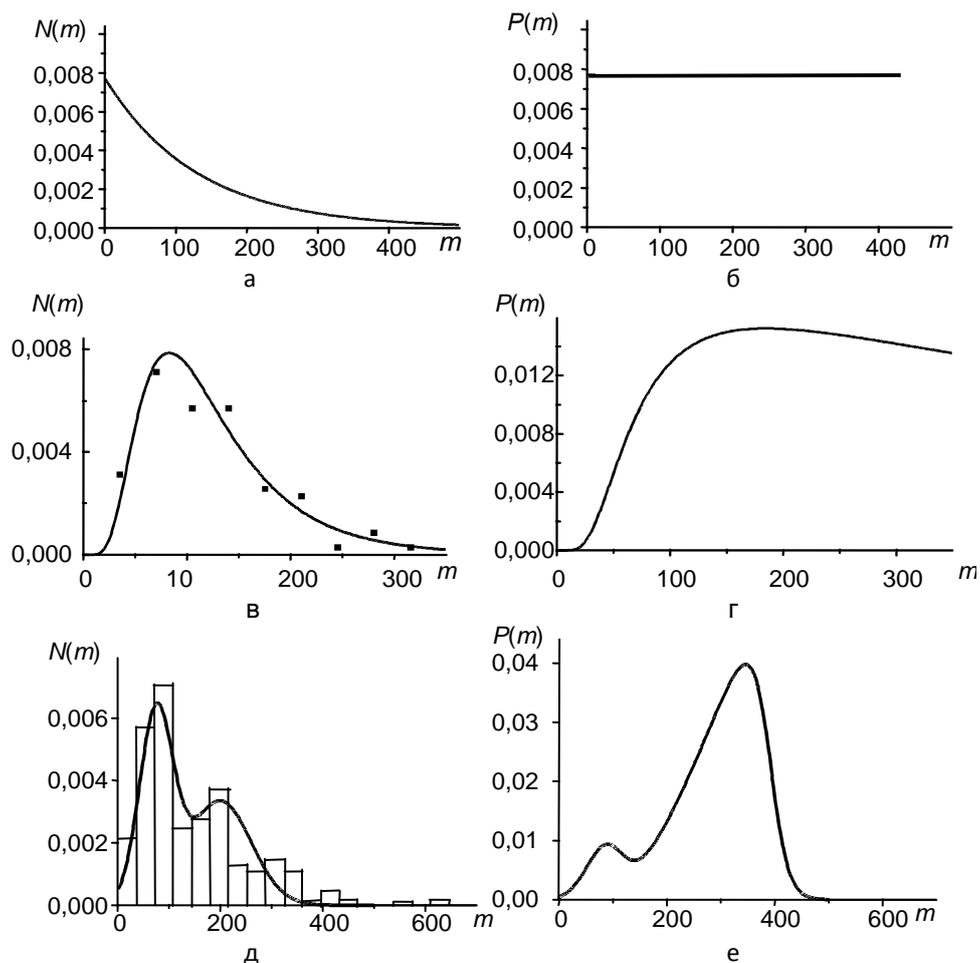
а средняя ширина доменов равна

$$m_{av} = \mu \exp\{(\ln^2 \sigma)/2\}.$$

Для определения функции  $P(m)$ , соответствующей нормально-логарифмическому распределению ширины доменов, нужно исходить из того, что

$$N(m_i) = P(m_i) \prod_{j=1, (i-1)} [1 - P(m_j)].$$

Поскольку  $P(1) = N(1)$ , то для определения всех последующих значений  $P(m)$  необходимо решить систему рекуррентных уравнений с определенными левыми частями. Рассчитанное по этой процедуре распределение вероятности  $P(m)$  имеет немонотонный вид (Рис. 4г), что свидетельствует о преимущественной вероятности расположе-



**Рисунок 4.** Распределения доменов по толщинам в случае геометрического (а), нормально-логарифмического (в) и бимодального закона (д) и соответствующие им распределения вероятности появления ближайшей ДГ через  $m$  атомных слоев от предыдущей (б, г и е, соответственно). Приведенные на рисунке гистограммы соответствуют пересчитанным в количество атомных слоев расстояниям между ДГ, определенным экспериментально в [31, 32].

ния двух соседних ДГ на некотором расстоянии друг от друга и, таким образом, о наличии корреляции в их расположении. С уменьшением дисперсии зависимость  $P(m)$  постепенно трансформируется в колоколоподобное распределение, ширина которого тем меньше, чем меньше значение  $\sigma$  (для заданного  $\mu$ ). Другими словами, уменьшение  $\sigma$  соответствует усилению корреляции в расположении ДГ и переходу к их упорядочению.

Еще одним существенным отличием нормально-логарифмического распределения от геометрического является то, что при уменьшении  $m$  до определенного значения вероятность появления ДГ резко падает до нуля. На функции  $P(m)$  это проявляется в виде ступеньки, характерной для модели ближнего порядка в расположении ДГ.

Бимодальное распределение толщин доменов наблюдали в [32] при исследовании полидоменной структуры орторомбических кристаллов (Рис. 4д). В настоящей работе бимодальное распределение моделировалось суммой двух гауссианов с отличающимися параметрами:

$$N(m) = wG_1(m_1, \gamma_1) + (1 - w)G_2(m_2, \gamma_2),$$

где  $w$  — объемная доля одного из гауссианов;  $2\gamma_i$  — полуширина  $i$ -го гауссиана,  $m_i$  — положение максимума  $i$ -го гауссиана. Средний размер двойников в этом случае определяется формулой

$$m_{av} = wm_1 + (1 - w)m_2.$$

На зависимости  $P(m)$ , соответствующей бимодальному распределению ширины двойников (Рис. 4е), также присутствует два максимума, что можно рассматривать как формирование сверхрешетки ДГ со сложным периодом упорядочения.

Отметим, что при определенных значениях параметров формы рассмотренных распределений толщин двойников могут быть подобными друг другу. Например, форма нормально-логарифмического распределения при больших значениях  $\sigma$  приближается к форме геометрического, а при значениях  $\sigma$ , близких к 1, — к распределению Гаусса.

Вместе с тем, в общем случае каждый тип функции распределения имеет свои особенности, которые нельзя получить, используя другие распределения.

### 3. МЕТОД РАСЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Представление двойникового кристалла в виде набора идентичных атомных плоскостей, смещенных определенным образом друг относительно друга в направлении, параллельном этим плоскостям (Рис. 2) дает возможность применить для расчета рассеянной интенсивности подход, развитый ранее для кристаллов с дефектами упаковки [37–40].

В соответствии с этим подходом выражение для интенсивности,

рассеянной кристаллом, состоящем из  $N$  однотипных атомных слоев, имеет вид

$$I(HKh_3) = C \sum_{m=-N}^N (N - |m|) \exp(2\pi i m h_3) \langle \exp 2\pi i H \Delta_m \rangle, \quad (1)$$

где  $H$  и  $K$  — индексы узлов обратной решетки, расположенные вдоль осей  $A_1^*$  и  $A_2^*$  соответственно;  $h_3$  — непрерывная переменная вдоль оси  $A_3^*$ ;  $C$  — константа;  $\Delta_m = (\Delta_{n+m} - \Delta_n)$  — смещение друг относительно друга двух атомных слоев, разделенных  $m$  межплоскостными расстояниями;  $\langle \exp 2\pi i H \Delta_m \rangle$  — усреднение величины  $\exp 2\pi i H \Delta_m$  по всем парам слоев, отстоящих друг от друга на  $m$  межплоскостных расстояний. Из (1) видно, что величина рассеянной интенсивности как функция расположения ДГ определяется значением  $\langle \exp 2\pi i H \Delta_m \rangle$  и этот член равняется нулю для  $H = 0$ . Как следствие, наличие ДГ в кристалле не влияет на форму узлов, расположенных на стержнях обратной решетки с индексами  $H = 0$  (это соответствует отражениям  $hhh$  в общепринятой системе координат). И наоборот, для стержней обратной решетки с  $H \neq 0$  и любых значений  $K$  распределение рассеянной интенсивности вдоль  $h_3$  зависит от концентрации и функции распределения ДГ в кристалле.

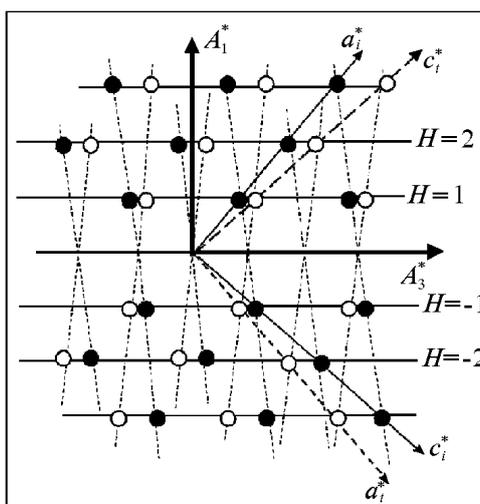
Схема обратной решетки двойникового тетрагонального кристалла показана на Рис. 5.

Распределение рассеянной кристаллом с ДГ интенсивности является периодической по  $h_3$  функцией с периодом равным 1. Поэтому для определения основных закономерностей распределения интенсивности вдоль стержня с заданным значением  $H$  достаточно рассчитать распределение интенсивности на одном периоде идентичности обратной решетки.

Учитывая то, что на периоде идентичности присутствует только одна пара дифракционных пиков, составляющих тетрагональный дублет (Рис. 5), для исследования влияния двойниковой микроструктуры на дифракционную картину вдоль стержня с заданным значением  $H$  достаточно исследовать распределение рассеянной интенсивности вблизи любого тетрагонального дублета, расположенного на этом стержне (на стержнях с нечетными  $H$  компоненты тетрагонального дублета расположены симметрично относительно значений  $h_3 = 0,5 \pm M$ , а для четных  $H$  — относительно значений  $h_3 = 1 \pm M$ , где  $M = 0, 1, 2, \dots$ ).

Таким образом, проблема определения дифракционных эффектов, обусловленных двойниковой микроструктурой кристалла, сводится к вычислению  $\langle \exp 2\pi i H \Delta_m \rangle$ . Эту величину можно рассчитать, если вероятности  $P_{ij}(m)$  того, что два атомных слоя, разделенных расстоянием  $mA_3$  находятся в положениях  $i$  и  $j$ , могут быть выражены через вероятности появления двойниковой границы.

В настоящей работе значение выражения  $\langle \exp 2\pi i H \Delta_m \rangle$  определяли



**Рисунок 5.** Наложенные плоскости (010) обратных решеток двух взаимно двойниковых ориентаций ( $i$  и  $t$ ) тетрагонального кристалла.

численно. Для этого методом Монте Карло послойно «выращивали» кристалл размером 500000 слоев по схеме: с вероятностью  $1 - P(m)$  величина смещения следующего атомного слоя относительно предыдущего соответствовала той, при которой сохраняется укладка слоев, свойственная исходной ориентации; с вероятностью  $P(m)$  следующий атомный слой занимал двойниковое положение относительно предыдущего, то есть возникала ДГ. Парные корреляционные функции слой-слой вычислялись для значений  $m$  от 0 до 500 и усреднялись по всему «выращенному» кристаллу.

Ниже рассмотрены особенности распределений интенсивности в обратном пространстве вдоль стержней с заданными значениями  $H$  вблизи узлов обратных решеток исходной и двойниковой ориентаций, рассчитанные для кристаллов с различными функциями распределения толщин двойниковых доменов.

#### 4. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ДВОЙНИКОВОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ МОНОКРИСТАЛЛА

В разделе представлены результаты, свидетельствующие о возможности качественной трансформации профиля тетрагонального дублета в случае, когда параметры двойниковой микроструктуры кристалла достигают некоторых критических значений. Одно из критических явлений (трансформация тетрагонального дублета в синглет) было ранее теоретически обнаружено [33] для кристаллов, содер-

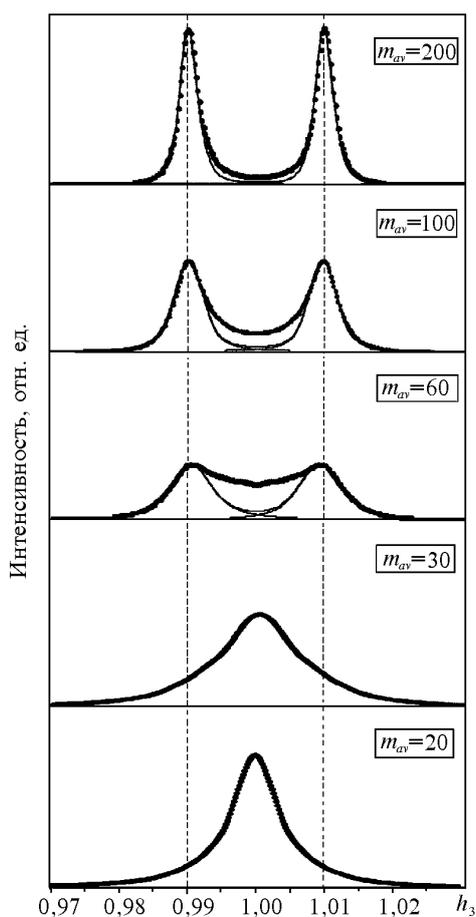
жащих двойниковые домены с распределением их толщин по однопараметрическому геометрическому закону. В настоящей работе для моделирования двойниковой микроструктуры кристалла использовались функции с двумя независимо изменяемыми параметрами: средней толщиной доменов и дисперсией их распределения по толщинам.

#### 4.1. Критическая толщина двойниковых доменов

Рассмотрим кристалл с постоянной степенью тетрагональности и резкими двойниковыми границами, микроструктура которого изменяется таким образом, что средняя толщина двойниковых доменов,  $m_{av}$ , уменьшается при неизменном значении дисперсии распределения,  $\sigma$ . Дифракционные эффекты, обусловленные изменением значения  $m_{av}$ , иллюстрируют показанные на Рис. 6 распределения интенсивности, которые были получены для случая нормально-логарифмического закона распределения толщин двойников. Сразу же отметим, что расчеты, выполненные с использованием других, описанных выше статистических функций, показали, что вид функции распределения оказывает только незначительное количественное, но не качественное влияние на процесс изменения дифракционной картины.

Из представленных на Рис. 6 зависимостей видно, что с уменьшением средней толщины доменов пики дублета уширяются и заметно возрастает интенсивность диффузного рассеяния, локализованного в пространстве между пиками. Величина этой интенсивности не соответствует суммарной интенсивности вследствие перекрытия «хвостов» уширяющихся пиков, если предположить, что их форма должна оставаться симметричной. Таким образом, нужно говорить либо о появлении «дополнительной» рассеянной интенсивности в пространстве между симметричными пиками тетрагонального дублета при уменьшении средней толщины двойниковых доменов, либо об асимметричном уширении пиков. Важно то, что при некоторой средней толщине доменов (для случая, представленного на Рис. 6, она составляет приблизительно 30 атомных слоев) пики тетрагонального дублета сливаются, образуя один широкий пик, положение которого совпадает с узлом обратной решетки ГЦК кристалла. При дальнейшем уменьшении средней толщины доменов этот синглетный пик сужается.

Уменьшение средней толщины двойников приводит также к изменению положений пиков дублета: они смещаются из позиций, соответствующих заданным значениям параметров решетки  $c$  и  $a$ , навстречу друг другу, то есть, по направлению к узлу обратной решетки ГЦК-кристалла. Причем, величина смещения при заданных степени тетрагональности и средней толщине доменов зависит от вида



**Рисунок 6.** Распределения интенсивности (●) в окрестности узлов обратной решетки тетрагонального кристалла, расположенных на стержне с  $H = 2$ , рассчитанные при разных значениях средней толщины  $m_{av}$  двойниковых доменов, распределенных по нормально-логарифмическому закону ( $c/a = 1,01$ ). Сплошные линии соответствуют сумме интенсивностей компонент дублета в предположении их симметричной формы; пунктирными линиями показаны положения компонент при заданных значениях параметров решетки  $c$  и  $a$  для кристалла с толстыми двойниковыми доменами.

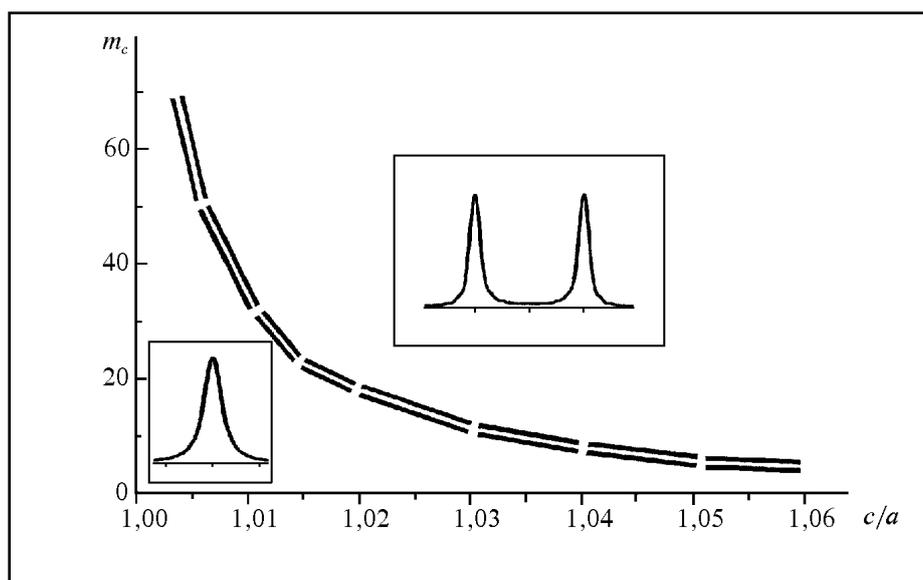
функции распределения двойников по толщинам: наибольшее смещение наблюдалось для геометрической функции, а наименьшее — для нормально-логарифмической.

Влияет, кроме того, и значение дисперсии распределения. Так, в случае нормально-логарифмического распределения при  $\sigma \geq 2,0$ , уменьшение значения  $m_{av}$  отражается на дифракционной картине только в уширении пиков дублета и возрастании интенсивности в

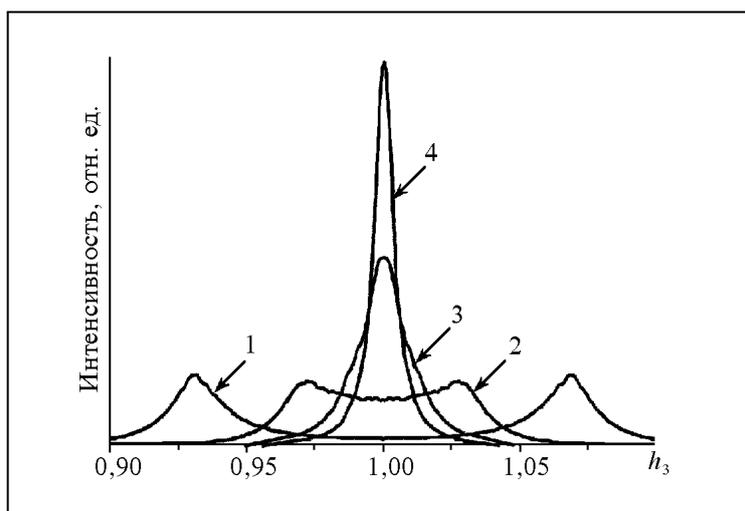
междублетном пространстве, положения же компонент дублета практически не изменяются. При меньших значениях  $\sigma$ , наряду с этими изменениями происходит также сближение пиков дублета. Противоположное влияние оказывает величина дисперсии гауссового распределения. Объяснить этот эффект можно, по-видимому, соотношением между объемными долями относительно тонких и толстых двойниковых доменов при разных значениях параметров этих статистических функций: чем больше доля тонких доменов, тем больше величина смещения пиков. В общем же случае, величина смещения пиков чрезвычайно мала до значений  $m_{av}$  порядка 100 атомных слоев и заметно возрастает при меньших значениях.

Критическая средняя толщина двойников,  $m_c$ , при которой происходит переход от дублета к синглету, зависит от типа функции распределения толщин двойников, а также от величины дисперсии. Однако эта зависимость не является значительной, значения  $m_c$  в рассмотренных нами случаях отличались на величину порядка 10 атомных слоев. Следовательно, если иметь в виду только параметры двойниковой структуры, то дифракционный эффект трансформации тетрагонального дублета в синглет определяется, главным образом, средним значением толщины двойниковых доменов.

Что касается кристаллографических параметров, то расчеты показали, что эффект «критической» толщины зависит определенным



**Рисунок 7.** Зависимость критического значения средней толщины доменов,  $m_c$ , при котором тетрагональный дублет на стержне с  $H = 2$  трансформируется в синглет, от степени тетрагональности  $c/a$ .



**Рисунок 8.** Изменение профиля тетрагонального дублета, происходящее при изменении степени тетрагональности, для постоянного значения средней толщины доменов  $m_{av} = 20$ : 1, 2, 3 и 4 соответствуют значениям  $c/a$ , равным 1,06, 1,03, 1,015 и 1,01 соответственно.

образом от степени тетрагональности: чем меньше значение  $c/a$ , тем больше средняя толщина доменов, при которой тетрагональный дублет превращается в синглет. Зависимость величины  $m_c$  от степени тетрагональности для пиков, расположенных на стержне обратной решетки с индексом  $H = 2$ , показана на Рис. 7.

Существенная зависимость критической средней толщины доменов от степени тетрагональности в некоторых случаях может оказать влияние на точность определения температуры перехода структуры кристалла от тетрагональной к кубической. Экспериментально установлено, что при приближении к точке фазового перехода степень тетрагональности непрерывно уменьшается. Если при этом двойниковая микроструктура кристалла не изменяется, то трансформация дифракционной картины может происходить подобно тому, как показано на Рис. 8. Из этого рисунка видно, что при заданных параметрах микроструктуры исчезновение тетрагонального расщепления происходит задолго до того, как степень тетрагональности обращается в ноль. Поэтому есть основание предполагать, что в некоторых случаях значение температуры перехода ферроэластиков из тетрагонального в кубическое состояние, определенное рентгенографическими методами, может быть заниженным.

Изменение значения индекса  $H$  ( $H = h - l$ , где  $h$  и  $l$  — индексы узлов обратной решетки в общепринятой для тетрагонального кристалла системе координат) влияет на дифракционную картину по-

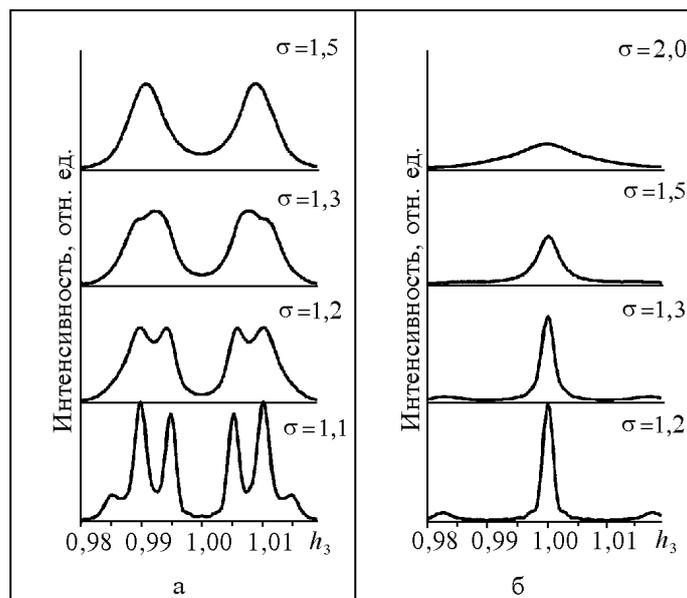
добно тому как это происходит при изменении степени тетрагональности (см. также [34]). То есть, при заданной степени тетрагональности синглетный пик вблизи узлов с меньшими значениями  $H$  будет наблюдаться при больших значениях  $m_c$ .

## 4.2. Критическая дисперсия

Использование нормально-логарифмической и гауссовой функций для моделирования микроструктуры кристалла позволило исследовать влияние упорядочения двойниковых границ на дифракционную картину, степень которого отражается в значении дисперсии распределения толщин двойников. Поскольку, как это показано выше, существует «критическая» средняя толщина двойников (зависящая от степени тетрагональности кристалла и индекса узла), выше и ниже которой распределения интенсивности кардинально отличаются, проанализируем обусловленные влиянием дисперсии изменения отдельно для двух случаев:  $m_{av} > m_c$  и  $m_{av} < m_c$  (Рис. 9).

Дифракционные картины, рассчитанные при разных значениях дисперсии нормально-логарифмического распределения,  $\sigma$ , вблизи узлов обратных решеток 002/200 для кристалла с постоянными степенью тетрагональности и средней толщиной двойников, значение которой больше критического, представлены на Рис. 9а. Как видно из рисунка, при уменьшении значения  $\sigma$  пики дублета сначала уширяются, а затем на профилях пиков проявляется тонкая структура и при дальнейшем уменьшении  $\sigma$  каждая из компонент тетрагонального дублета расщепляется на несколько пиков. Одни из этих пиков расположены вблизи положений, соответствующим узлам обратных решеток взаимно двойниковых ориентаций (в дальнейшем будем называть эти пики структурными). Другие пики расположены со стороны больших и меньших значений  $h_3$  относительно структурных пиков (сателлитные пики). В большинстве случаев интенсивность сателлитов, расположенных между структурными пиками, выше интенсивности сателлитов, которые появляются вне этого пространства.

Для случая  $m_{av} < m_c$  изменение дифракционной картины при уменьшении  $\sigma$  иллюстрируют распределения интенсивности, представленные на Рис. 9б. Напомним, что при больших значениях дисперсии в этом случае на распределении интенсивности присутствует только один пик, положение которого совпадает с узлом обратной решетки ГЦК-кристалла. Здесь, в отличие от предыдущего случая, с уменьшением  $\sigma$  сначала ширина синглетного пика уменьшается и наблюдается рост диффузной интенсивности на некотором удалении от пика. При достижении  $\sigma$  некоторого критического значения это диффузное рассеяние трансформируется в два сателлита, расположенных симметрично по обе стороны пика, находящегося в узле обратной решетки кубического кристалла. В общем случае положе-



**Рисунок 9.** Распределения интенсивности на стержне обратной решетки с  $H=2$ , рассчитанные для кристалла с  $c/a = 1,01$  при различных значениях дисперсии  $\sigma$  нормально-логарифмического распределения толщин доменов при постоянной средней толщине доменов  $m_{av} = 100$  (а) и 30 (б) атомных слоев.

ния этих сателлитов не совпадают с теми, которые определяются степенью тетрагональности кристалла.

Следовательно, в случае когерентных двойниковых границ в кристалле существует не только «критическая» средняя толщина доменов, но и «критическая» дисперсия распределения их толщин ( $\sigma_c$ ), по достижению которой происходит качественное изменение дифракционной картины, выражающееся в появлении сателлитных пиков.

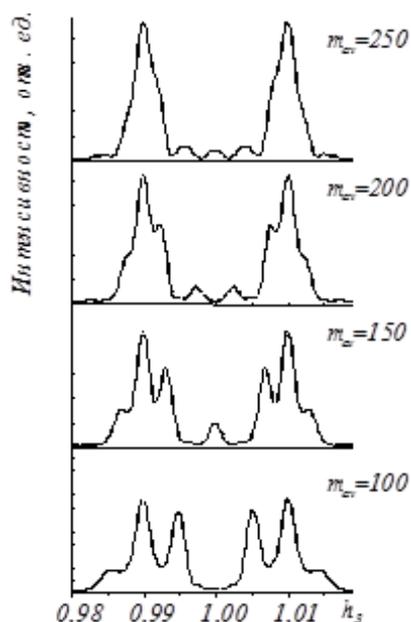
Отметим, что дифракционная картина, качественно подобная представленной на Рис. 9б при  $\sigma < 1,3$  (т. е. случай  $m_{av} < m_c$  и  $\sigma < \sigma_c$ ), наблюдалась при исследовании монокристаллов  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  фотометодом [13]. Дифракционные эффекты, подобные случаю  $m_{av} > m_c$  и  $\sigma < \sigma_c$ , наблюдали в работе [41].

#### 4.3. Упорядоченное расположение ДГ

Наличие сателлитов, обусловленное достаточно малым значением дисперсии распределения доменов по толщинам, является дифракционным признаком корреляции в расположении ДГ. Степень корреляции тем больше, чем меньше величина дисперсии. Для характе-

ристики упорядоченных состояний важным представляется определение величины периода и степени упорядочения сверхрешетки ДГ. В связи с этим рассмотрим более детально влияние параметров двойниковой микроструктуры на дифракционную картину при условии, что дисперсия распределения толщин двойников меньше, чем ее критическое значение. Поскольку в случае нормально-логарифмического распределения ширины распределений для разных средних значений отличаются при одном и том же значении дисперсии  $\sigma$ , исследуем влияние среднего периода сверхрешетки ДГ, используя функцию Гаусса.

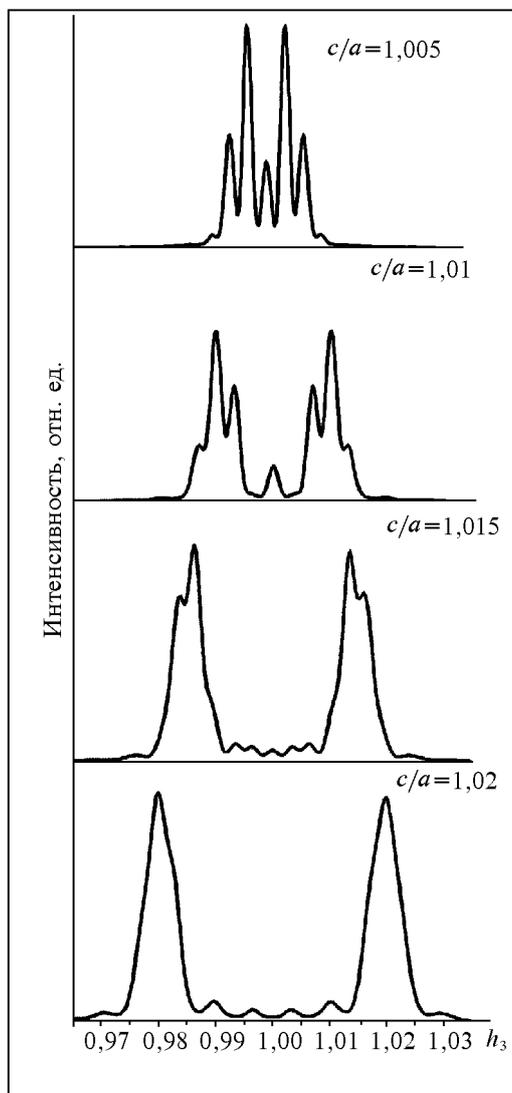
На Рис. 10 представлены распределения интенсивности, рассчитанные при различных  $m_{av} > m_c$  для фиксированного значения дисперсии гауссового распределения,  $\gamma$ , которое меньше критической величины, т.е. для случая, когда на дифракционных картинах присутствуют сателлиты. Видно, что при изменении  $m_{av}$  изменяются не только положения сателлитных пиков, но и их число: возрастание  $m_{av}$  приводит к увеличению общего числа пиков за счет появления сателлитов более высоких порядков, чем первый. Что касается положений сателлитов, то они определяются средней толщиной доменов, а именно, сателлиты располагаются на расстояниях  $q_n =$



**Рисунок 10.** Распределения интенсивности на стержне обратной решетки с  $H=2$ , рассчитанные для кристалла с  $c/a = 1,01$  при значении дисперсии распределения Гаусса  $\gamma = 10$  для разных значений средней толщины доменов  $m_{av} > m_c$ .

$\pm n/(2m_{av})$  от структурных пиков, где  $n = 1, 3, \dots$  (т. е. наблюдаются спутники только нечетных порядков).

Увеличение средней толщины доменов при постоянном значении  $\gamma$  ухудшает разделение структурных пиков и спутников первого порядка (см. распределения интенсивности при  $m_{av} = 200$  и 250 слоев



**Рисунок 11.** Распределения интенсивности на стержне обратной решетки с  $H = 2$ , рассчитанные при постоянных значениях дисперсии ( $\gamma = 10$ ) и средней толщины доменов ( $m_{av} = 150$ ) гауссового закона распределения доменов по толщинам для кристаллов с различной степенью тетрагональности  $c/a$ .

на Рис. 10). Это связано с тем, что с ростом средней толщины доменов расстояние сателлитных пиков от структурных становится сравнимым с полушириной последних. Добиться их разделения при больших значениях  $m_{av}$  можно при дальнейшем уменьшении дисперсии. То есть критическое значение дисперсии (если иметь в виду разделение структурных пиков и сателлитов первого порядка, которые являются наиболее интенсивными) уменьшается при возрастании средней толщины двойниковых доменов. Отсюда можно сделать вывод, что существует значение  $m_{av}$ , выше которого структурные пики и сателлиты первого порядка сливаются даже при предельно малых значениях дисперсии. При этом, однако, могут наблюдаться сателлиты более высоких порядков, интенсивность которых намного меньше.

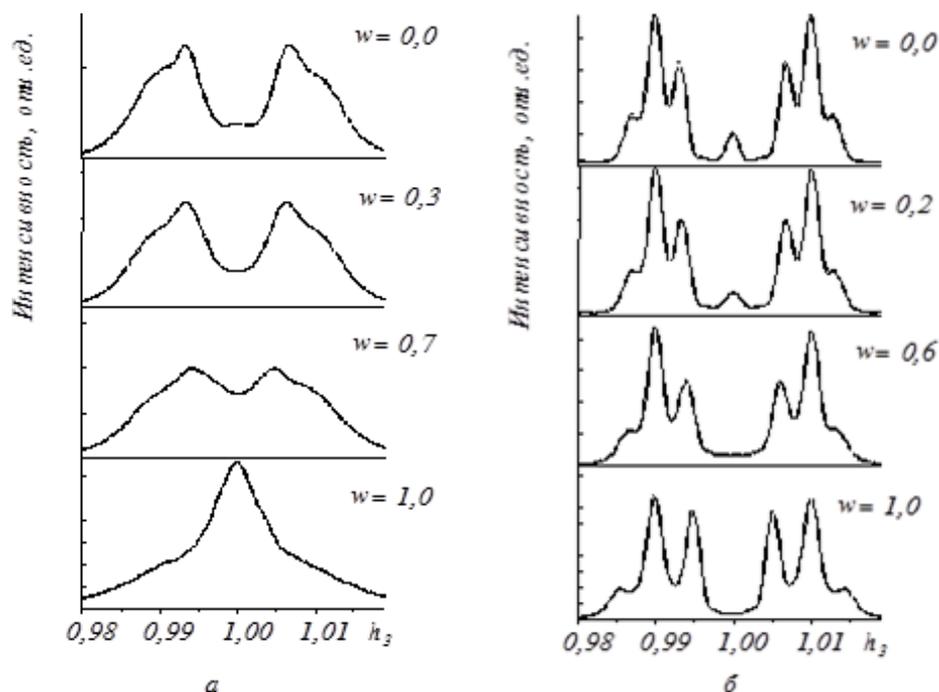
На критическое значение дисперсии существенное влияние оказывает также степень тетрагональности. Для иллюстрации этого факта на Рис. 11 представлены распределения интенсивности, рассчитанные при одних и тех же параметрах двойниковой микроструктуры  $m_{av}$  и  $\gamma$ , но для кристаллов с разной степенью тетрагональности  $c/a$ . Видно, что влияние значения  $c/a$  на дифракционную картину качественно подобно влиянию величины  $m_{av}$ : разделение структурных пиков и сателлитов первого порядка при возрастании  $c/a$  ухудшается вплоть до исчезновения расщепления, а общее число сателлитов возрастает. Однако, при любой величине степени тетрагональности сателлиты расположены таким образом, что их расстояние от структурных пиков определяются тем же выражением:  $q_n = \pm n / (2m_{av})$ .

Таким образом, определенная степень корреляции в расположении ДГ вызывает формирование дифракционной картины с сателлитными пиками, положения которых определяются средним расстоянием между ДГ ( $m_{av}$ ). Величина критической дисперсии распределения доменов по толщинам (дисперсия, при которой разделяются структурные пики и сателлиты первого порядка) зависит от средней толщины доменов и степени тетрагональности (в случае орторомбического кристалла — степени орторомбичности).

## 5. БИМОДАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИН ДОМЕНОВ

Рассматривая кристалл, в котором распределение доменов по толщинам имеет две моды, предполагалось выяснить: во-первых, существуют ли качественные особенности в распределении интенсивности, свойственные каждой из мод, и, во-вторых, какой вид имеет распределение интенсивности в случае, когда среднее значение или дисперсия одной из мод достигают критических значений.

Распределения интенсивности, представленные на Рис. 12, иллюстрируют изменения, происходящие при изменении соотношения объемных долей мод ( $w$ ) бимодального распределения. Рис. 12 а



**Рисунок 12.** Распределения интенсивности на стержне обратной решетки с  $H=2$ , рассчитанные для кристалла с бимодальным распределением толщин доменов при разных соотношениях  $w$  объемных долей мод  $(m_1, \gamma_1)$  и  $(m_2, \gamma_2)$ : а —  $m_1 = 80$ ,  $m_2 = 30$  и  $\gamma_1 = \gamma_2 = 20$ ; б —  $m_1 = 100$ ,  $m_2 = 150$ ,  $\gamma_1 = \gamma_2 = 10$ ; степень тетрагональности кристалла  $c/a = 1,01$ .

относится к случаю кристалла, в котором среднее значение одной из мод больше, а другой — меньше, чем критическая толщина двойниковых доменов, а их дисперсии больше критической. Видно, что по мере возрастания объемной доли моды с  $m_{av} < m_c$  происходит непрерывная трансформация дублета в синглет подобно тому, как это наблюдалось в случае одно-модального распределения при уменьшении средней толщины доменов (см. Рис. 6).

В случае, когда средние значения  $m_1$  и  $m_2$  обеих мод больше, а дисперсии  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  меньше критических значений (Рис. 12б), распределения интенсивности при их смешивании отличаются только положениями и числом спутных пиков. Так, сначала, при уменьшении доли моды со значением  $m_1$ , свойственные ей спутники первого порядка непрерывно смещаются в положения, соответствующие второй моде, а затем наряду со смещением формируются дополнительные спутники. При промежуточных значениях  $w$  от 0 до 1 положения пиков определяются усредненным по всему кристаллу значением толщин доменов.

Следовательно, наличие двух мод в распределении толщин доменов не приводит к появлению какой-либо качественной особенности в дифракционной картине.

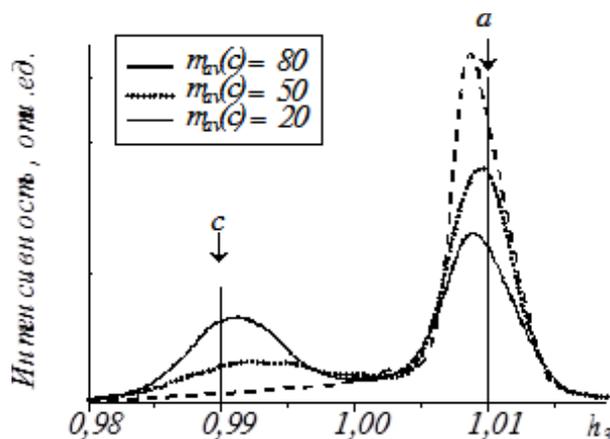
## 6. МОНОДОМЕНИЗАЦИЯ ДВОЙНИКОВОГО КОМПЛЕКСА

Приведенные выше результаты получены для тетрагонального кристалла с равновероятным распределением доменов взаимно двойниковых ориентаций. В ряде случаев, однако, объемные доли взаимно двойниковых компонент в кристалле могут отличаться. Соотношение объемных долей двойниковых компонент и распределение их по толщинам может изменяться, например, под действием прикладываемых напряжений или внешних электростатических полей [23, 24].

Поэтому представляет интерес исследовать особенности дифракции рентгеновских лучей в кристалле, в котором распределения по толщинам исходной и двойниковой компонент отличаются (для удобства будем их обозначать как *a*- и *c*-компоненты соответственно). Если исходить из введенных в работе для характеристики микроструктуры кристалла параметров, нужно рассмотреть три крайних варианта, в которых отличаются: (i) средние толщины *c*- и *a*-компонент при одинаковых значениях дисперсии распределения их толщин; (ii) дисперсии распределения толщин *c*- и *a*-компонент при одной и той же их средней толщине; (iii) как средние толщины, так и дисперсии. Причем, учитывая приведенные выше результаты, важно рассмотреть случаи, когда значение какого-либо из параметров — среднего или дисперсии — меньше критической величины.

Расчеты распределений интенсивности для кристаллов с постоянными параметрами решетки *c* и *a*, но с разными объемными долями двойников *a*- и *c*-ориентаций проводились в предположении постоянного числа ДГ в кристалле. То есть, при увеличении толщины доменов одной из ориентаций происходило соответствующее уменьшение толщины соседних доменов другой ориентации.

На Рис. 13 показаны распределения интенсивности, рассчитанные для кристаллов, в которых отличаются между собой средние толщины *a*- и *c*-компонент (следовательно, и их объемные доли), дисперсии которых больше критического значения и остаются постоянными при изменении средних значений (случай (i)). Видно, что при уменьшении средней толщины одной из компонент микроструктуры пик, соответствующий этой компоненте, уширяется и уменьшается по интенсивности вплоть до исчезновения (см. распределение интенсивности при  $m_{av} = 20$  на Рис. 13). В последнем случае на распределении интенсивности наблюдается только один пик, соответствующий той компоненте, толщина которой возрастает. Одна из сторон этого пика сильно вытянута в нижней части по направлению к узлу обрат-

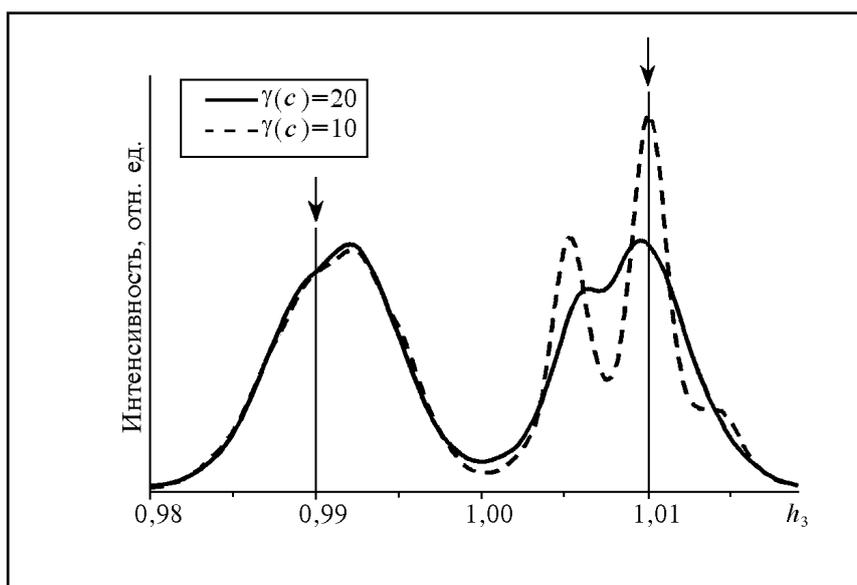


**Рисунок 13.** Распределения интенсивности на стержне обратной решетки с  $H=2$ , рассчитанные для кристалла с  $c/a = 1,01$ , содержащего взаимно двойниковые  $a$ - и  $c$ -домены, средние толщины которых  $m_{av}(a)$  и  $m_{av}(c)$  отличаются, но их сумма остается равной 200 атомным слоям. Здесь, а также на Рис. 14 и 15, стрелками указаны положения пиков, соответствующие случаю кристалла с заданной степенью тетрагональности, содержащего толстые двойники.

ной решетки компоненты, имеющей малую толщину. Обращает на себя внимание тот факт, что в процессе такого перераспределения компонент величина интенсивности между пиками тетрагонального дублета почти не меняется.

Подобное перераспределение рассеянной интенсивности наблюдалось в случае, когда кристаллы  $BaTiO_3$  подвергали внешним воздействиям [24]. Изменение дифракционной картины в противоположном направлении (переход кристалла из монодоменного состояния в полидоменное) наблюдали экспериментально в свежезакаленных сталях при исследовании релаксационных явлений, которые сопровождаются двойникованием по плоскости (011) исходных монодоменных тетрагональных кристаллов свежееобразованного мартенсита [42].

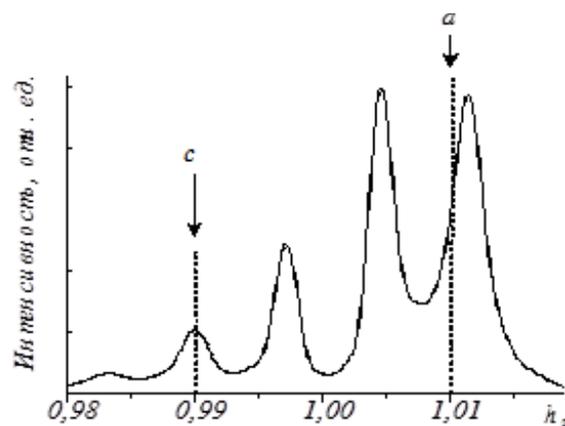
Если процесс монодоменизации в тетрагональном кристалле происходит таким образом, что по каким-то причинам в первую очередь переориентируются более тонкие двойниковые домены, дисперсия распределения толщин доменов этой ориентации будет уменьшаться и, в принципе, может достигнуть критического значения. Изменение дифракционной картины в этом случае, иллюстрируют распределения интенсивности, показанные на Рис. 14. Эти распределения интенсивности рассчитаны для случая, когда средние толщины обеих компонент больше критической толщины, а дисперсия  $c$ -компоненты уменьшается и становится меньше критического значе-



**Рисунок 14.** Распределения интенсивности на стержне обратной решетки с  $H=2$ , рассчитанные для двух значений дисперсии  $\gamma(c)$  гауссового распределения толщин  $c$ -компоненты для кристалла с  $c/a = 1,01$ , в котором средняя толщина  $a$ - и  $c$ -компоненты равна 100 атомным слоям. Дисперсия  $a$ -компоненты  $\gamma(a) = 30$  в обоих случаях.

ния. Видно, что при этом появляются спутники возле пика, соответствующего  $a$ -компоненте. Их положение относительно структурного пика определяется суммой средних толщин компонент обеих ориентаций в двойниковом комплексе. Если же дисперсия  $a$ -компоненты меньше критического значения, спутнитные пики наблюдаются вблизи пика, соответствующего  $c$ -компоненте.

Распределения интенсивности для случая, когда средние толщины  $m_{av}(a)$  и  $m_{av}(c)$  компонент больше, а их дисперсии меньше критических значений, представлены на Рис. 15. В этом случае спутнитные пики наблюдаются вблизи узлов обратной решетки каждой из компонент, причем меньшую интенсивность имеют спутники, расположенные со стороны той компоненты, средняя толщина которой меньше. Положения максимумов на распределении интенсивности нельзя связать ни с одним из значений  $m_{av}(a)$  или  $m_{av}(c)$ , что свидетельствует о формировании новой сверхрешетки ДГ. Оказалось, к тому же, что положения пиков не соответствуют также и величине  $m_{av}(a) + m_{av}(c)$ , как это можно было бы ожидать. То есть, в случае неравновероятного распределения двойниковых  $a$ - и  $c$ -компонент при значениях их дисперсий меньше критического не удалось выявить однозначную взаимосвязь между положениями пиков и периодом



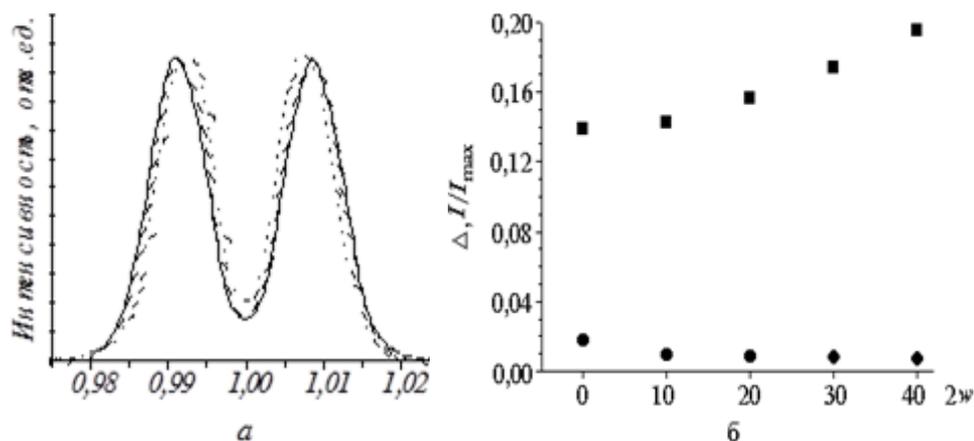
**Рисунок 15.** Распределение интенсивности на стержне обратной решетки с  $H = 2$ , рассчитанное для кристалла с  $c/a = 1,01$ , в котором средняя толщина  $a$ - и  $c$ -компоненты равна 100 и 40 атомных слоев, соответственно, а дисперсии распределения их толщин  $\gamma(c) = \gamma(a) = 10$ .

упорядочения ДГ, как это было сделано для кристаллов с равномерным распределением взаимно двойниковых доменов.

## 7. КВАЗИДВОЙНИКОВАЯ СТРУКТУРА

Основная задача выполненных ранее исследований [2, 8–24] о влиянии размытых двойниковых границ на дифракционную картину заключалась в выявлении дифракционных эффектов, обусловленных квазидвойниковой структурой кристаллов, и их использовании для количественного определения толщины (объемной доли) двойниковых стенок. Из результатов, представленных в настоящей работе выше, следует, что интенсивность диффузного рассеяния, локализованная между пиками тетрагонального дублета, существенно зависит также от других параметров двойниковой микроструктуры. Поэтому, с нашей точки зрения, вопрос об использовании этого дифракционного эффекта для корректного определения толщины двойниковых стенок до сих пор остается открытым.

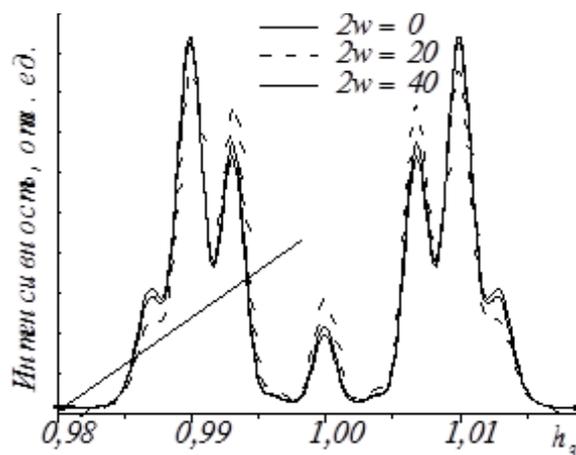
Проанализируем в этой связи особенности трансформации дифракционной картины, вызванные размытием двойниковых границ. Расчеты распределений интенсивности проводились для кристалла с постоянной степенью тетрагональности, в котором число ДГ остается неизменным. Это означает, что увеличение толщины двойниковых стенок (областей с переменной степенью тетрагональности) происходит за счет уменьшения средней толщины доменов (областей, в которых степень тетрагональности не изменяется). Кроме того, рассматривался упрощенный вариант квазидвойниковой микро-



**Рисунок 16.** Распределения интенсивности на стержне обратной решетки с  $H = 2$ , рассчитанные при дисперсии гауссового распределения толщин двойников  $\gamma = 40$  для  $2w = 0, m_{av} = 150$  (—),  $2w = 20, m_{av} = 130$  (---) и  $2w = 40, m_{av} = 110$  (•••) в кристалле со степенью тетрагональности  $c/a = 1,01$  (а) и зависимости отношения величин интенсивности в точке посередине между пиками и в пике (■), а также расстояния между пиками дублета (●) от толщины двойниковых стенок (б).

структуры кристалла, когда предполагалось, что все стенки имеют равную толщину,  $2w$  (см. Рис. 3).

Чтобы проиллюстрировать влияние двойниковых стенок на дифракционную картину, рассмотрим два случая: когда средняя толщина и дисперсия распределения двойников по толщинам больше критических значений (Рис. 16) и когда дисперсия меньше критического значения (Рис. 17). В первом случае размытие ДГ приводит к повышению интенсивности между пиками тетрагонального дублета по сравнению с кристаллом, в котором ДГ являются резкими. Профили пиков практически не изменяются, но наблюдается их смещение навстречу друг другу при увеличении толщины двойниковых стенок. Как пример, изменение соотношения между величиной фона в средней точке между пиками и значением интенсивности в максимуме пиков ( $I_{\#}/I_{\text{max}}$ ) при увеличении толщины стенок, а также изменение расстояния между пиками ( $\Delta$ ) показаны на Рис. 16б — для кристалла с определенным законом распределения толщин двойников. Качественно эти особенности — повышение интенсивности между пиками и смещение пиков — наблюдались для всех исследованных функций распределения толщин двойников. Однако, при одних и тех же значениях плотности и толщины ДГ значение отношения  $I_{\#}/I_{\text{max}}$  и расстояние между пиками зависят как от вида функции распределения толщин двойников, так и от параметров одной и той же функции. Следовательно, определить толщину (объемную долю) двойниковых



**Рисунок 17.** Распределения интенсивности на стержне обратной решетки с  $H=2$ , рассчитанные при дисперсии гауссового распределения толщин двойников  $\gamma=40$  для  $2w=0$ ,  $m_{av}=150$  (—),  $2w=20$ ,  $m_{av}=130$  (---) и  $2w=40$ ,  $m_{av}=110$ ,  $\gamma=10$  (-·-·-) в кристалле со степенью тетрагональности  $c/a=1,01$ .

стенок в кристалле используя, например, величину соотношения  $I/I_{max}$  не представляется возможным, если неизвестны вид и параметры функции распределения доменов по толщинам.

В случае, когда дисперсия распределения доменов по толщинам меньше критического значения, увеличение толщины стенок приводит к тому, что интенсивность сателлитов, расположенных между структурными пиками, возрастает, а интенсивность структурных пиков уменьшается (Рис. 17).

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты моделирования дифракционных эффектов, обусловленных двойникованием тетрагонального кристалла, свидетельствуют о существенных изменениях профилей тетрагональных дублетов при изменении двойниковой микроструктуры кристалла. Важным является то, что эти изменения носят не только количественный, но и выраженный качественный характер: при определенных значениях параметров, характеризующих микроструктуру кристалла, тетрагональный дублет трансформируется в синглет или, за счет появления сателлитов, в мультиплет («критические» явления в рассеянии рентгеновских лучей).

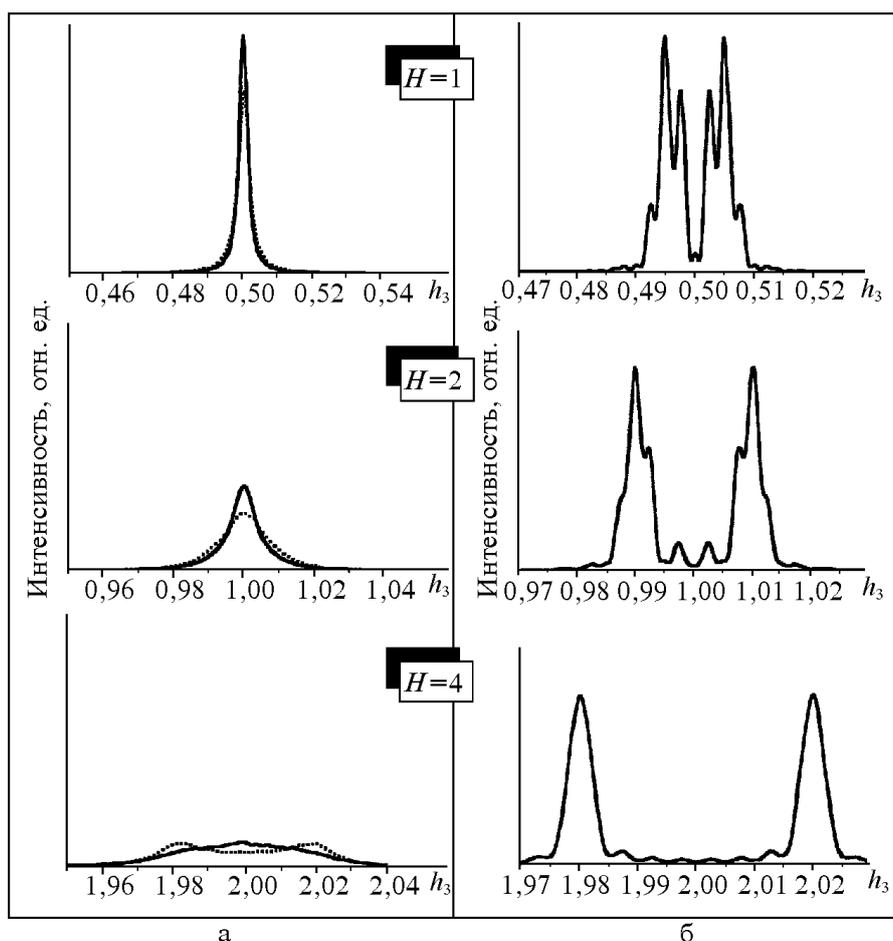
Таковыми параметрами являются средняя толщина двойниковых доменов и дисперсия распределения доменов по толщинам. Критические значения этих параметров, т. е. значения, при которых происходит качественная трансформация тетрагонального дублета, зави-

сят от кристаллографических характеристик кристалла. Так, степень тетрагональности оказывает существенное влияние как на величину критической средней толщины доменов (дублет трансформируется в синглет), так и на критическую дисперсию (появление сателлитов). Критическое значение дисперсии  $\sigma_c$  зависит также от средней толщины доменов  $m_{av}$ , а именно, при постоянной степени тетрагональности значение  $\sigma_c$  уменьшается при увеличении значения  $m_{av}$ .

Обобщая полученные результаты следует сказать, что степень тетрагональности является очень важным параметром с точки зрения критических явлений в рассеянии рентгеновских лучей кристаллами с двойниковой микроструктурой. При низких значениях  $c/a$  трансформация тетрагонального дублета в синглет происходит при больших толщинах доменов, а для появления сателлитов требуются не слишком узкие распределения доменов по толщинам. При увеличении степени тетрагональности эти эффекты можно получить только за счет уменьшения значений параметров функции распределения доменов (среднего и дисперсии), которые при значении  $c/a$ , превышающем определенную величину (по нашим оценкам это приблизительно 1,04–1,05), приближаются к предельно низким.

С точки зрения экспериментального исследования дифракционных эффектов, обусловленных двойниковой микроструктурой тетрагонального кристалла, важным является также зависимость распределения интенсивности от индекса  $H$ , то есть, номера слоевой линии, на которой расположен дублет (см. Рис. 5). Влияние индекса  $H$  аналогично влиянию степени тетрагональности. Это иллюстрируют представленные на Рис. 18 распределения интенсивности, которые были рассчитаны для кристалла с постоянной степенью тетрагональности и одной и той же микроструктурой вблизи узлов, соответствующих разным порядкам отражения 100. Так, например, при определенных значениях средней толщины и дисперсии распределения толщин доменов в окрестности узлов с малыми значениями  $H$  наблюдается только по одному дифракционному максимуму, полуширина которых возрастает с увеличением  $H$ , а в окрестности узла 400 присутствуют две обычные компоненты тетрагонального дублета (Рис. 18а). От значения индекса  $H$  зависит также проявление сателлитов в случае достаточно узкого распределения толщин двойниковых доменов (Рис. 18б): чем больше порядок отражения, тем меньше выражены сателлиты первого порядка из-за их перекрытия со структурными пиками.

Следовательно, выбор узлов обратной решетки для изучения двойниковой микроструктуры играет существенную роль. С нашей точки зрения, оптимальным вариантом является анализ распределений интенсивности, полученных в окрестности нескольких порядков одного и того же отражения, обязательно включая узлы с малыми значениями  $H$  ( $H = l - h$ , где  $h$  и  $l$  индексы узлов обратной тетраго-

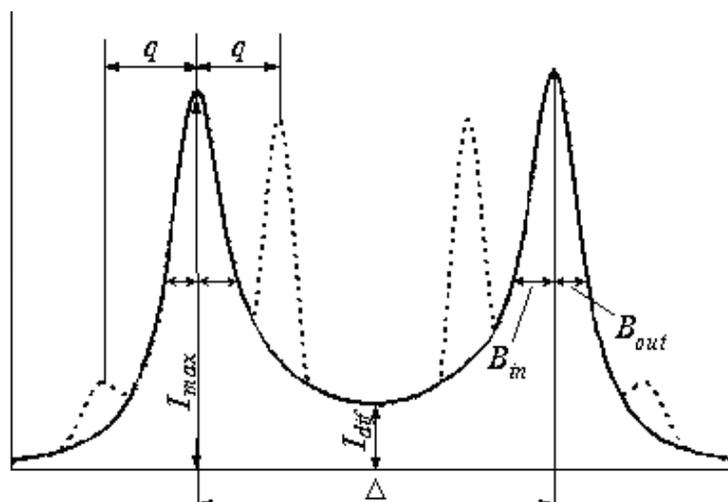


**Рисунок 18.** Распределения интенсивности на стержнях обратной решетки с разными индексами  $H$ , рассчитанные для случая нормально-логарифмического распределения толщин двойников при  $\sigma = 2,0$  и  $m_{av} = 20$  (линия) и 30 (точки) атомных слоев (а), а также при  $\sigma = 1,1$ ,  $m_{av} = 150$  атомных слоев (б). Степень тетрагональности кристалла  $c/a = 1,01$ .

нальной решетки в общепринятой системе координат).

Каким образом связаны параметры микродвойниковой структуры с характеристиками распределения интенсивности вблизи тетрагонального дублета?

На Рис. 19 схематически изображена дифракционная картина, которая может наблюдаться при равновероятном появлении в тетрагональном кристалле доменов двух взаимно двойниковых ориентаций. Обозначения на этом рисунке соответствуют характеристикам, которые принято использовать при описании распределения интен-

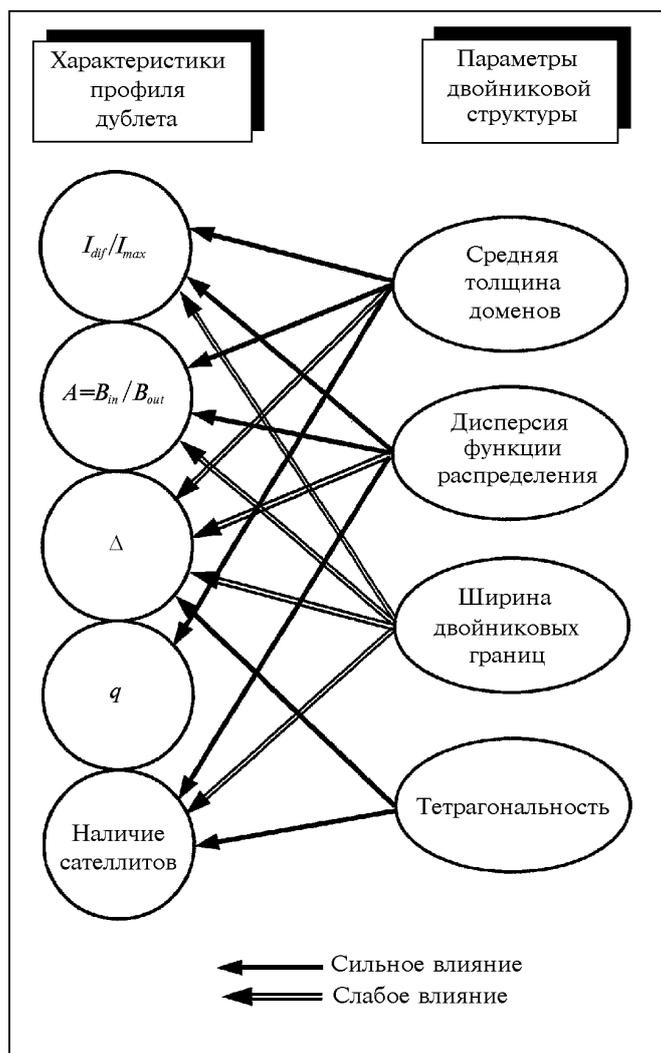


**Рисунок 19.** Обобщенная схема профиля тетрагонального дублета:  $I_{max}$  — интенсивность в пике;  $I_{dif}$  — интенсивность диффузного рассеяния в средней точке между пиками;  $B_{in}$ ,  $B_{out}$  — полуширина внутренней и внешней (относительно линии, проведенной через максимум) частей пиков тетрагонального дублета соответственно;  $\Delta$  — расстояние между компонентами тетрагонального дублета;  $q$  — расстояние между сателлитом первого порядка и ближайшим структурным пиком.

сивности:  $I_{dif}/I_{max}$  — соотношение интенсивности диффузного рассеяния в средней точке между пиками дублета;  $B_{out}/B_{in}$  — характеристика асимметрии пиков;  $\Delta$  — величина расщепления пиков (в отсутствие двойниковых границ эта величина определяется выражением  $H(\eta^2 - 1)/(\eta^2 + 1)$ ,  $\eta = c/a$ ). Кроме того, нужно учитывать возможность наличия сателлитных пиков (на Рис. 19 показаны пунктирной линией), положение которых относительно структурных обозначено через  $q$ .

Как показал проведенный в настоящей работе анализ распределений интенсивности, рассчитанных при разных значениях кристаллографических параметров и параметров микроструктуры, дифракционная картина зависит существенным образом от функции распределения доменов по толщинам, а также от степени тетрагональности кристалла.

На Рис. 20 приведена обобщенная схема влияния параметров микроструктуры на распределение рассеянной интенсивности, на которой относительно большая и меньшая степень влияния указаны заштрихованной и не заштрихованной стрелками, соответственно. Из этой схемы следует, что каждая из описанных характеристик дифракционной картины зависит, по крайней мере, от двух-трех параметров структуры кристалла. В связи с этим обстоятельством про-



**Рисунок 20.** Схема влияния параметров микроструктуры на характеристики профиля тетрагонального дублета.

стое решение обратной задачи, а именно, установление однозначного соответствия между какой-либо характеристикой тетрагонального дублета и одним из параметров, характеризующих структуру кристалла, является в общем случае необоснованным.

Поэтому для количественного определения параметров микроструктуры полидоменного кристалла, используя экспериментально измеренное распределение интенсивности рентгеновских лучей, наиболее перспективным представляется развитие методов, осно-

ванных на полнопрофильном анализе пиков, в которых учитывалось бы совместное влияние всех параметров структуры. Имеется в виду процедура подгонки экспериментальной и рассчитанных при вариации структурных параметров дифракционных картин, которая обеспечила бы наилучшее совпадение экспериментально измеренного и теоретического распределений интенсивности.

Следует принять во внимание, что повышение уровня достоверности результатов может быть достигнуто за счет оптимального выбора условий проведения эксперимента. Здесь, как уже упоминалось выше, решающее значение имеет выбор узлов обратной решетки, в окрестности которых проводится измерение интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных монокристаллом. Кроме того, существенное упрощение процедуры обработки экспериментальных данных возможно при наличии информации о структуре кристалла, полученных другими методами, например, с помощью электронной микроскопии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Salje, *Phase Transitions in Ferroelastic and Co-Elastic Crystals* (Cambridge: Cambridge University Press: 1993).
2. Н. С. Афонникова, В. В. Боровиков, И. М. Шмытько, *Физ. тверд. тела*, **29**, вып. 3: 813 (1987).
3. В. А. Жирнов, *ЖЭТФ*, **35**, вып. 5(11): 1175 (1958).
4. A. E. Jacobs, *Phys. Rev. B*, **31**, No. 9: 5984 (1985).
5. Yu. B. Gaididei, V. M. Loktev, and V. S. Nikolayev, *Solid State Commun.*, **75**, No. 6: 503 (1990).
6. W. Cao and L. E. Cross, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 1: 8 (1991).
7. W. Cao, *Ferroelectrics*, **172**: 31 (1995).
8. M. Yamamoto, K. Yagi, and G. Hanjo, *Phys. Status Solidi*, **41**: 523 (1977).
9. C. Roucau, M. Tanaka, J. Toress, and R. Agroles, *J. Microscopy*, **4**: 603 (1979).
10. C. Boulesteix, B. Yongui, G. Nihoul, and A. Barret, *J. Microscopy*, **129**: 315 (1983).
11. Н. С. Афонникова, В. Ш. Шехтман, И. М. Шмытько, *Физ. тверд. тела*, **2**, вып. 11: 3201 (1985).
12. S. R. Andrew and R. A. Cowley, *J. Phys. C: Solid State Physics*, **19**: 615 (1986).
13. I. M. Shmyt'ko, V. Sh. Shekhtman, Y. A. Osipyan, and N. S. Afonikova, *Ferroelectrics*, **97**: 151 (1989).
14. Y. Zhu, M. Suenaga, and Y. Xu, *Phil. Mag. Lett.*, **60**, No. 2: 51 (1989).
15. Y. Zhu, M. Suenaga, Y. Xu, R. L. Salatini, and R. Modenlaugh, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, No. 4: 373 (1989).
16. Ю. А. Осипьян, Н. С. Афонникова, В. А. Бородин, Л. И. Чернишева, В. Ш. Шехтман, И. М. Шмытько, *Физ. тверд. тела*, **31**, вып.1: 254 (1989).
17. Y. Zhu, M. Suenaga, and Y. Xu, *J. Mater. Res.*, **5**, No. 7: 1380 (1990).
18. W. Cao and G. R. Barsh, *Phys. Rev. B*, **4**: 4334 (1990).
19. Н. С. Афонникова, И. К. Бдикин, Ю. А. Осипьян, В. Ш. Шехтман, И. М. Шмытько, *Физ. тверд. тела*, **33**, вып.2: 358 (1991).
20. F. Tsai, V. Khiznichenko, and J. M. Cowley, *Ultramicroscopy*, **45**: 55 (1992).

21. J. Chrosch and E. K. H. Salije, *Physica C*, **225**: 111 (1994).
22. B. Wruck, E. K. H. Salije, M. Zhang, T. Abraham, and U. Bismayer, *Phase Transitions*, **48**: 135 (1994).
23. S. Hayward, J. Chrosch, E. K. H. Salije, and M. Carpenter, *European Journal of Mineralogy*, **8**, No. 6: 1301 (1996).
24. N. Floquet, C. M. Valot, M. T. Mesnier, J. C. Niepce, L. Normand, A. Thorel, and R. Kilaas, *J. Phys. III (France)*, 1997, **7**: P. 1105.
25. C. Kittel, *Phys. Rev.*, **70**: 695 (1946).
26. T. Mitsui and J. Furuichi, *Phys. Rev.*, **90**: 193 (1953).
27. G. Arlt, *Ferroelectrics*, **104**: 217 (1990).
28. E. V. Chenskii, *Sov. Phys.—Solid State*, **14**: 1940 (1973).
29. H. I. Hsiang and Fu-Su. Yen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, No. 4: 1053 (1996).
30. C. J. Lu, S. B. Ren, H. M. Shen, J. S. Liu, and Y. N. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **8**: 8011 (1996).
31. W. Cao and C. A. Randal, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, No. 10: 1499 (1996).
32. V. S. Teodoroscu, E. C. Nistor, and S. V. Nistor, *J. Appl. Phys.*, **67**, No. 5: 2520 (1990).
33. Д. А. Мирзаев, С. В. Рушиц, А. И. Устинов, Ю. Н. Гойхенберг, *Металлофизика*, **4**, № 5: 26 (1982).
34. А. И. Устинов, Л. А. Олиховская, *Металлофизика*, **13**, № 10: 41 (1991).
35. E. K. H. Salje and J. Chrosch, *Ferroelectrics*, **183**: 85 (1996).
36. A. I. Ustinov, J.-C. Niepce, L. A. Olikhovska, and F. Bernard, *Proc. 6th European Conference on Powder Diffraction* (Budapest: 1998), p. 109 (1999).
37. Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ*, **7**, вып. 11: 1227 (1937).
38. A. J. C. Wilson, *Proc. R. Soc. London*, 1941, **A180**: 277.
39. A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies* (New York: Dover Publications: 1994), Chpt. 7.
40. R. Berliner and S. A. Werner, *Phys. Rev. B*, **34**: 3586 (1986).
41. А. И. Бичинашвили, Е. З. Винтайкин, Д. Ф. Литвин, В. А. Удовенко, *Физ. мет. металловед.*, **41**, вып. 1: 130 (1976).
42. Л. И. Лысак, В. Е. Данильченко, Ю. М. Полищук, А. И. Устинов, *ДАН СССР*, **22**, № 1: 76 (1975).