

## О характере рассеяния широкополосного рентгеновского излучения в низкотемпературной фазе 2H-NbSe<sub>2</sub>

В.В. Еременко, В.В. Ибулаев, В.А. Сиренко, М.Ю. Шведун

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: veremenko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 10 сентября 2008 г., после переработки 1 декабря 2008 г.

В температурном интервале ниже температуры перехода в состояние волны зарядовой плотности экспериментально исследована интенсивность рассеяния рентгеновского излучения в слоистом металле 2H-NbSe<sub>2</sub>. Показано, что интенсивность рассеяния описывается соотношением  $I \sim (T_C - T)^{-\gamma}$  и при  $T_C \sim 30$  К,  $\gamma = 1,6 \pm 0,2$ , что характерно для квазиупругого («квазибрэгговского») рассеяния. Такое рассеяние интенсивно при ширине спектрального распределения рентгеновского излучения  $\Delta\epsilon_{XR}$ , превышающей спектральную ширину флуктуаций параметра порядка  $\Delta\epsilon_f$ . В случае рассеяния медленных нейтронов реализуется неравенство  $\Delta\epsilon_n \ll \Delta\epsilon_f$ , при этом интенсивность квазиупругого рассеяния неизмеримо слаба.

У температурному інтервалі нижче температури переходу у стан хвилі зарядової густини експериментально досліджено інтенсивність розсіяння рентгенівського опромінення у шаруватому металі 2H-NbSe<sub>2</sub>. Показано, що інтенсивність розсіяння можна описати співвідношенням  $I \sim (T_C - T)^{-\gamma}$  і при  $T_C \sim 30$  К,  $\gamma = 1,6 \pm 0,2$ , що характерно для квазіпружного («квазібрэггівського») розсіяння. Таке розсіяння інтенсивне при ширині спектрального розподілу рентгенівського опромінення  $\Delta\epsilon_{XR}$ , що перевищує спектральну ширину флуктуацій параметра порядку  $\Delta\epsilon_f$ . У випадку розсіяння повільних нейтронів реалізується нерівність  $\Delta\epsilon_n \ll \Delta\epsilon_f$ , при цьому інтенсивність квазіпружного розсіяння є невимірно слабкою.

PACS: 72.10.-d Теория электронного переноса; механизмы рассеяния;  
74.25.Jb Электронная структура.

Ключевые слова: квазиупругое рассеяние, флуктуации, рентген, медленные нейтроны.

### Введение

В работе [1] нами было обнаружено интенсивное рассеяние рентгеновских лучей в 2H-NbSe<sub>2</sub> при температурах более низких, чем температура возникновения волны зарядовой плотности ( $T_{CDW} = 32,5$  К [2]). Однако остался невыясненным характер рассеяния — некогерентное, когерентное (упругое) или квазиупругое? Ответить на этот вопрос можно, сравнивая температурную зависимость интенсивности рассеяния, наблюдаемую экспериментально, с теоретически предсказанной, поскольку последняя качественно отличается для когерентного [3], некогерентного [4] и

квазиупругого [5–7] рассеяния. Это и стало целью настоящей работы.

### Эксперимент

В серийном рентгеновском дифрактометре, оснащенном проточным криостатом оригинальной конструкции, исследована температурная зависимость рассеяния широкополосного ( $\Delta\epsilon_{XR} \sim 1$  эВ) и низкоэнергетического ( $\epsilon_{XR} \sim 10$  кэВ) рентгеновского излучения гексагональной  $D_{6h}^4$  модификации слоистого диселенида ниобия 2H-NbSe<sub>2</sub> в области перехода в состояние волн зарядовой плотности.

Порошкообразные образцы получены в Институте проблем материаловедения (Киев, Национальная академия наук) из высококачественных ниобия и селена (99,999%) обычным иодным методом. Размер зерна 20 микрон. Полученные порошки NbSe<sub>2</sub> при комнатной температуре были аттестованы с помощью рентгеновской и нейтронной дифракций, подтвердивших их 2H-политип.

Рентгеновские исследования проведены по обычной схеме Брэгга–Брентано. Использовалось CuK<sub>α1</sub> излучение с длиной волны λ = 1,5374 Å. Рентгеновские исследования проведены в интервале углов 2θ = 10–70°. Образцы охлаждались в проточном гелиевом криостате. Температура варьировалась в интервале 5–300 К, фиксировалась с точностью ±0,2 К и измерялась платиновым термометром сопротивления.

Проведены эксперименты двух видов.

1. Фиксировался угол рассеяния θ и измерялась температурная зависимость интенсивности максимума данного брегговского пика.

2. Фиксировалась температура и записывалась дифрактограмма — угловое распределение рассеянных рентгеновских лучей в диапазоне углов от 20° до 50°.

### Результаты

Рентгенограмма, полученная выше температуры перехода, хорошо индексируется в гексагональной «высокотемпературной» модификации 2H-NbSe<sub>2</sub> (D<sub>6h</sub><sup>4</sup>, параметры решетки a = 3,4 Å, c = 12,45 Å), а низкотемпературная — в пространственной группе D<sub>3h</sub><sup>1</sup> (a = 6,9 Å, c = 12,4 Å). Иными словами, наблюдается фазовый переход D<sub>6h</sub><sup>4</sup> → D<sub>3h</sub><sup>1</sup> с удвоением периода решетки в базисной плоскости и изменением винтовой оси на ось инверсии. О таком фазовом переходе сообщалось нами [1] и ранее Марезио [8].

Это утверждение иллюстрируется штрих-диаграммами на рис. 1. Проведена индексация всех наблюдаемых пиков как для высокотемпературной D<sub>6h</sub><sup>4</sup>, так и для низкотемпературной D<sub>3h</sub><sup>1</sup> (T<sub>C</sub> = 29 К) фаз.

На рис. 2 представлены рентгенограммы рассеяния CuK<sub>α1</sub>-излучения при температурах 28 К (T < T<sub>C</sub>) и 39 К (T > T<sub>C</sub>). Интенсивность рассеянного рентгеновского излучения в максимуме новых пиков столь велика, что затрудняет представление полной дифрактограммы на одном рисунке. Поэтому на рис. 2,а масштаб по интенсивности выбран таким образом, чтобы проиллюстрировать интенсивность наиболее сильного пика из наблюдающихся при низких температурах (T < T<sub>C</sub>), а на рис. 2,б масштаб по интенсивности выбран таким, чтобы было видно диффузное рассеяние (гало) и все остальные пики.

На рис. 3 представлена температурная зависимость интегральной интенсивности наиболее интенсивного

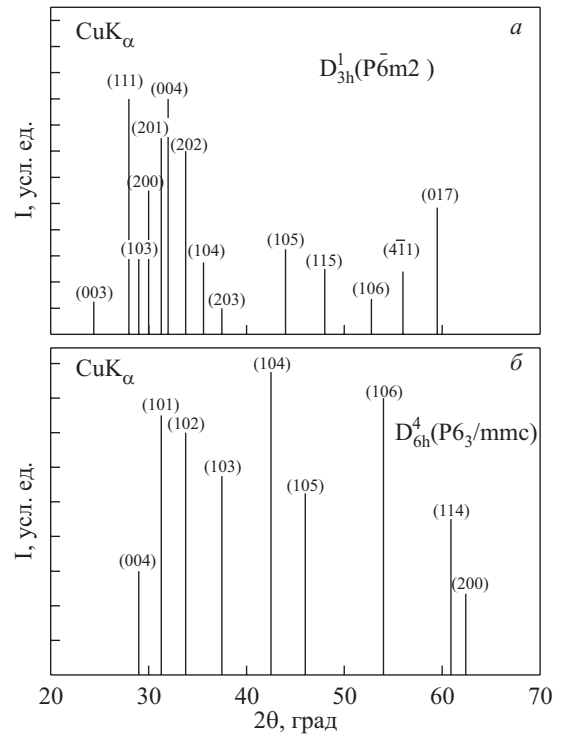


Рис. 1. Штрих-диаграммы при температурах выше и ниже T<sub>C</sub>: D<sub>6h</sub><sup>4</sup> (а); D<sub>3h</sub><sup>1</sup> (б).

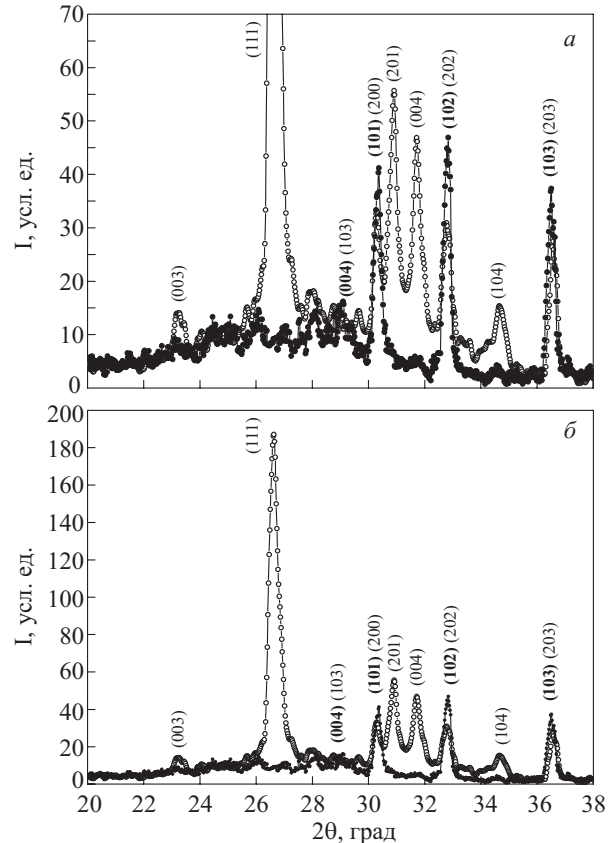


Рис. 2. Дифрактограммы рассеяния рентгеновских лучей с λ = 1,54 Å (Cu-излучение). Температура порошкообразного образца NbSe<sub>2</sub> T, К: 28 (●); 39 (○). 2θ — угол между направлением падающего луча и рассеянного: иллюстрация наиболее сильного пика (а); иллюстрация диффузионного рассеяния и остальных пиков (б).

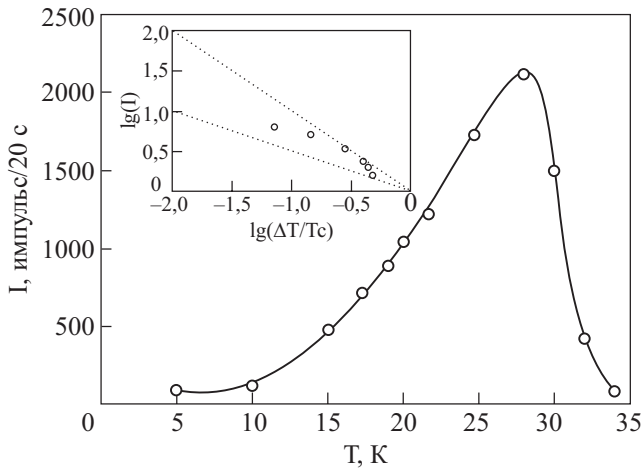


Рис. 3. Температурная зависимость пика (111) низкотемпературной фазы  $D_{3h}^{1/2}$ . На вставке температурная зависимость интенсивности этого пика в логарифмическом масштабе.  $T_C = 29$  К. Верхняя пунктирная линия на вставке соответствует  $\gamma = 2$ , нижняя  $\gamma = 1$ .

пика (111). Подобным же образом ведут себя и другие «низкотемпературные» пики.

На вставке рис. 3 представлена зависимость интегральной интенсивности пика (111) в логарифмическом масштабе. Эта зависимость описывается эмпирической формулой:

$$I \sim (T - T_C)^{-\gamma}, \quad \text{где } \gamma = 1,6 \pm 0,2.$$

Большая погрешность определения  $\gamma$  обусловлена недостаточной точностью определения критической температуры фазового перехода:  $T_C = (29 \pm 1)$  К.

### Обсуждение

Прежде всего обращает на себя внимание большая интегральная интенсивность диффузного рассеяния (гало) как при температуре ниже критической ( $T_C = 29$  К), так и выше нее. При удалении от  $T_C$  в область более низких и более высоких температур интенсивность наблюдаемого гало убывает. Качественно это согласуется с результатом Ландау [4], полученным для некогерентного рассеяния. Температурная зависимость интегральной интенсивности дифракционных рентгеновских пиков в теории Ландау [3] и в более современных [5] подобна эмпирической, приведенной выше. В случае когерентного упругого рассеяния  $\gamma < 0$  (в работе [3]  $\gamma = -1$ ). В современной теории, исходящей из концепции мягкой моды, введенной Андерсеном (см., например, обзор [9])  $\gamma$  приобретает значения от 1 до 2.

В случае квазиупругого рентгеновского рассеяния (так называемый Quasi Bragg Peak (QBP))  $\gamma > 0$ . Так, например, в случае фазового перехода в  $\text{KMnF}_3$  для QBP экспериментально получено значение  $\gamma_{QBP} = 1,26 \pm 0,04$  [7].

В нашем эксперименте получено значение  $\gamma = 1,6 \pm 0,2$ , что близко к наблюдавшимся ранее значениям  $\gamma_{QBP}$ .

Таким образом, приходим к заключению, что наблюдаемые нами низкотемпературные рентгеновские пики обусловлены квазиупругим характером рассеяния. Иными словами, в процессе рассеяния участвуют флуктуации порядка низкотемпературной фазы.

Именно участие в процессе рассеяния флуктуаций порядка низкотемпературной фазы позволяет понять причину различия дифракционных картин, наблюдаемых в экспериментах с высоким и низким (широкополосное излучение) разрешением по энергии. Вероятность рассеяния на флуктуациях  $P_i$  определяется

$$\text{соотношением } P_i \sim \int_{D_i} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} G_f(z) G_i(\varepsilon - z) dz, \text{ где } G_f(\varepsilon)$$

— распределение флуктуаций по энергии. Ширина флуктуационной полосы  $D_f(\varepsilon) \sim kT_C \sim 3$  МэВ, а положение максимума  $\varepsilon_f \sim \Delta\varepsilon_f$ ,  $\Delta\varepsilon_f$  — энергия флуктуаций. Функция  $G_i(\varepsilon)$  определяет распределение падающего излучения по энергиям (как правило, это распределение считают гауссовым или лоренцевым),  $D_i$  — область значений энергии  $\varepsilon$ . В случае распределений Гаусса или Лоренца, определенных на бесконечном интервале, обычно считают  $\varepsilon \in [\varepsilon_i - \Delta\varepsilon_i; \varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i]$ , где интервал  $\Delta\varepsilon_i$  определяет реализуемый в эксперименте диапазон измерений (как правило, его величина порядка полуширины соответствующего пика);  $\varepsilon_i$  — положение максимума на этом пике.

При широкополосном рентгеновском излучении  $G_i(\varepsilon) = G_R(\varepsilon)$  и величина  $\Delta\varepsilon_R \sim 1$  эВ  $\gg \Delta\varepsilon_f$ , а положение максимума  $\varepsilon_R \gg \varepsilon_f$ . В этом случае при оценке вероятности рассеяния функция  $G_f(\varepsilon)$  может быть заменена дельта-функцией Дирака  $\delta(\varepsilon - z)$ . Тогда 
$$P_R \sim \int_{D_R} G_R(\varepsilon - \varepsilon_f) d\varepsilon \sim \int_{\varepsilon_R - \Delta\varepsilon_R}^{\varepsilon_R + \Delta\varepsilon_R} G_R(\varepsilon - \varepsilon_f) d\varepsilon \sim 1, \text{ так как } \varepsilon_f \ll \Delta\varepsilon_R.$$

При рассеянии нейтронов функция распределения  $G_i(\varepsilon) = G_n(\varepsilon)$  значительно уже пика  $G_f(\varepsilon)$ , так как  $\Delta\varepsilon_n \sim 10^{-5}$  эВ  $\ll \Delta\varepsilon_f$ ;  $\varepsilon_n \sim 10^{-4}$  эВ  $\ll \varepsilon_f$ , что позволяет оценить вероятность рассеяния в предположении, что  $G_n(\varepsilon) \approx \delta(\varepsilon - \varepsilon_n)$ . Тогда, так как  $\varepsilon_n \ll |\varepsilon_f - \varepsilon_n|$  и  $|\varepsilon_f - \varepsilon_n| \gg \Delta\varepsilon_n$ , то вероятность рассеяния

$$P_n \sim \int_{D_n} G_f(\varepsilon - \varepsilon_n) d\varepsilon = \int_{\varepsilon - \Delta\varepsilon_n}^{\varepsilon + \Delta\varepsilon_n} G_f(\varepsilon - \varepsilon_n) d\varepsilon \ll 1.$$

Так, для распределения Гаусса

$$P_n \sim \frac{\Delta\varepsilon_n}{\Delta\varepsilon_f} \exp\left(-\left|\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_f}{\varepsilon_n}\right|\right) \sim 10^{-2} - 10^{-3};$$

а для лоренцевского распределения

$$P_n \sim \frac{\Delta \varepsilon_n}{\Delta \varepsilon_f} \left| \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_n - \varepsilon_f} \right|^2 \sim 10^{-2} - 10^{-3},$$

то есть в обоих случаях  $P_R \gg P_n$ .

Таким образом, исследование рассеяния широкополосного рентгеновского излучения ( $\sim 1$  эВ) позволило увидеть дополнительные пики флуктуационного характера, т.е. квазибрегговские пики. В экспериментах с высоким разрешением по энергии, например нейтронных ( $\varepsilon_f \sim 0,1$  мэВ), такие пики не наблюдаются [10].

### Выводы

Показано, что рентгеновское рассеяние, наблюдающееся в NbSe<sub>2</sub> ниже температуры фазового перехода ( $T_C = 29$  К), при широкой полосе его спектрального распределения состоит из двух частей: квазиупругого и диффузного некогерентного.

Авторы признательны Л.М. Куликову за предоставление образцов. Работа финансировалась Национальной академией наук Украины и Украинским научно-технологическим центром (грант №4119). Авторы благодарят, А.Ф. Сиренко и С.Б. Феодосьева за интерес к работе и помощь при интерпретации результатов.

1. V. Sirenko, V. Ibulaev, M. Shvedun, and V. Eremenko, *J. Phys. C* (in press).
2. E. Revelinski et al., *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1029 (1965).
3. Л.Д. Ландау, *Zs. Sowjet* **12**, 123 (1937).
4. Л.Д. Ландау, *ЖЭТФ* **7**, 1232 (1937).
5. A.D. Bruce and R.A. Cowley, *Structural Phase Transitions*, Taylor and Francis Zfd., London (1980).
6. K.B. Lions and P.A. Fleury, *Quasielastic Light Scattering near Structural Phase Transitions*, in: *Light Scattering in Solids*, J.L. Birman, H.Z. Cummins, K.K. Rebane (eds.), Plenum Press, NY-London (1979).

7. A. Gibaud, H. You, S.H. Shapiro, and J.Y. Gesland, *Phys. Rev.* **B42**, 8255 (1990).
8. M. Marezio, P.D. Dernier, and G.E. Hull, *J. Solid State Chemistry* **4**, 425 (1972).
9. W. Cochran, *Adv. Phys.* **9**, 287 (1960).
10. V. Sirenko, V. Ibulaev, M. Shvedun, and V. Eremenko, Andre, *J. Phys. C* (in press).

### About the character of wide-band x-ray scattering in a low-temperature phase of 2H-NbSe<sub>2</sub>

V.V. Eremenko, V.V. Ibulaev, V.A. Sirenko, and M.Yu. Shvedun

The intensity of x-ray scattering by the layered metal 2H-NbSe<sub>2</sub> was studied in a temperature range below the transition to a charge density wave state. It is shown that the intensity of scattering is described by the relation  $I \sim (T_C - T)^{-\gamma}$  and that  $\gamma = 1.6 \pm 0.2$  for  $T_C \sim 30$  K which is typical of quasi-elastic («quasi-Bragg») scattering. Such a scattering is intense for a spectral width of X-ray distribution  $\Delta \varepsilon_{XR}$  which exceeds the spectral width of order-parameter fluctuations  $\Delta \varepsilon_f$ . In the case of cold neutrons, the opposite inequality ( $\Delta \varepsilon_n \ll \Delta \varepsilon_f$ ) is valid and the intensity of quasi-elastic scattering is immeasurably weak.

PACS: 72.10.-d Theory of electronic transport; scattering mechanisms;  
74.25.Jb Electronic structure.

Keywords: Quasi-elastic scattering, fluctuations, x-rays, cold neutrons.