

Microscopie et Diffraction Electroniques de Couches Minces de Sesquioxyde de Néodyme. La Transformation de Caractère Martensitique Phase Monoclinique-Phase Hexagonale

PAR C. BOULESTEIX

Institut d'Optique, Faculté des Sciences, 91-Orsay, France

P. CARO, M. GASGNIER, CH. HENRY LA BLANCHETAIS ET G. SCHIFFMACHER

Laboratoire des Terres Rares du C.N.R.S., 92-Bellevue, France

(Reçu le 27 novembre 1970)

Thin films of neodymium metal are oxidized at low temperature into C-type Nd_2O_3 . Under the electron-beam impact in the electron microscope, C- Nd_2O_3 recrystallizes to yield large crystals of the high temperature phase hexagonal A- Nd_2O_3 . The plane of the thin A- Nd_2O_3 films is perpendicular to the c-hexagonal axis. In analogy with previous work on B- Sm_2O_3 thin films, the plane of the film is then parallel to the basal plane of the $(\text{LnO})_n^{n+}$ (Ln = rare earth) complex group in the A structure. A special treatment of the films allows the formation of thin bands of B- Nd_2O_3 structure in the A- Nd_2O_3 crystals. The two structures are in epitaxial continuity which is sometimes attained with the help of the same type of twinning as observed previously for B- Sm_2O_3 . B- Nd_2O_3 bands disappear within minutes after formation and the B to A transformation exhibits a martensitic character.

Les domaines d'existence des formes A (hexagonale), B (monoclinique) et C (cubique centrée) des sesquioxydes de terres rares ont été définies avec précision par divers auteurs (voir, par exemple, Warshaw & Roy, 1961; Foëx et Traverse, 1966). Le sesquioxyde de néodyme ne présente, à la pression normale, que les phases C (basse température) et A (haute température). La transformation n'est pas réversible et le système est stoechiométrique. (Warshaw & Roy, 1961; Foëx & Traverse, 1966; Roth & Schneider, 1960; Glushkova & Boganov, 1965). Cependant, quelques auteurs ont montré certaines anomalies, pour des conditions expérimentales particulières. Ainsi Shafer & Roy (1959) ont observé l'existence de la phase B dans le système eau-oxyde de néodyme sous hautes pressions et à hautes températures.

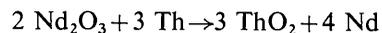
Nos précédentes études sur les couches minces d'oxyde de samarium et d'oxyde de gadolinium nous ont permis de mettre en évidence les phases cubiques (C) et monocliniques (B) (Boulesteix, Caro, Gasgnier, Henry la Blanchetais & Pardo, 1970; Boulesteix, Caro, Gasgnier, Henry la Blanchetais, Pardo & Valièrgue, 1970; Boulesteix, Gasgnier, Henry la Blanchetais & Valièrgue, 1970; Boulesteix, Pardo, Caro, Gasgnier & Henry la Blanchetais, 1971). Nous avons montré, en particulier, comment, sous l'action du faisceau électronique largement ouvert, nous pouvons obtenir des monocristaux du type B par recristallisation à partir des cristaux du type C.

L'étude des couches minces d'oxyde de néodyme nous a permis d'observer une recristallisation analogue conduisant, cette fois, à l'obtention de cristaux d'oxyde de néodyme de structure A. Dans certaines conditions expérimentales, nous avons pu mettre en évidence la formation d'oxyde de néodyme de structure B.

1. Préparation des couches

Le néodyme utilisé a été élaboré suivant une méthode générale de production des métaux de terres rares récemment mise au point: la réduction directe du sesquioxyde Ln_2O_3 par le thorium (Schiffmacher, Malé & Trombe, 1969).

La réaction



est thermodynamiquement possible car $\Delta G(2000^\circ\text{K}) = -24$ kcal. En opérant sous vide (10^{-5} torr, environ) et à une température suffisante (2000°K), le néodyme distille et se condense sous forme massive à l'extrémité du creuset en tantale, dans une zone où la température est d'environ 1200°K . La réaction a lieu avec un bon rendement. Cette méthode de préparation permet d'obtenir un métal très pur car les autres terres (Nd_2O_3 , Th et ThO_2) ont une tension de vapeur pratiquement nulle à la température de travail utilisée. L'impureté principale est l'oxygène (environ 600 ppm) qui provient de la formation simultanée de faibles quantités de protoxyde de terre rare, plus volatil que le sesquioxyde. La réduction d'un halogénure de lanthanide par le calcium, qui est une méthode usuelle de préparation du métal, avait, pour cette étude, l'inconvénient d'introduire du calcium dans le métal préparé, ce calcium étant ensuite volatilisé en même temps que le néodyme lors de la préparation de la couche mince. Le néodyme que nous avons utilisé contenait moins de 5 ppm de calcium.

Les couches minces, d'épaisseur comprise entre 300 et 400 Å, ont été préparées par volatilisation du néodyme sous un vide de quelques 10^{-6} torr et déposées sur des supports de verre poli optiquement.

Les couches de néodyme métallique (une étude aux rayons X montre qu'on obtient bien le métal) deviennent transparentes après une exposition à l'air de quelques heures. Les diagrammes de diffraction X présentent, après recuit, les raies caractéristiques du sesquioxyde $C\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Cette oxydation rapide, à basse température (200°C), est un phénomène général dans le groupe des lanthanides, métaux extrêmement réactifs qui comptent parmi les meilleurs 'getters' actuellement connus.

Après oxydation avec formation de $C\text{-Nd}_2\text{O}_3$, les couches sont facilement détachées de leur support. Elles sont alors placées sur une grille de cuivre afin d'être étudiées par microscopie électronique.

2. Etude par microscopie électronique

2.1. Etude de la phase hexagonale $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Le sesquioxyde $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ est obtenu à partir de $C\text{-Nd}_2\text{O}_3$ par la technique déjà décrite, mise au point pour la préparation de la phase B de haute température des oxydes Sm_2O_3 (Boulesteix, Caro, Gasgnier, Henry la Blanchetais & Pardo, 1970; Boulesteix *et al.*, 1971) et Gd_2O_3 (Boulesteix, Caro, Gasgnier, Henry la Blanchetais, Pardo & Valiergue, 1970). La méthode consiste essentiellement à chauffer fortement, sous l'action du faisceau électronique, la couche de sesquioxyde de type C afin de provoquer la formation de germes de la phase de haute température, puis la recristallisation de la couche sous forme de grands cristaux d'oxyde $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Les Figs. 1 et 2 montrent, respectivement, l'aspect de la couche après recristallisation (présence de grands monocristaux) et le diagramme de diffraction électronique correspondant à l'un de ces monocristaux. On voit, par examen de ce dernier cliché, qu'il s'agit de cristaux $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ dont le plan (002) est parallèle aux surfaces de la couche. Ce résultat est à rapprocher de ceux que nous avons décrits précédemment dans le cas des oxydes $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ et $B\text{-Gd}_2\text{O}_3$, obtenus par un processus analogue et pour lesquels il existe également une orientation privilégiée: le plan (20 $\bar{1}$) étant alors parallèle aux surfaces de la couche. Les orientations préférentielles observées pour ces couches minces d'oxydes Ln_2O_3 de types A et B correspondent au rôle privilégié joué dans ces oxydes par le groupe complexe $(\text{LnO})_n^{n+}$ formé de tétraèdres OLn_4 joints par leurs arêtes (Caro, 1968). Dans le cas de la structure hexagonale, le plan de base du groupe complexe est perpendiculaire à l'axe c . Un schéma structural mettant en évidence les groupes $(\text{LnO})_n^{n+}$ dans les oxydes A - et $B\text{-Ln}_2\text{O}_3$ a été donné dans la Fig. 1 de Boulesteix *et al.* (1971). Les plans (002) (hexagonal), (20 $\bar{1}$) (monoclinique) sont parallèles au plan de base du groupe complexe.

On peut chauffer la couche à l'aide du faisceau électronique en supprimant le diaphragme de condenseur; on observe alors la formation de trous de forme polygonale (Fig. 3). Les angles entre les surfaces sont de 120°. A partir du diagramme de diffraction électronique correspondant (Fig. 4), nous avons, par la mesure

de l'angle de rotation entre l'image et le diagramme de diffraction, déterminé que les arêtes délimitant ces trous sont parallèles aux directions [10,0], [01,0] et [$\bar{1}$,0]. Sur la Fig. 3, on peut remarquer, en outre, des dislocations analogues à celles observées sur les cristaux de $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (Boulesteix, Caro, Gasgnier, Henry la Blanchetais & Pardo, 1970; Boulesteix *et al.*, 1971) et $B\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (Boulesteix, Caro, Gasgnier, Henry la Blanchetais, Pardo & Valiergue, 1970). Par contre, il est remarquable de constater que les cristaux de $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ne présentent pas de macles apparentes alors que ceux de $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ou $B\text{-Gd}_2\text{O}_3$ étaient, au contraire, caractérisés par la présence de nombreuses macles rendant l'étude difficile. Ceci s'explique aisément dans la représentation que nous avons adoptée des oxydes de lanthanides. Nous avons montré, en effet, que la structure monoclinique B se déduit de la structure hexagonale A par un léger déplacement des couches $(\text{LnO})_n^{n+}$ les unes par rapport aux autres, ce glissement pouvant s'effectuer suivant trois directions équivalentes et chacune de ces directions ayant deux sens de glissement possibles. Les plans de macles observés expérimentalement dans la structure B sont des plans de pseudo-symétrie de cette structure, correspondant à des plans de symétrie pour la structure A .

2.2. Etude de la phase monoclinique $B\text{-Nd}_2\text{O}_3$

(a) Existence

Dans nos conditions expérimentales habituelles, cette phase n'a jamais pu être observée. Cependant, nous avons pu la mettre en évidence en opérant de la façon suivante. La tension d'accélération des électrons étant de 100 kV, nous chauffons fortement une petite région de la couche en retirant le diaphragme de condenseur. Puis, nous diaphragmons le faisceau électronique, en opérant aussi rapidement que possible. Dans ces conditions, si la couche n'a pas été déchirée, il apparaît des bandes rectilignes ayant diverses directions et pouvant traverser plusieurs cristaux de structure hexagonale (Figs. 5, 6, 7 et 8). La Fig. 9 représente le diagramme de diffraction électronique d'un cristal pris sur une de ces bandes. L'examen du diagramme montre qu'il est constitué par un double système de taches correspondant, d'une part, à la structure A et, d'autre part, à une structure analogue à la structure B observée pour l'oxyde de samarium (Boulesteix, Caro, Gasgnier, Henry la Blanchetais & Pardo, 1970; Boulesteix *et al.*, 1971). Nous indiquons, sur la Fig. 9, l'indexation des taches de diffraction dues à la phase B . Nous pensons donc avoir mis en évidence la phase B du sesquioxyde de néodyme. Notons que cette phase n'a jamais été observée isolée mais toujours en épitaxie sur la phase hexagonale.

(b) Stabilité

La phase B de l'oxyde de néodyme n'est pas stable à température et à pression normales: nous avons toujours observé sa disparition totale moins de dix minutes après sa formation. Par exemple, la Fig. 6, prise quinze



Fig. 1. Grand cristal de $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ après recristallisation ($\times 45600$)



Fig. 2. Diagramme de diffraction correspondant au cristal c'e la Fig. 1.



Fig. 3. Trous à formes géométriques régulières (angles de 120°C) dans un cristal $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ($\times 40000$).



Fig. 4. Diagramme de diffraction correspondant au cristal de la Fig. 3.

secondes après la Fig. 5, montre la disparition complète de l'une des bandes monocliniques (et ceci une minute environ après sa formation). De même, la Fig. 8 montre la réduction en largeur et le rétrécissement en longueur de bandes visibles sur la Fig. 7.

Nous pensons que la formation de cette phase est liée à l'apparition de tensions élastiques très fortes dans les couches d'oxyde lors d'un refroidissement brutal.

Ceci peut s'expliquer en étudiant le diagramme d'existence des différentes phases des sesquioxides de terres rares (Warshaw & Roy, 1961; Foëx & Traverse, 1966). A l'état massif, le premier oxyde de terre rare présentant la structure *B* est l'oxyde de prométhium (numéro atomique 61). Le néodyme ayant le numéro atomique 60, il n'est pas surprenant que, dans certaines conditions expérimentales particulières, il puisse présenter un sesquioxyde de structure *B*.

(c) Structure cristalline

La présence simultanée, sur un même cliché, des diagrammes de diffraction de *A* et de *B*, nous permet de déterminer avec une assez bonne précision les paramètres de la structure *B*, en nous affranchissant de l'incertitude liée à la constante du microscope, puisque les paramètres de *A-Nd₂O₃* sont connus par ailleurs (Glushkova & Boganov, 1965). Nous avons ainsi calculé, à partir des taches de diffraction 100 de la structure *A*, les distances interréticulaires correspondant aux plans (202), (111), (313) et (020) de la structure *B*. Les écarts entre nos valeurs et celles données par Shafer & Roy (1959) sont très faibles, comme le montre le Tableau 1.

Tableau 1. Valeurs de d_{hkl}

hkl	d_{hkl}	d_{hkl} (Shafer & Roy, 1959)
202	3,488 Å	
111	3,262	3,243 Å
313	1,963	1,964
020	1,845	1,848

Le Tableau 2 présente les paramètres et les principaux d_{hkl} de la structure *B*, calculés par extrapolation des valeurs déterminées par diffraction X pour les autres sesquioxides de terres rares présentant la variété *B* [*B-Pm₂O₃* (Weigel & Scherer, 1965), *B-Sm₂O₃*, *B-Eu₂O₃* et *B-Gd₂O₃* (Glushkova & Boganov, 1965)]. La caractéristique essentielle est la décroissance de d_{hkl} au fur et à mesure que l'on progresse dans la série (numéros atomiques croissants). Les d_{hkl} ainsi trouvés sont très voisins des valeurs données par Shafer & Roy (1959) et de nos valeurs expérimentales.

Tableau 2. Paramètres et distances interréticulaires principales du sesquioxyde de néodyme de phase *B*

$a=14,30$, $b=3,69$, $c=8,94$ Å; $\beta \approx 100^\circ$	
20 $\bar{2}$	4,065
202	3,470
111	3,258

Tableau 2 (suite)

401	3,090
40 $\bar{2}$	3,015
003	2,935
310	2,900
11 $\bar{2}$	2,835
600	2,345
11 $\bar{3}$	2,310
51 $\bar{1}$	2,245
60 $\bar{2}$	2,235
31 $\bar{3}$	2,185
313	1,960
020	1,845
80 $\bar{1}$	1,790
404	1,735
40 $\bar{5}$	1,700

Contrairement à ce que l'on observe pour *A-Nd₂O₃*, les bandes correspondant à la variété monoclinique *B* sont souvent maclées. Ce phénomène, analogue à celui que nous avons observé pour *B-Sm₂O₃* et *B-Gd₂O₃*, peut s'expliquer de la même façon dans la représentation que nous donnons des sesquioxides de terres rares. Les macles font un angle voisin de 85° avec les plans d'accolement des deux structures *A* et *B*. Nous verrons, au paragraphe suivant, quelles conclusions nous pouvons en tirer quant au type de macle mis en jeu.

(d) Etude de l'épitéxie

La présence simultanée, sur un même cliché, de diagrammes de diffraction électronique dus à la phase *A* et à la phase *B* (Fig. 9) permet de déterminer comment se fait l'épitéxie. Celle-ci semble avoir lieu de telle façon que l'orientation des deux réseaux l'un par rapport à l'autre soit toujours la même: un plan (100) de la phase *A* est presque parallèle à un plan (111) de la phase *B* et un plan (110) de la phase *A* à un plan (313) de la phase *B*, les plans (210) de la phase *A* et (424) de la phase *B* étant alors parfaitement parallèles, aux incertitudes de mesure près. L'accolement des deux structures l'une sur l'autre peut se faire suivant les trois plans {100}, {110} et {210} du cristal support (de structure hexagonale). Dans le cas des Figs. 5, 6, 7 et 8, l'accolement a lieu suivant des plans (100) et (210) de la phase hexagonale. Dans le premier cas, on observe dans la bande monoclinique l'existence de macles (313) faisant un angle de 85° environ avec le plan d'accolement (plan (111) de la phase *B*). On remarque, sur la Fig. 5, que les bandes de structure *B* traversent les joints de grains et les sous-joints, en changeant de direction afin que les conditions d'épitéxie soient respectées. Les bandes ressemblent en cela à des déchirures de la couche. L'examen des photos 7 et 8 montre, d'une part, que le réseau de dislocation du cristal de structure *A* se poursuit à travers les bandes monocliniques et, d'autre part, qu'une bande monoclinique de structure *B* se terminant au milieu d'un cristal de structure *A* est associée à un défaut existant au sein de ce dernier. Ce défaut peut rester en place dans sa position initiale après disparition de la phase *B* (Fig. 8).



Fig. 5. Bandes de $B\text{-Nd}_2\text{O}_3$ dans $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ($\times 20000$).



Fig. 6. Bandes de $B\text{-Nd}_2\text{O}_3$ dans $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$, 15 secondes après la prise de la Fig. 5 ($\times 20000$).



Fig. 7. Bandes de $B\text{-Nd}_2\text{O}_3$ dans $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ($\times 45600$).



Fig. 8. Bandes de $B\text{-Nd}_2\text{O}_3$ dans $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$, 15 secondes après la prise de la Fig. 7 ($\times 45600$).

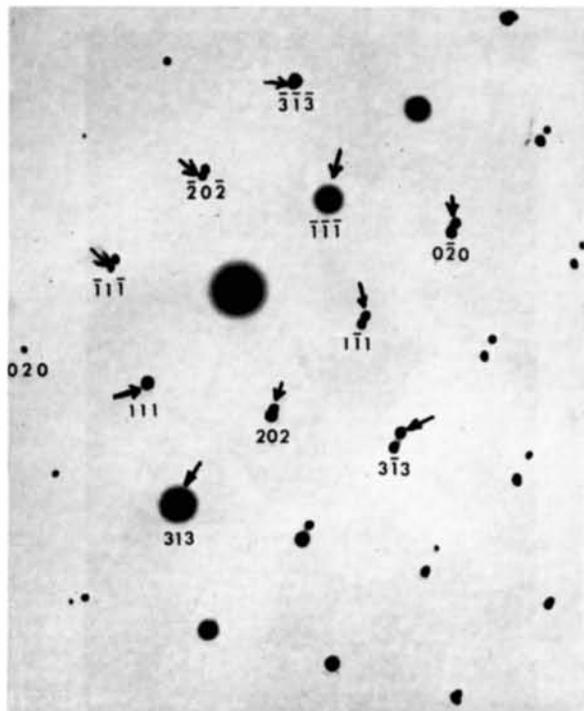


Fig. 9. Diagramme de diffraction électronique d'une bande $B\text{-Nd}_2\text{O}_3$ montrant un double système de taches. Les taches correspondant à la structure $B\text{-Nd}_2\text{O}_3$ sont indexées dans le système monoclinique. Les autres taches correspondent à $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$.



Fig. 10. Cristal hexagonal de $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ montrant au centre de la photographie une région monoclinique $B\text{-Nd}_2\text{O}_3$, de forme triangulaire, comportant une macle ($\times 45600$).

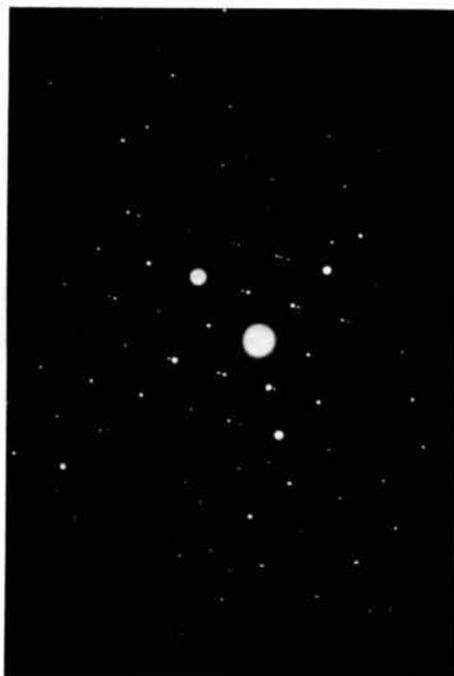


Fig. 11. Diagramme de diffraction des deux cristaux $B\text{-Nd}_2\text{O}_3$ en position de macle sur la Fig. 10.

La Fig. 10 représente un cristal hexagonal présentant en épitaxie une région monoclinique. Celle-ci est constituée de deux cristaux en position de macle, la Fig. 11 montre le diagramme de diffraction de ces deux cristaux de part et d'autre de la macle. Ce diagramme permet de préciser qu'il s'agit d'une macle (111). Les plans d'accolement qui limitent la phase monoclinique sont alors: le plan (424) sur le plan (3 $\bar{1}$ 0) (plan de type {210}) de la phase hexagonale et le plan (313) (monoclinique) sur le plan (110) de la phase hexagonale. Il faut remarquer que les conditions favorables d'épitaxie ne sont vérifiées, dans ce cas, que grâce à l'existence de la macle (111) dans la phase monoclinique (Fig. 12).

Remarquons que, lorsque les conditions d'épitaxie sont vérifiées dans le plan de base des tétraèdres, elles le sont dans tout le cristal: en effet, la distance entre ces plans est pratiquement la même pour la structure hexagonale et la structure monoclinique. On a, d'après nos résultats, $d(40\bar{2})=3,015$ dans la structure monoclinique, et on sait que $d(002)=3,005$ dans la structure hexagonale.

(e) Caractère martensitique de la transformation

Le sesquioxyde de néodyme *B* se trouve en épitaxie au sein de cristaux du même corps de structure *A*, phé-

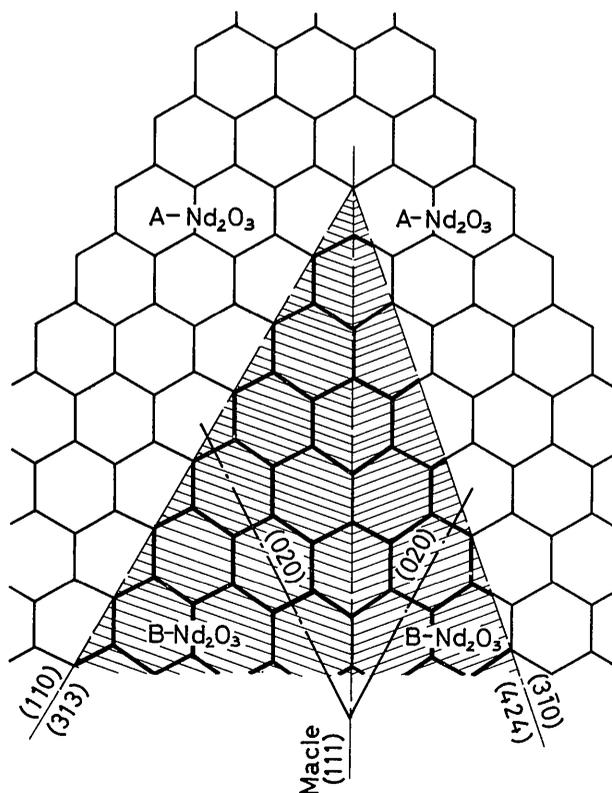


Fig. 12. Représentation de l'épitaxie pour le cristal de *B-Nd₂O₃* de la Fig. 10. Les hexagones déformés de la structure *B* sont hachurés. Les traces des plans caractéristiques sont repérées par leurs indices monocliniques (dans *B-Nd₂O₃*) et leurs indices hexagonaux (dans *A-Nd₂O₃*); le plan de la Figure est (20 $\bar{1}$) pour *B-Nd₂O₃* et (002) pour *A-Nd₂O₃*.

nomène analogue à celui que l'on observe au cours de la transformation martensitique des métaux.

Chez les métaux, ce phénomène se produit lors du passage d'une structure instable, dans les conditions ambiantes, à la structure stable. On peut considérer, dans le cas des sesquioxydes de néodyme, que la transformation a lieu dans les mêmes conditions, la structure instable étant monoclinique et la structure stable hexagonale. Dans notre cas, les tensions élastiques existant après la trempe empêchent la transformation d'avoir lieu en totalité et, au fur et à mesure que ces tensions se relâchent, la transformation se poursuit. Il y a donc là encore analogie entre le phénomène que l'on observe et le phénomène martensitique.

Enfin, la relation d'épitaxie entre les phases *A* et *B* conserve la continuité du groupe $(LnO)_n^{n+}$ à travers les deux structures. La transformation *B*→*A* est alors une transformation de nature coopérative, effectuée sans diffusion. Le déplacement de chaque atome est très inférieur aux distances interatomiques. Nous pouvons considérer, d'après ces observations, que la transformation présente les caractères principaux de la transformation martensitique.

Conclusion

Nous avons montré que des couches minces *A-Nd₂O₃*, formées par recristallisation à partir de la phase *C-Nd₂O₃* présentent une texture orientée analogue à celle précédemment décrite pour *B-Sm₂O₃* recristallisé à partir de *C-Sm₂O₃*. Dans les deux cas, le plan de la couche est parallèle aux plans de base du groupe 'bidimensionnel' complexe $(LnO)_n^{n+}$.

D'autre part, il est possible, sur le sesquioxyde de néodyme, d'obtenir des informations sur les relations mutuelles entre les phases *A*- et *B-Ln₂O₃* qui apparaissent en continuité épitaxique. Le phénomène observé pourrait avoir des implications pour les structures des oxydes de terres rares non stoechiométriques, composés des systèmes LnO_x , pour lesquels le groupe $(LnO)_n^{n+}$ et les assemblages tridimensionnels de tétraèdres OLn_4 jouent certainement un rôle important.

Enfin, la transformation *B*→*A* paraît être de caractère martensitique. C'est, à notre connaissance, le premier exemple d'une transformation de ce genre pour des oxydes minéraux.

Références

- BOULESTEIX, C., CARO, P. E., GASGNIER, M., HENRY LA BLANCHETAIS, C. & PARDO, B. (1970). *8th Rare Earth Research Conference, Reno (Nevada)*, 19–22 April, p. 140.
- BOULESTEIX, C., CARO, P. E., GASGNIER, M., HENRY LA BLANCHETAIS, C., PARDO, B. & VALIERGUE, L. (1970). *Phys. Letters*, **A32**, 361.
- BOULESTEIX, C., GASGNIER, M., HENRY LA BLANCHETAIS, C. & VALIERGUE, L. (1970). *Thin Solid Films*, **6**, 51.

- BOULESTEIX, C., PARDO, B., CARO, P. E., GASGNIER, M. & HENRY LA BLANCHETAIS, C. (1971). *Acta Cryst.* B27, 216.
- CARO, P. E. (1968). *J. Less-Common Metals*, 16, 367.
- FOËX, M. & TRAVERSE, J. P. (1966). *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* 3, 429.
- GLUSHKOVA, V. B. & BOGANOV, A. G. (1965). *Bull. Acad. Sci. URSS, Chem. Ser.* 7, 1101.
- ROTH, R. S. & SCHNEIDER, S. J. (1960). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* A64, (4), 309.
- SCHIFFMACHER, G., MALÉ, G. & TROMBE, F. (1969). *Colloque International du C.N.R.S. sur les Eléments des Terres Rares*, Paris et Grenoble, Tome I, pp. 89–99.
- SHAFFER, M. W. & ROY, R. (1959). *J. Amer. Ceram. Soc.* 42 (1), 563.
- WARSHAW, J. & ROY, R. (1961). *J. Phys. Chem.* 65, 2048.
- WEIGEL, F. & SCHERER, V. (1965). *Radiochim. Acta*, 4 (4), 197.

Acta Cryst. (1971). A27, 556

The Relation between Phonon Frequencies and Interatomic Force Constants*

BY W. COCHRAN†

Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973 U.S.A.

(Received 25 January 1971)

A method involving Fourier series is given by which interatomic force constants can be systematically derived from measured phonon frequencies and eigenvectors. The resolution in wave-vector at which the measurements must be made is related to the range of the force constants. In agreement with recent work by Leigh, Szigeti & Tewary, it is concluded that when the eigenvectors are not known there is no unique solution for the force constants. This is illustrated by a simple numerical example.

Introduction

The frequency of any normal vibration mode of a crystal can be directly determined by neutron spectroscopy. Although in principle the eigenvectors (polarization properties) of the mode can, in certain circumstances, be determined from the neutron-scattering cross section, in practice only the phonon frequencies are usually known at the conclusion of an experiment. (The recent work of Harada, Axe & Shirane, 1971, provides an exception to this rule, however.) Recently, Leigh, Szigeti & Tewary (1971) have considered whether the interatomic force constants are uniquely determined when only frequencies are known. They showed that application of a unitary transformation to the force-constant matrix of the crystal may alter individual force constants completely, while leaving them physically acceptable in the sense of satisfying symmetry conditions *etc.* and leaving the frequencies of the normal modes unchanged. Thus, an infinite number of sets of force constants give the same frequencies, although each gives the modes distinct polarization properties. This lack of uniqueness, they argued, shows itself in that the number of 'essentially independent' frequencies n_ω is in general less than the number of force constants n_f to be determined. In this paper we consider the same problem using a different approach. Specifically, we wish to show that more insight is gained by considering the

dynamical matrix (in reciprocal space) and transformations thereof. Our conclusions are in general agreement with those of Leigh *et al.*

The Fourier series method

We begin by considering a monatomic one-dimensional crystal. This is not a completely unrealistic example, since planes of atoms in a monatomic crystal such as lead behave like individual masses of the linear chain for modes propagating in certain symmetry directions. The frequency $\omega(q)$ of a mode of wave-vector q is given by

$$m\omega^2(q) = 2 \sum_{p=1}^{\infty} f_p (1 - \cos pqa), \quad (1)$$

where f_p is the force constant between atoms separated by a distance pa ; therefore the force constants can be determined by Fourier analysis (Foreman & Lomer, 1957):

$$f_p = - \frac{ma}{\pi} \int_0^{\pi/a} \omega^2(q) \cos pqa \, dq. \quad (2)$$

There is no lack of uniqueness here because the eigenvector of each mode is fixed by symmetry to be a unit vector in the transverse or longitudinal direction – for definiteness we take f_p to refer to longitudinal modes. The form of equation (2) suggests that $\omega(q)$ has to be known as a continuous function before the force constants can be determined. If, however, it is known that $f_p = 0$ for $p > n$, equation (2) can be replaced by

* Work performed under the auspices of the U.S. Atomic Energy Commission.

† Guest scientist on leave from University of Edinburgh.