

ИНИЦИИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В КРИСТАЛЛАХ $SC(NH_2)_2$

© *И.М.Шмытько, Б.Ш.Багаутдинов, В.К.Магатаев**

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

*Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии
наук, 367000 Махачкала, Россия

(Поступила в Редакцию 7 июля 1995 г.

В окончательной редакции 4 марта 1996 г.)

Для кристаллов тиомочевины обнаружено необычное повышение температур известных фазовых переходов в процессе непрерывного охлаждения. Получены зависимости этого эффекта от скорости и начальной температуры охлаждения, ориентации кристаллических срезов и состояния структурных дефектов в образце.

Обычно фазовые превращения в кристаллах исследуются при максимально равновесных условиях проведения эксперимента. При этом особое внимание уделяется термостабилизации образца и устранению температурных градиентов, поскольку последние приводят к механическим макронапряжениям в кристаллах и как следствие к изменению температуры или размытию известных фазовых переходов. Часто, однако, интересными являются структурные процессы при выводе кристалла из равновесного состояния в результате быстрого изменения параметров внешнего воздействия, например изменения температуры. В этом случае иногда наблюдаются структурные эффекты, которые не всегда можно объяснить на основе релаксационных процессов при переходе в новое равновесное состояние. Так, в процессе непрерывного нагрева кристаллов молибдата гадолиния и ортофосфата свинца [1,2] наблюдалось значительное понижение T_c . Особую чувствительность к изменению температуры проявляют характеристики несоразмерно модулированных фаз. Для них были обнаружены изменения в поведении волнового вектора, показателя преломления, диэлектрической проницаемости, характеристик глобального гистерезиса и т. д. в зависимости от предыстории образца, скорости охлаждения и маршрута изменения температуры в области фазовых переходов [3,4].

При интерпретации полученных аномалий в поведении структурных характеристик обычно использовалось предположение о неравновесности условий проведения эксперимента. Так, в случае молибдата

гадолиния и ортофосфата свинца [1,2] авторы объяснили повышение температуры превращения возникновением растягивающих напряжений в образце вследствие неоднородного нагрева. В случае модулированных систем полученные аномалии связывались с незавершенностью релаксационных процессов в подсистеме дефектов кристалла и проявлениями пиннинга модуляций на этих дефектах.

Первое систематическое исследование влияния непрерывного изменения температуры на структурные характеристики кристаллов, содержащих несоизмеримые модулированные фазы, были проведены на кристаллах прустита в работах [5-7]. При этом было установлено, что при непрерывном охлаждении повышаются температуры всех трех известных для этого вещества фазовых переходов тем больше, чем больше скорость охлаждения. Было также показано, что иницирующее действие охлаждения не связано ни с механическими напряжениями, вызванными градиентом температуры в образце в процессе охлаждения, ни с изменениями в электронной подсистеме, ни с изменением диэлектрических характеристик. Однако долгое время эти результаты не были подтверждены исследованиями на других, менее экзотических, объектах, что не давало возможности считать обнаруженный эффект иницирования структурных превращений под действием непрерывного охлаждения новым физическим явлением. Оставался также открытым вопрос о природе иницирующего действия непрерывного охлаждения.

В настоящей работе влияние непрерывного охлаждения на характеристики фазовых превращений изучено для кристаллов тиомочевины ($SC(NH_2)_2$), которые не столь экзотичны, как прустит, широко изучены различными методами и поэтому могут считаться модельными сегнетоэлектриками с несоизмеримыми фазами [8]. Кроме того, проведены предварительные исследования кристаллов Rb_2ZnCl_4 и TMA-ZnCl₄ (семейство A_2BX_4). Полученные результаты однозначно указывают на то, что непрерывное охлаждение инициирует структурные перестройки в кристаллах с несоизмерно модулированными фазами.

1. Методика эксперимента

Исследовались тонкие прямоугольные пластинки срезов a , b , c размером $2 \times 2.5 \times 0.1$ мм, вырезанные из одного объемного монокристалла высокого совершенства. Эксперименты проводились на рентгеновском дифрактометре D500 (SIEMENS), модифицированном нами для сканирования вдоль выделенного направления в обратном пространстве и построения сечений узлов обратной решетки. Кристаллы помещались в шахту гелиевого криостата, обеспечивающего термостабилизацию не хуже 0.1 К и позволяющего проводить непрерывное охлаждение образца с регулируемой скоростью. Структурное состояние кристалла при изменении температуры анализировались по температурным зависимостям пиковых интенсивностей брэгговского (400)- и сателлитных (4 δ 0)- и (4 - δ 0)-рефлексов в случае a -срезов, а также параметров кристаллической ячейки, измеренным по отражениям (800), (0100), (006) на срезах a , b , c соответственно.

2. Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 1 представлен температурный ход параметров решетки $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в интервале 4.2–300 К. Как следует из данных, представленных на рис. 1, наибольшие температурные изменения при фазовых перестройках происходят с c -параметром. В температурной области структурных модуляций (169–202 К) параметр c проявляет инвариантный эффект, обнаруженный прежде на других кристаллах с несоизмерными фазами и заключающийся в неизменности одного или нескольких параметров решетки при изменении температуры. Начальная температура инвариантного эффекта соответствует T_i , а конец инвариантного интервала, где наблюдается характерный для фазового перехода первого рода скачок параметра c , совпадает с T_c .

Температурный ход параметра несоизмерности δ , рассчитанный из угловых положений спутных рефлексов $(4\delta 0)$ и $(4 - \delta 0)$ и измеренных нами значений параметров решетки при соответствующих температурах, показан на рис. 2. Он совпадает с измеренными ранее зависимостями (см. [8]).

Для регистрации структурных перестроек в процессе непрерывного охлаждения в качестве детектора структурного состояния кристал-

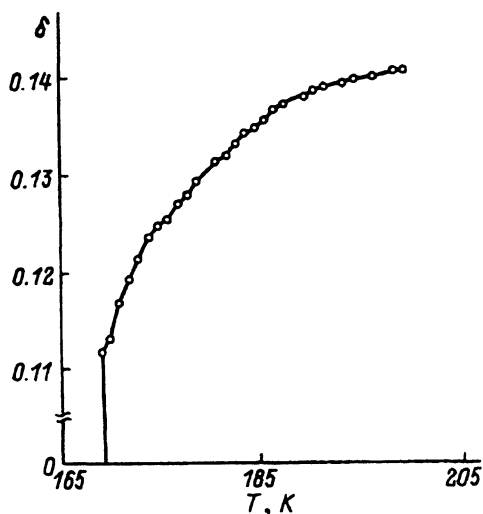
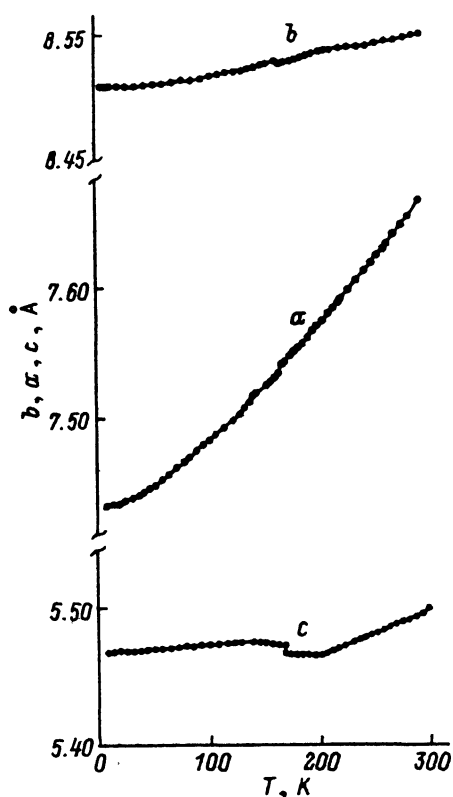


Рис. 1. Температурный ход параметров элементарной ячейки тиомочевины $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)$.

Рис. 2. Температурная зависимость параметра несоизмерности δ .

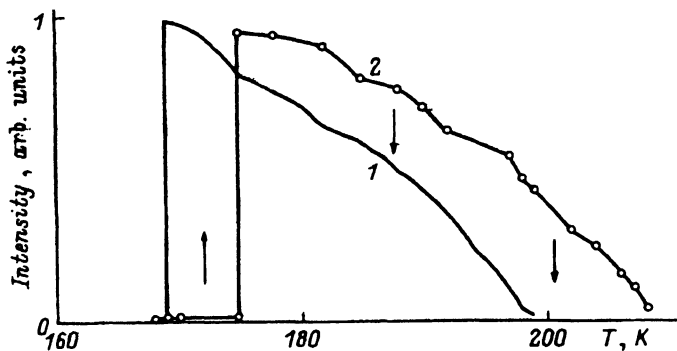


Рис. 3. Температурное поведение интенсивности сверхструктурного рефлекса (460) при разных скоростях охлаждения V .
 V (K/min): 1 — < 0.1 , 2 — 7.

ла была выбрана интенсивность сверхструктурных рефлексов (460) и (4 — 80). Выбор основывался на том, что в модулированной фазе тиомочевины эти рефлексы гораздо интенсивнее, чем основной рефлекс (400) [6], и их появление характеризует начало образования (T_i) несоизмерной фазы, а исчезновение — переход в сегнетофазу (T_c).

Эксперимент выполнялся следующим образом. Счетчик рентгеновского излучения и образец предварительно юстировались на пиковые значения спутного рефлекса (460). Затем образец нагревался до определенной (начальной) температуры выше $T_i = 202$ K, и после выдержки при этой температуре в течение 20–25 мин. кристалл начинали охлаждать с параллельной регистрацией температуры и дифрагированной интенсивности. Скорость охлаждения определялась скоростью потока хладагента (паров гелия или азота), регулируемого сечением проходного отверстия моностата, находящегося в системе регулировки температуры [9]. Температура образца измерялась с помощью термопары, измерительный конец которой помещался рядом с образцом.

На рис. 3 приведены температурные зависимости пиковой интенсивности сверхструктурного рефлекса, полученные в случае очень медленного ($V < 0.1$ K/min) охлаждения (кривая 1) и при скорости охлаждения кристалла $V = 7$ K/min (кривая 2). Видно, что интенсивное охлаждение существенно повышает температуры фазовых переходов по отношению к температурам, известным для равновесных условий.

Полученный результат не может быть объяснен в предположении аппаратного эффекта, а именно различием времени установления температуры термопары и образца вследствие разных коэффициентов теплопроводности. Такое заключение следует из сохранения при повышенных температурах в течение длительного времени инициированных охлаждением низкотемпературных фазовых состояний и из повышения температур фазовых превращений при сохранении скорости охлаждения для образцов меньшей толщины (размерный эффект). В случае вышеозначенного аппаратного эффекта зарегистрированные таким образом температуры превращений должны были бы уменьшаться.

Эксперименты при разных скоростях и начальных температурах охлаждения показали, что повышение T_i и T_c тем больше, чем боль-

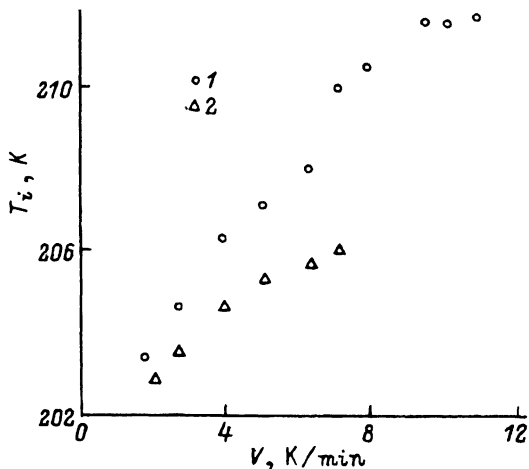


Рис. 4. Температурный сдвиг T_i в зависимости от скорости охлаждения образца при различных начальных температурах охлаждения T_n .
 T_n (K): 1 — 300, 2 — 250.

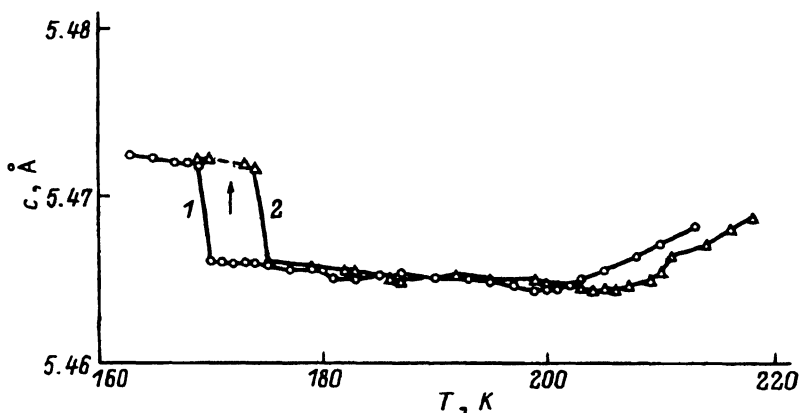


Рис. 5. Температурная зависимость параметра c в зависимости от скорости охлаждения V .
 V (K/min): 1 — 0, 2 — 6.

ше скорость охлаждения, а при фиксированной скорости охлаждения чем выше температура начала охлаждения T_n (рис. 4). Инициированные процессом непрерывного охлаждения структурные состояния, отраженные на рис. 3 кривой 2, являются метастабильными и в процессе выдержки при фиксированной температуре в течение нескольких минут переходят в равновесные состояния, соответствующие кривой 1. Для рентгенодифракционного эксперимента такие времена релаксации были достаточными для измерения в индуцированном охлаждении неравновесном состоянии таких структурных характеристик, как параметры элементарной ячейки и волновой вектор модуляций. Температурное поведение параметра c и волнового вектора модуляций в индуцированных неравновесных состояниях в сравнении с равновесными значениями показывает, что в процессе охлаждения структур-

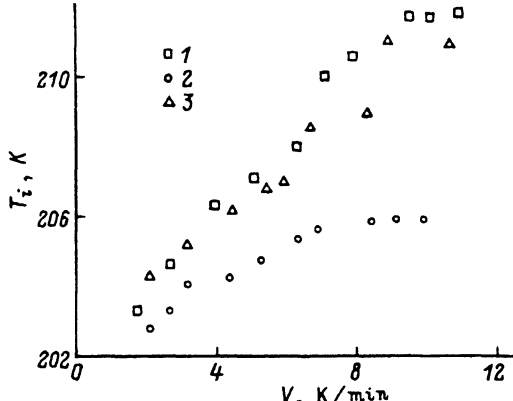


Рис. 6. Температурный сдвиг T_i для разных кристаллографических срезов в зависимости от скорости охлаждения образцов, $T_n = 300$ К.
1 — а-срез, 2 — б-срез, 3 — с-срез.

ное состояние кристалла как целое смещается в область повышенных температур. В качестве примера на рис. 5 показано температурное поведение параметра s для равновесного состояния и после непрерывного охлаждения. Последнее означает, что природа инициирующего эффекта является общей как для перехода в несоизмеримую фазу, так и в сегнетофазу.

Поскольку при непрерывном охлаждении пластинчатых образцов наибольший температурный градиент направлен перпендикулярно широким граням, то, исследуя разные срезы, можно определить зависимость эффекта от направления температурного градиента по отношению к осям кристалла. Результаты изменения температуры фазового превращения в зависимости от скорости охлаждения для различных срезов представлены на рис. 6. Видно, что инициирующее действие охлаждения на структурные перестройки имеет анизотропный характер: на b -срезе эффект значительно меньше по сравнению с a , c -срезами.

В работе [7] нами была предложена модель инициирующего влияния непрерывного охлаждения, основанная на понижении в процессе охлаждения симметрии кристалла за счет непрерывного изменения параметров кристаллической решетки вдоль температурного градиента (потеря трансляционной оси). Такие искажения решетки сопровождаются понижением симметрии двухъямного потенциала в направлении градиента, что в конечном итоге приводит к изменению в заселенности исходно термодинамически эквивалентных позиций и что лежит в основе природы фазовых переходов типа упорядочения при равновесных условиях. Понятно, что в такой интерпретации чем больше скорость охлаждения, тем больше искажение потенциала и соответственно быстрее изменение заселенности, и как следствие новое фазовое состояние возникает при более высоких температурах. В такой модели повышение T_i и T_c при росте температуры начала охлаждения также обусловлено деформацией решеточного потенциала. При этом чем выше T_n , тем при более высоких температурах искажается потенциал и соответственно перераспределяется заселенность потенциальных ям, приводящая к образованию низкотемпературных фаз.

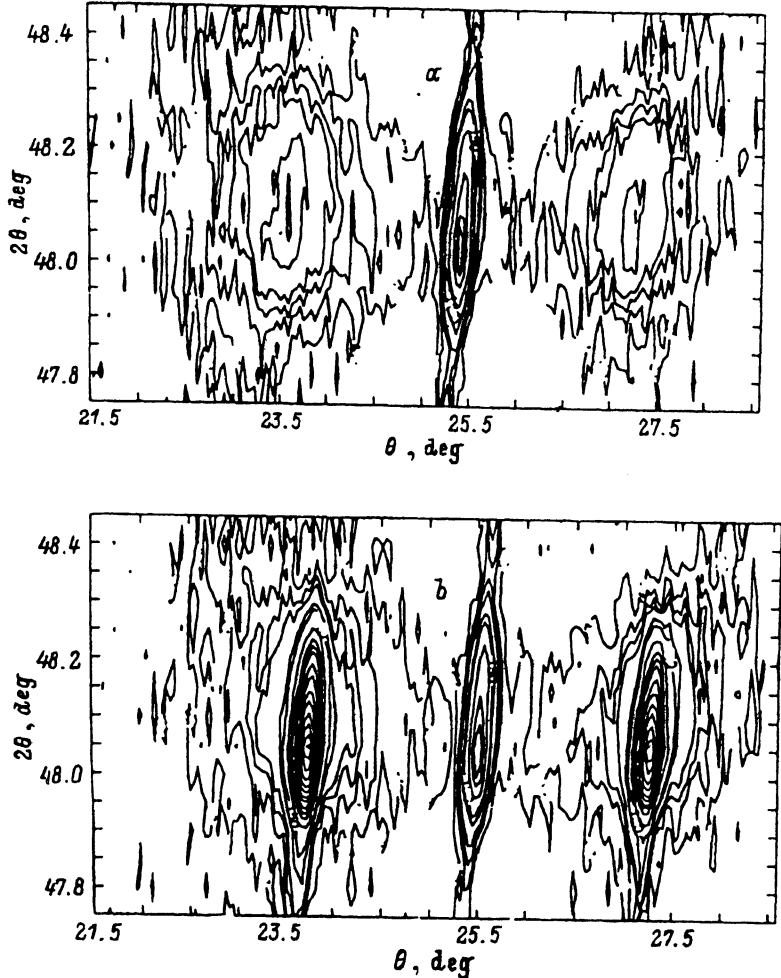


Рис. 7. Диффузное рассеяние в a^*b^* -плоскости в окрестности брэгговского отражения (400) при 208 (а) и 198 К (б).

В кристаллах тиомочевины, как установлено ранними структурными исследованиями [10], в исходной парафазе каждая молекула $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ осциллирует вокруг оси b в симметричном двухъямном потенциале в плоскости ac и низкотемпературные фазовые переходы связаны с упорядочением молекул в одной из этих ям. Температурный градиент вдоль b -среза в этом случае мало изменяет симметрию потенциала в ab -плоскости, поэтому зависимость инициирующего действия непрерывного охлаждения мала по сравнению с a , b -срезами, для которых температурный градиент имеет компоненту в плоскости двухъямного потенциала. Это, как указано выше, существенно способствует фазовым переходам благодаря «наведенной» охлаждением асимметрии двухъямного потенциала при температурах выше T_i .

Неравновесная несоразмерная фаза, инициируемая непрерывным охлаждением, соответствует для равновесных условий температурной

области предпереходных флуктуаций. Такие флуктуации легко регистрируются по спектрам диффузного рассеяния (рис. 7). На этом рисунке большие размеры изодиффузных областей вдали от T_i (рис. 7,а) указывают на малые размеры корреляционных областей в прямом пространстве и на широкий набор длин и направлений векторов модуляций. По мере приближения к T_i интенсивность и положение в обратном пространстве диффузных рефлексов плавно изменяются, и они преобразуются в известные сателлитные рефлексы несоразмерной модулированной фазы (рис. 7,б). Ясно, что поведение флуктуаций будет зависеть от состояния дефектов решетки и, в частности, от степени их упорядочения. Это в свою очередь должно сказываться на процессе инициирования структурных превращений в процессе непрерывного охлаждения.

Для тиомочевины ранее нами было подтверждено упорядочение подвижных дефектов в волны плотности дефектов (ВПД) [11]. Структурные аспекты модели образования ВПД в кристаллах $SC(NH_2)_2$ изложены в [12]. Согласно этой модели, при длительной выдержке кристалла при фиксированной температуре внутри интервала несоразмерной фазы из-за взаимодействия модуляций структуры с подвижными дефектами в кристалле возникает периодическое распределение концентрации дефектов с периодом, совпадающим с волной структурных модуляций при этой температуре. Проводя длительные выдержки образца при разных температурах внутри несоизмеримо модулированной фазы, можно получить ВПД с разными волновыми векторами и исследовать влияние таких волн на эффект инициирования структурных перестроек.

Проведенные нами исследования показали, что длительный отжиг кристалла вблизи T_i для образования ВПД с волновыми векторами, близкими к волновым векторам высокотемпературной части несоразмерной фазы, приводит к сдвигу области существования несоразмерной фазы в сторону высоких температур. Этот результат находится в согласии с природой ВПД, именно с их сохранением вне области несоразмерной фазы вследствие длительности процессов их распада. При последующих манипуляциях с образцом за время, значительно меньшее, чем время распада ВПД, решетка кристалла вне области несоразмерности остается модулированно-деформированной с волновым вектором, близким к волновым векторам исходных флуктуаций несоразмерной фазы, которые в поле этих деформаций закрепляются на них и оказываются фазоскоррелированными вдоль ВПД, что равноценно появлению несоразмерности при более высоких температурах.

Эксперименты с непрерывным охлаждением образцов с ВПД обнаружили уменьшение иницирующего эффекта, которое тем сильнее, чем больше разность волновых векторов структурных модуляций при T_i и в ВПД, т. е. чем ниже температура отжига при образовании ВПД. Причина снижения стимулирующего действия непрерывного охлаждения, по-видимому, заключается в препятствии поля модулированных деформаций установлению дальнего порядка между зародышами выше T_i из-за большого различия волновых векторов ВПД и высокотемпературных флуктуаций несоразмерной фазы. Это различие, как мы предполагали в [12], также ответственно за проявление «обратного гистерезиса» в прустите.

Иницирующее действие непрерывного охлаждения кроме рассматриваемых выше кристаллов прустита и тиомочевина нами было также обнаружено в кристаллах Rb_2ZnCl_4 и $TMA-ZnCl_4$ (семейство A_2BX_4). Общим для всех вышеуказанных кристаллов является наличие переходов в несоразмерно модулированное состояние. Таким образом, указанный эффект получен на трех типах структур (прустит, тиомочевина, семейство A_2BX_4), и поэтому его можно считать новым физическим явлением в кристаллах с несоразмерными фазами. Учитывая, что в перечисленных кристаллах образование несоразмерных фаз обусловлено упорядочением структурных элементов ячейки, можно ожидать аналогичного влияния непрерывного охлаждения и на другие превращения типа упорядочения.

Работа поддержана грантом INTAS № 93-3230 и грантом РФФИ № 94-02-04826.

Список литературы

- [1] Большакова Н.Н., Сорокина И.И., Рудяк В.М. ФТТ **25**, 1, 296 (1983).
- [2] Рудяк В.М., Большакова Н.Н. Кристаллография **39**, 1, 93 (1994).
- [3] Mogeon A., Dolino G., Vallade M. Phys. Rev. Lett. **62**, 2, 179 (1989).
- [4] Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Мокрый В.Н., Свелеба С.А. Кристаллография **36**, 3, 769 (1991).
- [5] Афоникова Н.С., Хасанов С.С., Шмытько И.М. Письма в ЖЭТФ **41**, 6, 256 (1985).
- [6] Шмытько И.М., Шехтман В.Ш., Багаутдинов В.Ш., Афоникова Н.С. ФТТ **32**, 8, 2441 (1990).
- [7] Шмытько И.М., Багаутдинов В.Ш., Афоникова Н.С. Изв. АН СССР. Сер. физ. **56**, 10, 69 (1992).
- [8] Shiozaki Y. Ferroelectrics **2**, 245 (1971).
- [9] Круц Л.С., Медько Г.С., Шмытько И.М. Терморегулируемое устройство. А. с. № 993220.
- [10] Denyer F., Currat R. In: Incomm. Phase in. Diel. / Ed. R. Blinc, A.P. Levanyuk (1986). V. 2. P. 129-160.
- [11] Багаутдинов В.Ш., Шмытько И.М. Письма в ЖЭТФ **59**, 3, 171 (1994).
- [12] Jamet J.P., Lederer P. J. Phys. Lett. **44**, L257 (1983).