

УДК 537.226.33
© 1990ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ
КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА
В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДАГ. Б. Брухман, А. А. Каплянский, Ю. Ф. Марков,
И. Фёльдвари,¹ Э. Хартманн¹

Обнаружено, что в окрестности давления собственного сегнетоэластического фазового перехода кристаллы парателлуриата проходят через сложную последовательность регулярных и хаотических пространственно-неоднородных состояний. Эволюция этих состояний подробно изучена при помощи различных оптических методик.

Кристаллы парателлуриата (TeO_2) являются эффективным акустооптическим материалом и находят широкое применение в квантовой электронике [1]. При гидростатическом давлении $P_c \sim 9$ кбар и $T=300$ К эти кристаллы испытывают собственный сегнетоэластический фазовый переход (ФП) из тетрагональной фазы в ромбическую ($D_4^+ \rightarrow D_2^+$), индуцированный поперечной акустической (ТА) мягкой модой из центра зоны Бриллюэна (направление распространения волны [110], поляризация [110]) [2, 3].

В настоящей работе впервые обнаружено, что в окрестности точки сегнетоэластического фазового перехода кристаллы TeO_2 проходят через ряд оптически-неоднородных пространственно-модулированных состояний. Исследования неоднородных структур проводились при комнатной температуре с помощью различных оптических методик (фраунгоферова дифракция, метод Теллера) в неполяризованном свете.

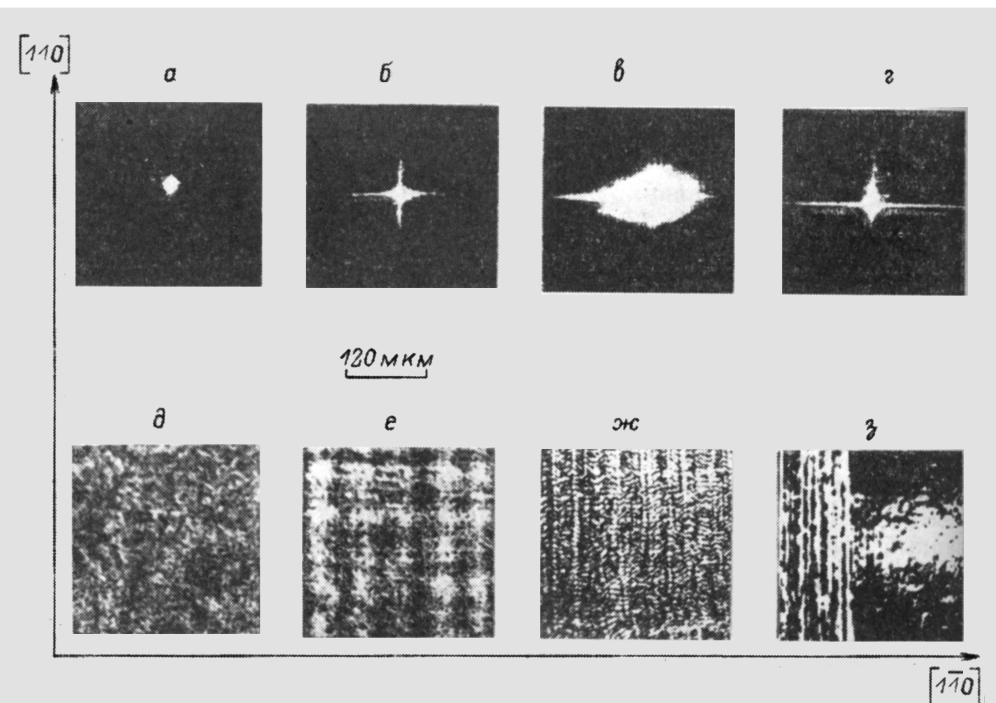
Для проведения исследований при высоком гидростатическом давлении (0—15 кбар) использовалась автономная оптическая камера [4]. Средой, передающей давление, служила полиэтиленсилоксановая жидкость ПЭС-5 или ее смесь с бензином в различных соотношениях. Конструкция камеры позволяла сканировать давление в ней с различными скоростями, а также работать при фиксированном давлении. Величина давления в камере измерялась при помощи электрического манганинового манометра.

Исследуемые образцы парателлуриата, имеющие форму куба с ребрами по [110], [110], [001] и размерами $5 \times 5 \times 5$ мм,² помещались в автономную оптическую камеру. При изучении фраунгоферовой дифракции луч He—Ne лазера проходил через кристалл вдоль оптической оси [001] и проектировался на удаленный экран. При $P \ll P_c$ вдали от фазового перехода изображение l_a представляет собой круглое, слегка размытое пятно (см. рисунок, а), что указывает на однородность кристалла и его высокое оптическое качество. Было обнаружено, что по мере приближения к ФП при увеличении действующего на образец гидростатического давления ($P \rightarrow P_c^-$) возникала аномальная дифракция луча лазера, претерпевавшая качественные изменения в узком интервале давлений ($\Delta P \approx 400$ бар) в окрестности точки ФП (см. рисунок, б—г). Это свидетельствовало, оче-

¹ Исследовательская лаборатория физики кристаллов ВАН, Будапешт.² Здесь и всюду ниже обозначения тетрагональной фазы.

видно, о возникновении и сложной эволюции крупномасштабной системы оптических неоднородностей.

Для прямого наблюдения оптических неоднородностей в кристаллах TeO_2 был использован стандартный метод Теплера [5]. Фотографировалось изображение грани кристалла (001) при прохождении луча лазера вдоль [001]. На фотографиях отчетливо видно, что с повышением гидростатического давления и приближением к ФП в кристалле возникает крупномасштабная (порядка десятков мкм) пространственно-модулированная структура, которая по мере увеличения давления и прохождения фазового



Картини дифракции лазерного луча (прошедшего через образец TeO_2 вдоль [001]) и изображения грани (001) при различных давлениях (кбар). $T=300$ К.

$a, \delta - P \approx 8$; $б, е - P = (P_0 - 0.1)$; $в, ж - P = P_0 \approx 8.9$; $г, з - P = (P_0 + 0.2)$.

превращения претерпевает сложную эволюцию (см. рисунок, $e-z$). Наблюдаемое оптическое изображение этой структуры чрезвычайно сильно зависит от степени совершенства образца и особенно от наличия в нем остаточных (ростовых) напряжений. Симметричная картина, характерная своей эквивалентностью относительно двух базисных направлений [110] и $[1\bar{1}0]$, наблюдается, как правило, лишь в ограниченных участках образца. Более часто встречается ситуация, когда наблюдается асимметричная (не эквивалентная вдоль [110] и $[1\bar{1}0]$) картина оптических неоднородностей, которая несомненно обусловлена асимметрией свойств реальных кристаллов, возникающей из-за наличия в них остаточных напряжений. Важно отметить, что упомянутая асимметрия картины оптических неоднородностей в процессе реализации ФП при увеличении давления особенно сильно проявляется на последних стадиях фазового превращения TeO_2 из тетрагональной в ромбическую модификацию.

Итак, с увеличением давления и приближением к ФП пространственно-модулированная структура в достаточно совершенном образце визуализировалась сначала в виде «квадратной» регулярной сетки из пересекающихся систем светлых и темных полос (e), параллельных двум взаимно перпендикулярным направлениям [110] и $[1\bar{1}0]$ в базисе тетрагонального

кристалла. Рассеяние луча на этих неоднородностях дает картину Фраунгофера в виде симметричного креста, ориентированного по $[1\bar{1}0]$, $[110]$ и имеющего угловые размеры порядка нескольких градусов (б). Четкая сетка наблюдалась в интервале давлений $\Delta P \approx 100$ бар, при этом с ростом P отмечено уменьшение периода в системе полос. В асимметричной ситуации в обсуждаемой области давлений одна из двух ($[110]$ или $[1\bar{1}0]$) систем полос может быть выражена менее четко или даже отсутствовать.

При дальнейшем повышении давления регулярность структуры постепенно нарушалась и сетка дробилась на значительно более мелкие (порядка нескольких мкм) участки неправильной формы (ж). Соответственно наблюдалось сильное «диффузное» размытие картины дифракции (е). Неоднородное состояние кристалла (из-за наличия остаточных упругих напряжений) не является, как правило, изотропно-хаотичным, что проявляется в заметной анизотропии диффузного фраунгоферова рассеяния. Следует отметить, что сильное диффузное рассеяние наблюдается в весьма узком интервале давлений и легко регистрируется экспериментально, что делает удобным использование его в качестве репера, относительно которого ($P_0 \approx 8.9$ кбар) отсчитывается давление в окрестности ФП.

При дальнейшем увеличении давления ($P > P_0$) картина вновь становится более регулярной и система оптических линейных неоднородностей восстанавливается. В этой области давлений асимметрия картины становится выраженной особенно четко. Из рисунка, з, который иллюстрирует наиболее часто встречающийся случай, видно, что кристалл разделен по плоскости $(1\bar{1}0)$ на две макроскопические области. В одной из них (левой) наблюдается лишь одна система тонких (~ 10 мкм) темных и светлых полос, ориентированных по $[110]$; другая (справа) в неполяризованном свете кажется оптически-однородной. Однако при помещении образца между скрещенными поляризаторами в этой области четко визуализируется система широких и размытых полос, которая, по-видимому, принадлежит доменам ромбической фазы. Наблюдаемая в рассеянии горизонтальная полоса (г) является результатом дифракции луча лазера на мелко-масштабной структуре, ориентированной вдоль $[110]$. Слабое рассеяние «по вертикали», по-видимому, происходит на аналогичной системе полос, ориентированной уже по $[1\bar{1}0]$, которая вследствие асимметрии в незначительной степени проявляется лишь в отдельных участках образца. При росте давления происходят скачкообразные сдвиги $(1\bar{1}0)$ -границы раздела двух областей (см. рисунок, з), и при $P - P_0 \geq 300$ бар (левая) система тонких полос полностью вытесняется из кристалла.

При обратном сканировании давления через точку фазового перехода наблюдается обратная последовательность описанных выше картин. Заметим также, что аналогичные результаты получены и в контрольных опытах на кристаллах с другой огранкой ($[100]$, $[010]$, $[001]$).

Описанные выше наблюдения показывают, что в процессе индуцируемого гидростатическим давлением сегнетоэластического ФП $D_4^+ \rightarrow D_2^-$ в парателлурите кристаллы TeO_2 проходят через сложную последовательность пространственно-неоднородных состояний. Эти состояния имеют как крупномасштабный квазипериодический характер, так и характер «хаоса» (в области $P \approx P_0$). Конкретный вид пространственно-неоднородной структуры существенно зависит от наличия остаточных напряжений в кристалле. Последний вывод подтверждается дополнительными опытами, в которых одновременно с гидростатическим давлением к образцу прикладывалось небольшое (порядка нескольких бар) одноосное сжатие по $\langle 110 \rangle$ и наблюдались эффекты компенсации внутренних напряжений и переключения ориентации систем полос.

Вопрос о физической природе обнаруженных пространственно-неоднородных состояний в области ФП в парателлурите и о связи явления с собственно кристаллом либо с его нарушениями требует дальнейшего изучения. Отметим лишь, что некоторые «симметричные» свойства явления

аналогичны таковым для пространственно-неоднородных структур («pre-cursor», микродомены, твидовые структуры), наблюдаемым вблизи собственно-сегнетоэластических «мартенситных» ФП в металлических сплавах и других системах (см., например, [6]). Действительно, параметром порядка для сегнетоэластического ФП $D_4^+ \rightarrow D_2^+$ в TeO_2 является сдвиговая деформация тетрагонального кристалла типа $(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$, упругий модуль для которой $(C_{11} - C_{12})$ смягчается в точке ФП. Эта ситуация имеет место и для мартенситного ФП тетрагональный—ромбический кристалл, рассматриваемого в [7, 8] в качестве «двумерной» модели мартенситных переходов из кубической в тетрагональную фазу. При этом возникающая система неоднородностей оказывается модулированной в направлениях $\langle 110 \rangle$ аналогично наблюдаемой структуре в парателлурите. Заметим также, что похожие пространственно-неоднородные состояния в области фазового превращения наблюдались и в случае несобственных сегнетоэластических ФП [9].

Авторы благодарят К. Кнорра, А. Л. Корженевского и А. П. Леванюка за полезное обсуждение, М. Е. Бойко за содействие в проведении эксперимента.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Шаскольская М. П. Акустические кристаллы. М.: Наука, 1982. 632 с.
- [2] Peercy P. S., Fritz I. J. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. N 9. P. 466—469.
- [3] McWhan D. B., Birgeneau R. J., Bonner W. A., Taub H., Axe J. D. // J. Phys. C. 1975. V. 8. N 6. P. L81—L85.
- [4] Степанов Н. Н., Марков Ю. Ф., Мировицкий В. Ю. // ПТЭ. 1986. № 5. С. 214—215.
- [5] Величина Т. С., Голубева О. И., Шустин О. А., Яковлев И. А. // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т. 9. № 5. С. 261—264.
- [6] Symposium on Pretransition Behavior Related to Displacive Transformation in Alloys. 1986. 2—6 March. New Orleans. Metall. Trans. A. 1988. V. 19A. N 2. P. 158—234; N 4. P. 760—818.
- [7] Barsch G. R., Krumhansl J. A. // Metall. Trans. A. 1988. V. 19A. N 4. P. 761—775.
- [8] Jacobs A. E. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 9. P. 5984—5989.
- [9] Барта Ч., Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Мировицкий В. Ю. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 3. С. 875—878.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
9 января 1990 г.