

УДК 548.73

© 1991

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ MASD

Б. Ш. Багаутдинов, В. Ф. Глушков, В. К. Магатаев, И. М. Шмытько

Прямими рентгенодифракционными исследованиями кристаллы MASD однозначно отнесены к пространственной группе $R\bar{3}$. Исследован температурный ход параметров решетки в интервале 4.2—280 К и показано, что структурные изменения имеют место только в области $T=177$ К. Выявлены различия в кинетике фазового перехода и в структуре междоменных границ в толстых (> 0.5 мм) и в тонких (< 0.5 мм) образцах. Установлено, что междоменные границы, образующиеся в тонких образцах, представляют собой переходные области, вдоль которых параметры ячейки одной двойниковой ориентации переходят в параметры другой ориентации.

Алюминийметиламмониевые кристаллы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — MASD являются наиболее изученными представителями большой группы двойных солей — квасцов. Еще в 1956 г. стало известно, что в кристаллах MASD при $T=177$ К вдоль одного из направлений $\langle 100 \rangle$ исходной кубической ячейки возникает спонтанная поляризация [1]. Однако ряд принципиальных вопросов в исследовании MASD оставался невыясненным. До сих пор в литературе сохранилась неоднозначность в определении пространственной группы симметрии MASD. Авторы [2, 3] утверждают, что сегнетоэлектрический фазовый переход сопровождается понижением симметрии от кубической $P2_13$ до моноклинной сингонии $P2_1$. Однако в работе [4] неполярную фазу относят к пространственной группе $R\bar{3}$ кубической сингонии, полярную — к ромбической сингонии с пространственной группой $Rca2_1$. И наконец, в [5] предлагается выбор между $R\bar{3}$ и $P2_13$ в парафазе с соответственным переходом в $Rca2_1$ или $P2_1$ в сегнетоэлектрической фазе.

Известные в литературе данные о кристаллографических параметрах MASD в низкотемпературной фазе исчерпываются несколькими температурными точками, приведенными в работах [4, 6]. В работе [4] структура сегнетоэлектрической фазы MASD исследована при $T=113$ К, а авторы [6] измерили параметры ячейки при 155, 130, 115 и 78 К. Ниже азотных температур кристаллы не изучались. Резюмируя результаты, полученные в указанных выше работах, можно отметить, что фазовый переход в кристаллах MASD при $T=177$ К сопровождается удлинением одной и сокращением двух других осей исходной кубической ячейки. При исследовании температурного хода параметров решетки ниже фазового перехода в работе [6] было обнаружено различие в изменении длин осей орторомбической ячейки, а именно длина оси a уменьшается, а осей b и c увеличивается с совпадением их величин при $T=78$ К. Поскольку методические возможности авторов были ограничены азотными температурами, то вопрос о существовании обратного фазового перехода в кубическую сингонию или же простого пересечения кривых температурных зависимостей параметров решетки с последующим их расхождением оставался открытым. В связи с этим интерес представляло изучение температурного поведения параметров и коэффициентов теплового расширения от гелиевых до комнатных температур.

Кроме того, в последние годы в результате прецизионных измерений диэлектрических и электромеханических свойств кристаллов MASD [7-10] были обнаружены новые эффекты, некоторые из которых не нашли еще своего теоретического обоснования. Наиболее ярким из них является размерный диэлектрический эффект [7, 8], состоящий в качественном различии вида аномалий в окрестности температуры Кюри при различной толщине образцов. Природу этого эффекта связывают с особенностями реализации доменных границ в «тонких» ($d < 0.5$ мм) и «толстых» образцах ($d > 0.5$ мм), что обуславливает важность изучения структуры междоменных границ в кристаллах MASD различной толщины.

В настоящей работе рентгеновскими методами уточнена пространственная группа MASD, построен температурный ход параметров решетки в температурном интервале от 4.2 до 280 К и детально (с привлечением рентгенотопографических методов) исследованы область фазового пере-

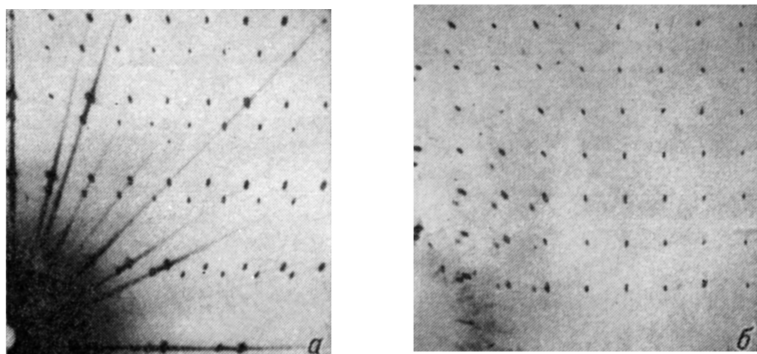


Рис. 1. Кфорограммы кристалла MASD.

а — нулевая слоевая плоскость, б — первая слоевая плоскость.

хода и реальная структура сегнетофазы в образцах разной толщины. Работа велась на образцах в форме пластинок, вырезанных из одного кристалла параллельно {100}. Пластины имели размеры $4 \times 3 \times d$ мм, где толщина d изменялась от 0.15 до 1.5 мм. Нужную толщину получали полировкой на влажном батисте.

Для исследования использовались камера фотографирования обратной решетки (КФОР) и дифрактометр ДРОН-2.0, в котором для получения топограмм углового сканирования в качестве точечного источника использовали рентгеновский генератор УРС-0.02 с эффективным размером источника 5 мкм ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение). Образцы в ходе температурных измерений помещались в гелиевом криостате с точностью поддержания температуры ± 0.1 К [11].

Изучение пространственной группы MASD проводилось на камере КФОР ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение), которая позволяет получить неискаженное изображение обратной решетки. Кфорограммы нулевой и первой слоевых сеток (рис. 1) были получены при вращении угольчатого образца вокруг $\langle 001 \rangle$ -оси. Сопоставление их друг с другом позволило идентифицировать рефлексы погасания на нулевой слоевой сетке. Систематические погасания, полученные на рентгенограммах рефлексов $H00$, $0K0$, $00L$ при H , K , L — нечетных значениях, по [12], характерны для обеих групп P_63 и P_63 . Погасания же рефлексов $HK0$ при K нечетном на нулевой слоевой однозначно указывают на пространственную группу P_63 для кристаллов MASD в высокотемпературной фазе. Отсутствие пьезоэлектрической активности в неполярной фазе [8] подтверждает этот вывод.

Измерения температурного хода параметров решетки (рис. 2) проводились на дифрактометре по отражению (12 0 0) исходной кубической фазы

и по отражениям (12 0 0), (0 12 0), (0 0 12) орторомбической фазы с использованием CuK_α -излучения. Такой выбор отражений обеспечивал приемлемую относительную ошибку измерений $\Delta d/d = 1.3 \cdot 10^{-3}$. Следует отметить, что при фазовом переходе отражения новой фазы возникают скачкообразным расщеплением исходного значения межплоскостного расстояния на несколько компонент вдоль вектора обратной решетки $\langle H00 \rangle$. В зависимости от конфигурации, возникающей в сегнетофазе доменной структуры, были зафиксированы разные сочетания отражений. Для измерения в каждой температурной точке всех трех параметров сегнетофазы термциклированием образца через T_c осуществляли трехориентационное состояние. Точность измерений параметров непосредственно после фазового перехода ухудшается. Это связано с тем, что на величины параметров,

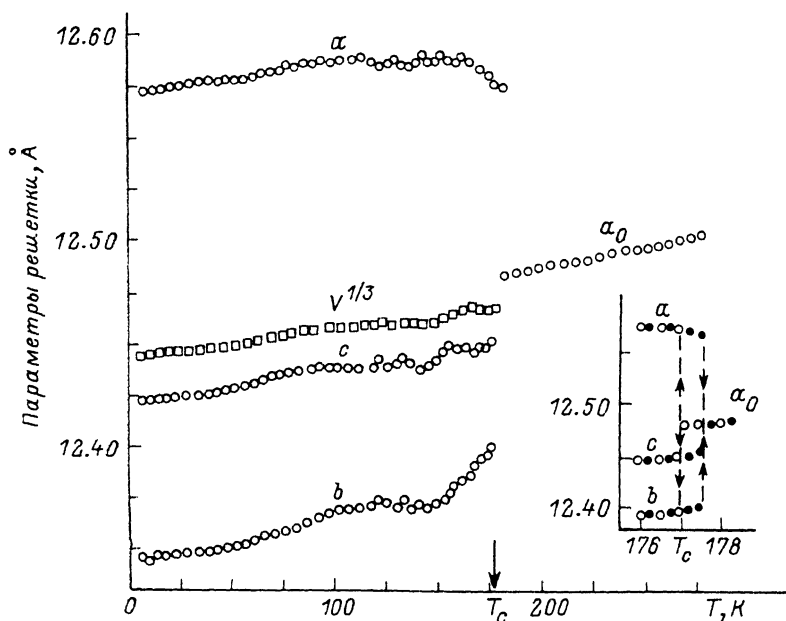


Рис. 2. Температурная зависимость параметров и объема элементарной ячейки. На вставке — ход параметров в области фазового перехода при охлаждении (светлые точки) и нагреве (черные точки).

а также на их температурное поведение начинают сильно влиять образовавшиеся в ходе перехода дефекты, микротрещины и т. д. Для уменьшения этого влияния определение параметров проводилось на тонких образцах и малых скоростях охлаждения.

Как видно на рис. 2, параметр исходной кубической ячейки линейно уменьшается с понижением температуры вплоть до точки Кюри, равной 177 К, где происходит разделение его на три параметра орторомбической ячейки. Фазовый переход сопровождается объемным сжатием $\Delta V/V = 1.3 \cdot 10^{-3}$. Поскольку в изменении параметров a , b , c орторомбической фазы наблюдается анизотропия, а именно ось a с охлаждением от 177 до 145 К увеличивается, интересно было проследить, как изменяется с температурой указательная поверхность коэффициентов термического расширения (КТР). Сечения указательных поверхностей при разных температурах представлены на рис. 3. Примечательно, что в области температур от 177 до 145 К КТР вдоль направления оси a отрицателен, а вдоль двух остальных осей положителен. В этой области температур указательная поверхность принимает форму многополостной поверхности с положительными и отрицательными частями, а также выделяются определенные направления типа $\langle 110 \rangle$, вдоль которых тепловое расширение равно нулю. Эти инвариантные направления, как показано ниже, соответствуют направлениям двойникования.

Следует заметить, что температурный интервал от 177 до 145 К является для кристалла MASD особой областью, отмечаемой в самых различных экспериментах [4, 9, 10]. На основании экспериментальных температурных зависимостей ряда электрических характеристик предполагают, что в MASD при $T=145.3$ К имеет место изоструктурное упорядочение CH_3NH_2 диполей. В эту же температуру приводит экстраполяция линейного участка температурной зависимости обратной диэлектрической восприимчивости, подчиняющейся в парафазе закону Кюри—Вейсса, что характеризует ее как температуру переохлаждения. Мы полагаем, что все эти особенности обусловлены аномальной температурной зависимостью динамических характеристик кристалла, выраженных в коэффициентах температурного расширения параметров. При $T=145$ К КТР пара-

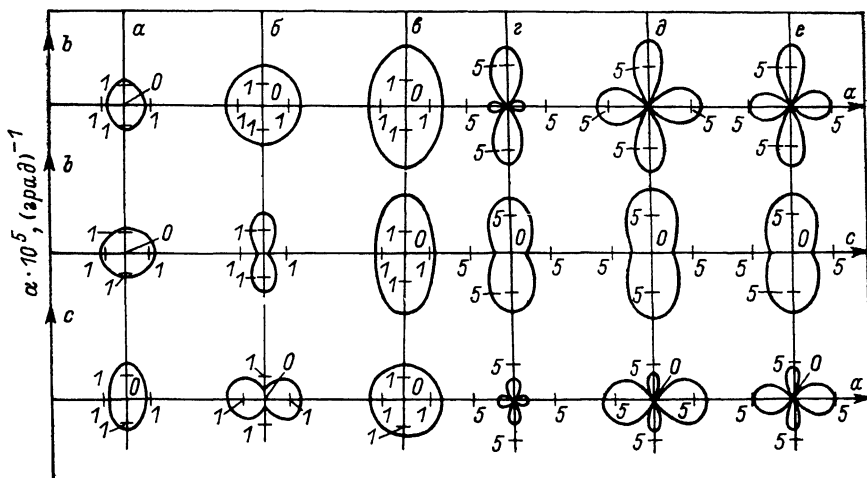


Рис. 3. Сечения указательных поверхностей тензора теплового расширения при $T = 47$ (а), 137 (б), 142 (в), 147 (г), 157 (д), 172 К (е).

метра a меняет знак, что и выделяет эту область температур. Наши данные о температурном ходе параметров также не подтверждают температурную зависимость параметров ячейки в работе [6] и предполагавшуюся в ней структурную особенность при 78 К. Во всем интервале 145—4.2 К наблюдается обычное уменьшение всех параметров ячейки с одним и тем же КТР.

Измерение параметров в области фазового перехода при охлаждении и нагреве через T_c показало наличие характерного для перехода I рода, температурного гистерезиса величиной $\Delta T = 0.6 \div 0.7$ К (вставка на рис. 2). Область гистерезиса была нами исследована также в режиме непрерывной регистрации пиковой интенсивности отражения (12 0 0) парафазы при изменении температуры. В этом случае изменение угла дифракции при фазовом переходе приводит к декогерировке кристалла и соответственно падению интенсивности. Обратный переход приводит к восстановлению исходной интенсивности. Этим методом были выявлены особенности протекания фазового перехода в толстых и тонких образцах. С увеличением толщины образцов область существования гетерофазного состояния растягивается, что, вероятно, связано с образованием невзаимодействующих некогерентных зародышей. В тонких образцах переход, особенно при первых циклах, имеет резкий характер и величина гистерезиса на 0.15—0.2 К уже, чем в толстых. Было замечено, что с числом циклирования через T_c в тонких образцах переход также растягивается, что можно связать с образованием некогерентных зародышей в области скопления точечных дефектов или дислокаций при первых циклах превращения. В процессе таких исследований был обнаружен необычный динамический про-

цесс, заключающийся в том, что в области двухфазного состояния в процессе термостабилизации образца с изменением температуры δT в пределах, значительно меньших ширины гистерезиса перехода $\delta T \ll \Delta T$, в тонких образцах наблюдаются автоколебательные перестройки структуры (рис. 4). Период этих структурных перестроек $t=0.25$ мин соответствует периоду колебаний тока нагревателя термостатируемого объема, а амплитуда пропорциональна изменению температуры δT . Особенность этого процесса в том, что в силу гистерезисного характера фазового перехода I рода в предположении невзаимодействующих зародышей возврат в высокотемпературную фазу термодинамически возможен только при полном прохождении петли гистерезиса, т. е. при нагревании кристалла на вели-

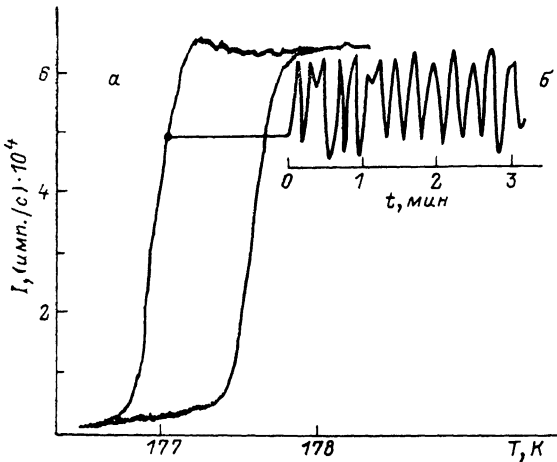


Рис. 4. Температурный ход интегральной интенсивности дифракционного отражения (12 0 0) парафазы (а) и колебания интенсивности отражения при фиксированной температуре (б).

чину, превышающую ширину гистерезиса. Для объяснения колебаний интенсивности нами было предположено, что в процессе фазового перехода в образцах в двухфазной области новая фаза образует когерентные межфазные границы и представляет собой пластинчатые включения, проходящие через весь кристалл. При наличии таких границ относительные изменения фаз могут осуществляться посредством перемещения границы по кристаллу без необходимости образования дополнительных границ, на создание которых требуются значительные энергетические затраты. Указанное предположение было подтверждено экспериментально. На рис. 5, 6 представлена топограмма углового сканирования, полученная в режиме обратной съемки [13], для кристалла, находящегося в двухфазном состоянии. На топограмме хорошо видны пластинчатые включения образующейся орторомбической фазы на фоне материнской кубической матрицы. Эти включения проходят через весь кристалл и ориентированы по направлению типа $\langle 110 \rangle$. При изменении температуры образца внутри двухфазной области наблюдались обратимые изменения толщины пластинчатых включений, что и подтверждает выдвинутое выше предположение. При понижении температуры образца с переходом в однофазную низкотемпературную модификацию обратный переход сопровождался нормальным температурным гистерезисом.

По теории гетерофазных структур [14] пластинчатая форма зародышей образующейся фазы объясняется процессами релаксации внутренних напряжений. Применимость использования теории мартенситных превращений в MASD ($m3-m2$) обусловлена тем, что в них, как в многоосных сегнетоэлектриках, дальнедействующие силы электрической природы снимаются образующимися 180° доменами и экранированием поляризации свободными

носителями зарядов. Экспериментально полученные ориентации фазовых границ совпадают с расчетными в рамках континуального приближения. Действительно, пренебрегая изменением объема при фазовом переходе,

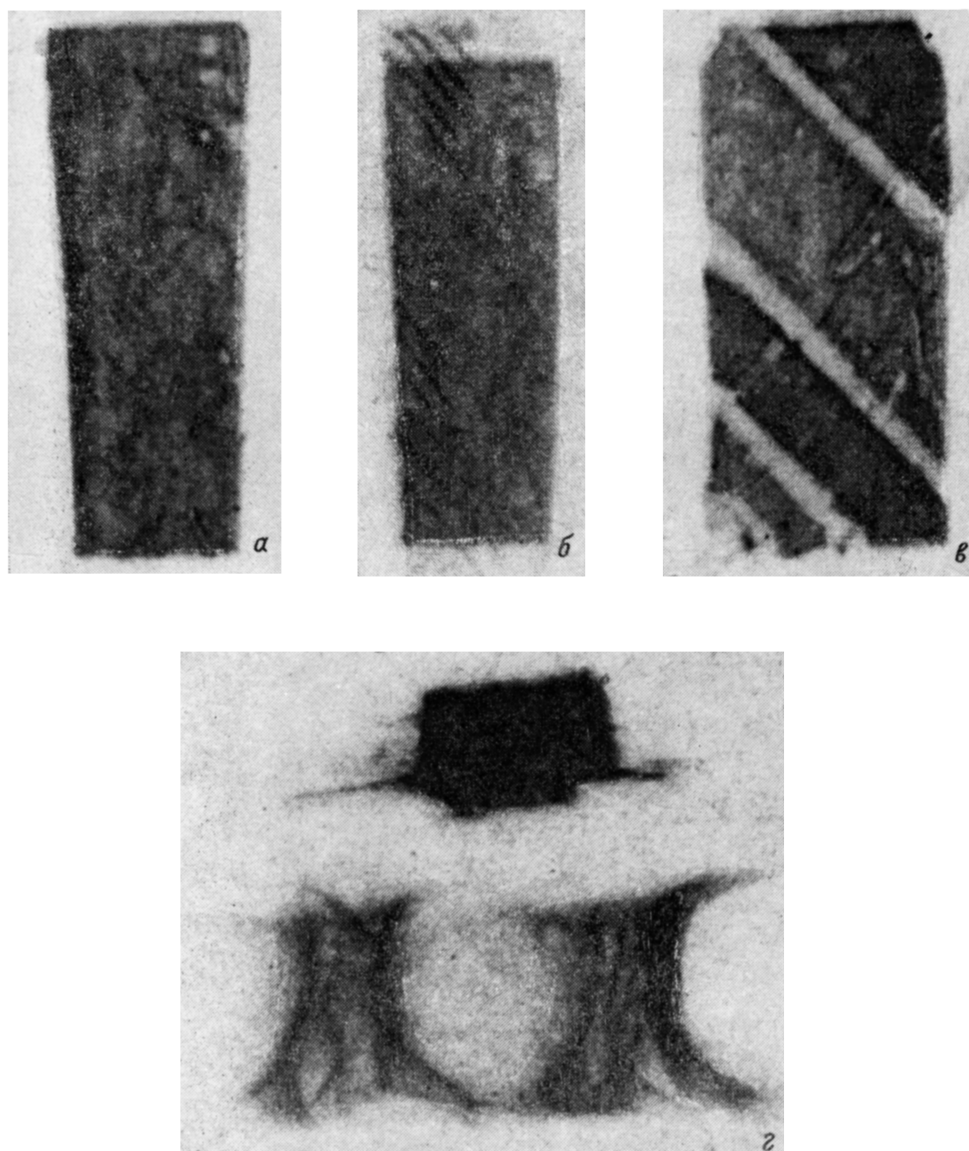


Рис. 5. Топограммы углового сканирования. Отражение (12 0 0).

a — $T=293$ К, исходное состояние; *b* — $T=177$ К, гетерофазное состояние; *v* — $T=160$ К, тонкий кристалл; *z* — $T=160$ К, толстый кристалл.

которое в эксперименте составляет всего $0.7 \cdot 10^{-4} \%$, можно составить тензор спонтанной деформации для MASD.

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.72 \cdot 10^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & 0.69 \cdot 10^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0.21 \cdot 10^{-2} \end{pmatrix}.$$

Пренебрегая малой по абсолютной величине из имеющих одинаковый знак компонентой ϵ_{33} , т. е. без учета дальнедействующих упругих напря-

жений, можно рассчитать ориентации фазовых границ. Равнение для нормали к плоскости фазовой границы имеет вид [14]

$$\mathbf{n} = \sqrt{\frac{|\epsilon_{11}|}{|\epsilon_{11}| + |\epsilon_{22}|}} \mathbf{i} \pm \sqrt{\frac{|\epsilon_{22}|}{|\epsilon_{11}| + |\epsilon_{22}|}} \mathbf{j}.$$

С учетом экспериментальных значений, представленных выше, ориентация межфазной границы с вертикальной осью составляет угол 46.7° , а с горизонтальной осью — угол 43.3° , что близко к экспериментально измеренным значениям.

Удовлетворительное совпадение расчетных данных с экспериментальными позволяет рассматривать гетерофазную границу как инвариантную плоскость без дальнедействующих упругих приспособлений, т. е. с сохранением когерентных связей.

В сегнетофазе у MASD из шести образующихся ориентаций три сегнетоэластические, тензоры которых связаны утраченными осями третьего порядка

$$S_1 = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}, \quad S_2 = \begin{pmatrix} \epsilon_{22} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{33} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{11} \end{pmatrix}, \quad S_3 = \begin{pmatrix} \epsilon_{33} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{22} \end{pmatrix}.$$

Когерентные доменные границы между ними существовать не могут, так как для них не выполняется известное условие Саприеля [15]

$$\det \Delta \epsilon^{S_i - S_j} = 0,$$

где $\Delta \epsilon^{S_i - S_j}$ — разность компонент тензора спонтанной деформации соседних доменов. Но, как показано в работе [16], в тонких образцах между определенными ориентациями даже при невыполнении вышеуказанного условия могут реализоваться запрещенные доменные границы. В тонких X-срезах MASD квазикогерентные доменные границы могут реализовываться между ориентациями S_1 и S_3 , а также S_2 и S_3 .

$$\Delta \epsilon^{S_1 - S_3} = \begin{pmatrix} -0.51 \cdot 10^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & 0.14 \cdot 10^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & -0.48 \cdot 10^{-2} \end{pmatrix},$$

$$\Delta \epsilon^{S_2 - S_3} = \begin{pmatrix} 0.48 \cdot 10^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & 0.93 \cdot 10^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & -0.14 \cdot 10^{-1} \end{pmatrix}.$$

В них при $X=0$ две остальные главные деформации имеют разный знак, т. е. выполняется условие инвариантной плоскости [14].

В эксперименте при сохранении сплошности кристалла наблюдаются только эти пары ориентаций либо же одноориентационное состояние. Последнее имеет место в первых циклах при большой подвижности межфазной границы. Двухориентационное состояние S_1 и S_3 с тремя 90° границами представлено на топограмме (рис. 5, а). Как видно, эти границы согласуются с исходными межфазными и также ориентированы по направлению типа $\langle 110 \rangle$. Аналогичная картина и в случае квазикогерентных доменных границ между S_2 и S_3 . В случае S_1, S_2, S_3 (рис. 5, б) сопряжения определенного направления границ не обнаруживаются и топографическое изображение носит «размытый» характер, что указывает на значительные внутренние напряжения при таких сопряжениях. Как правило, такие сопряжения образовывались в толстых кристаллах, и они в процессе фазового превращения, как правило, растрескивались. (На рис. 5, б верхний участок отколот). Образующиеся при быстром охлаждении сложные границы в тонких образцах также приводят к растрескиванию вследствие больших значений спонтанных деформаций.

Структура квазикогерентных границ нами была исследована детально на тонких образцах с использованием локальной топографии углового сканирования в геометрии Лауэ и Брегга [13]. Для наглядности циклированием через T_c было создано двухориентационное состояние S_1-S_3 с единственной квазикогерентной границей между ними. На топограмме качания на прохождение (рис. 6) зафиксированы отражения от плоскостей (001) на верхней части (участок А) и от (010) на нижней (участок В). Наличие непрерывной «диффузной» соединительной линии (АВ) между А и В участками соответствует изображению междоменной границы в виде переходной зоны, вдоль которой непрерывным образом меняются межплоскостные расстояния и ориентация отражающих плоскостей из одной двойниковой ориентации А в другую В. Эта переходная область (АВ) сохраняется при охлаждении образца. При переходе в парафазу кристалл восстанавливается полностью. Существование двойниковых границ в виде переходных зон было предсказано Конторовой еще в 1942 г. [17]. В основе ее теоретических рассуждений лежало предположение о конкурирующей роли энергии деформации межатомных связей и энергии упорядочения атомов в области переходной зоны. В своей модели Конторова не ограничивала кристаллы никакими другими физическими свойствами. Учет дальнедействующего дипольного взаимодействия для междоменных границ в сегнетоэлектриках произвел Жирнов [18]. Доказательство существования двойниковых границ в виде переходных зон долгое время отсутствовало. Первые структурные экспериментальные результаты в этом направлении появились в 1985 г. [19] для BaTiO_3 , и в 1987 г. для KDP [20]. Позже двойниковые границы в виде переходных зон были обнаружены в семействе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) 1—2—3—0₇ [13].

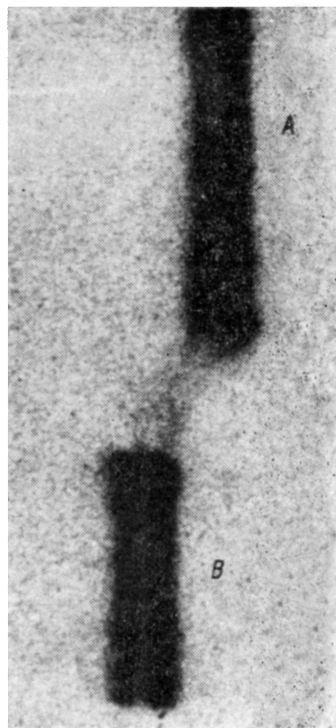


Рис. 6. Рентгенограмма качания в геометрии Лауэ двухориентационного кристалла. $T=160$ К.

Однако во всех вышеперечисленных экспериментах расшифровка проводилась на основе дифракционной картины, полученной при отражении от двойниковых комплексов, состоящих из большого числа отдельных двойников. Последнее обстоятельство вызывало настороженность в интерпретации дифракционного эксперимента. Представленные выше результаты для MASD касаются отдельной двойниковой границы, и их интерпретация является, на наш взгляд, однозначной. При этом обращаем внимание на то, что указанные границы не являются сегнетоэлектрическими и, по-видимому, реализуется за счет конкурирующей роли энергии деформации межатомных связей и энергией упорядочения в соответствии с предсказаниями Конторовой.

Список литературы

- [1] Pepinsky R., Jona F., Shirane G. // Phys. Rev. 1956. V. 102. N 3. P. 1181—1184.
- [2] Okaya Y., Ahmed M. S., Pepinsky R., Vand V. // Z. Kristallogr. 1967. V. 109. N 2. P. 367—374.
- [3] Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. С. 555.
- [4] Fletcher R., Steeple H. // Acta Cryst. 1964. V. 17. N 1. P. 290—294.
- [5] Landolt—Bornstein // Ferroelectrics and related substances. Berlin, 1982. Group 111. B. 16/b.

- [6] Кожин В. М., Зайцева М. П. // Кристаллография. 1969. Т. 14. № 1. С. 344—346.
- [7] Магатаев В. К., Глушков В. Ф., Шувалов Л. А., фон Цимински И., Шмидт Г. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 6. С. 1214—1216.
- [8] Глушков В. Ф., Магатаев В. К., Свиначев В. В., фон Цимински И., Шувалов Л. А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 701—712.
- [9] Mansingh A., Ktirapindri S. B., Prasad E. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. N 7. P. 3039—3043.
- [10] Гаврилова Н. Д., Козлова Ю. П. // Вестник МГУ. Сер. 3, физ., астроном. 1986. Т. 27. № 5. С. 93—96.
- [11] Круз Л. С., Медько Г. С., Шмытько И. М. // А. с. 993220. Б. И. 1983. № 4.
- [12] International tables for X-ray crystallography. V. 1. Birmingham, 1952. P. 558.
- [13] Shmytko I. M., Shekhtman V. Sh., Ossipyun Yu. A., Afonikova N. S. // Ferroelectrics. 1989. V. 97. P. 151—170.
- [14] Ройтбурд А. Д. // УФН, 1974. Т. 113. № 1. С. 69—104.
- [15] Sarpel I. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 7. P. 5128—5140.
- [16] Шувалов Л. А., Дудник Е. Ф., Поздеев В. Г. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2119—2123.
- [17] Конторова Т. А. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 68—78.
- [18] Жирнов В. А. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 1175—1180.
- [19] Афоникова Н. С., Шехтман В. Ш., Шмытько И. М. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3201—3207.
- [20] Афоникова Н. С., Боровиков В. В., Шмытько И. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 813—817.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
13 марта 1991 г.