

Иницирующее действие непрерывного нагрева на структурные перестройки в кристаллах Ag_3AsS_3

© И.М. Шмытько, Н.С. Афоникова, Н.А. Дорохова

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

E-mail: shim@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 28 апреля 1998 г.)

Установлено воздействие непрерывного нагрева на характеристики фазовых превращений в прустите (Ag_3AsS_3). Показано, что непрерывный нагрев, так же как и непрерывное охлаждение, стимулирует структурные перестройки, приводя в этом случае к понижению температуры известных фазовых переходов.

Обычно фазовые превращения (ФП) 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 фазовых переходов. Часто, однако, наблюдаются структурные эффекты, возникающие при изменении температуры, которые не всегда можно объяснить воздействием макронапряжений или релаксационных процессов при переходе в новое равновесное состояние. В этом плане интересным является изучение структурных процессов при непрерывном охлаждении и нагреве.

Особую чувствительность к изменению температуры проявляют несоизмеримо модулированные фазы. В них были обнаружены изменения в поведении волнового вектора, показателя преломления, диэлектрической проницаемости, характеристик глобального гистерезиса и т.д. в зависимости от предыстории образца, маршрута изменения температуры в области фазовых переходов [1–3]. 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 несоизмеримо модулированные фазы, было проведено на кристаллах прустита в наших работах [4–6]. Было установлено, что при непрерывном охлаждении образцов повышаются температуры всех трех известных для этого вещества фазовых переходов и при том тем больше, чем больше скорость охлаждения. Иницирующее действие непрерывного охлаждения было затем подтверждено на кристаллах тиомочевины ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), Rb_2ZnCl_4 и TMA-ZnCl_4 (семейство A_2BX_4), также содержащих несоизмеримо модулированные фазы [7,8]. 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 (пироэлектрических) характеристик, ни с какими-либо другими

известными факторами. Однако полученные результаты еще недостаточны для того, чтобы считать обнаруженный эффект иницирования структурных превращений непрерывным изменением температуры новым физическим явлением. Для полноты картины физического явления необходимы также исследования влияния непрерывного нагрева на структурные характеристики этих и других соединений. Аномальное влияние непрерывного нагрева на фазовые переходы отмечалось в кристаллах молибдата гадолиния и ортофосфата свинца [9,10], для которых наблюдалось значительное понижение T_c при быстром повышении температуры. При этом интерпретация понижения T_c основывалась на предположении о неравновесности условий проведения эксперимента. В молибдате гадолиния, который является сегнетоэластиком, авторы объяснили понижение температуры превращения за счет возникновения растягивающих напряжений в образце вследствие неоднородного нагрева.

Поскольку в случае модулированных систем аномалии физических свойств связывались с незавершенностью релаксационных процессов в подсистеме дефектов кристалла и проявлениями пиннинга модуляций на этих дефектах, определяющей становится постановка экспериментов, когда нагрев осуществляется от низкотемпературной фазы, в которой гетерофазные флуктуации модулированных фаз температурно "подавлены". В такой постановке исключается пиннинг флуктуаций несоизмеримой фазы на дефектах, и эффект иницирования, если таковой имеет место, должен проявляться в чистом виде.

В настоящей работе влияние непрерывного нагрева на характеристики фазовых превращений в кристаллах с несоизмеримыми фазами изучалось на примере прустита, который имеет три фазовых перехода: нормальная фаза \leftrightarrow несоизмеримая фаза при 60 К; несоизмеримо модулированная \leftrightarrow соизмеримо модулированная при 48–50 К; соизмеримо модулированная \leftrightarrow сегнетофаза при 28–30 К. Фазовый переход при 60 К является фазовым переходом второго рода, а фазовые переходы при 48–50 К и 28–38 К — фазовыми переходами первого рода. При этом использовались те же самые образцы, на которых проводились эксперименты по влиянию непрерывного охлаждения. Нагрев производился из низ-

котемпературной фазы от гелиевых температур, при которых флуктуации модулированных фаз энергетически маловероятны.

1. Методика эксперимента

Исследовались тонкие сколы прустита $1 \times 1 \times 0.02$ mm с поверхностью скола, параллельной плоскости (10.1). Эксперименты проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4, автоматизированном нами для одновременной регистрации температуры и интенсивности дифрагированного пучка в процессе непрерывного изменения температуры. Кристаллы помещались в шахту гелиевого криостата, позволяющего проводить непрерывный нагрев образца с регулируемой скоростью. Изменение скорости нагрева обеспечивалось изменением тока нагревателя паров гелия в шахте криостата. Измерение температуры производилось с помощью термопары, холодный конец которой помещался рядом с образцом, а второй конец находился при 0°C . Диаметр сварного шара составлял 0.5–0.7 mm.

Структурное состояние кристалла анализировалось по температурной зависимости пиковой интенсивности брэгговского (-60.6)-рефлекса. Для этого детектор дифрактометра настраивался на положение рефлекса вблизи фазового перехода в высокотемпературной (или низкотемпературной) фазе и оставался неподвижным в процессе нагрева. При достижении температуры фазового перехода T_c (~ 30 K) из-за резкого изменения параметров ячейки [11] происходят разъюстировка образца

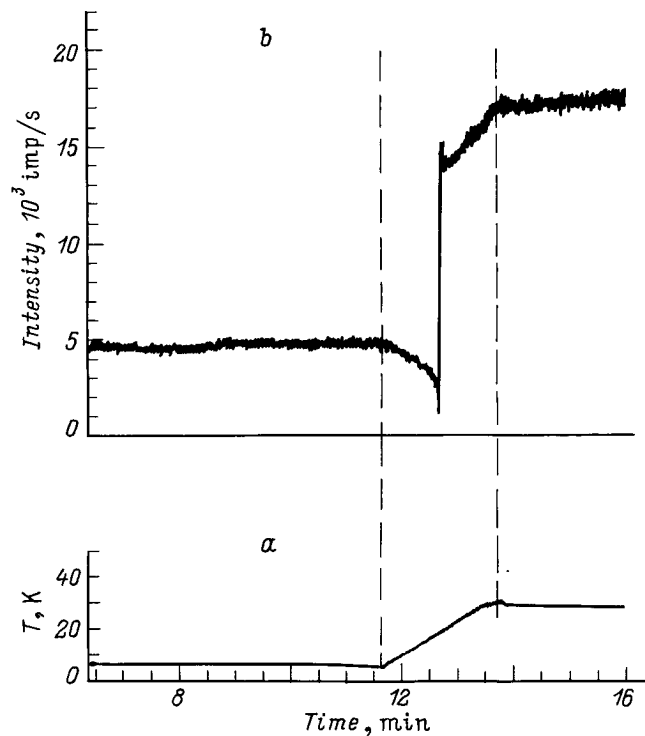


Рис. 1. Ход изменения температуры (a) и соответствующее изменение интенсивности брэгговского (-60.6)-рефлекса (b) для одного из экспериментов.

из точного брэгговского положения и как следствие скачкообразное изменение интенсивности брэгговского рефлекса. Этот скачок служил репером при измерении T_c в экспериментах с непрерывным нагревом. В качестве примера на рис. 1 показаны ход изменения температуры и изменение интенсивности брэгговского рефлекса в одном из экспериментов. Скачок интенсивности брэгговского рефлекса соответствует температуре фазового перехода T_c .

При быстром нагреве (охлаждении) не всегда удавалось сохранить скорость изменения температуры (dT/dt) постоянной. В этом случае методом наименьших квадратов производилась оценка средней скорости нагрева, которая и использовалась при построении основных характеристик процесса. В случае большого интервала изменения температуры (от 4.2 до 120–140 K, например) оценочная скорость нагрева бралась как разность температур начала и конца нагрева, деленная на время нагрева. Однако оценочные скорости изменения температуры не использовались для построения зависимостей характеристик превращения, а применялись лишь для качественного подтверждения протекающих процессов.

Следует особо отметить, что перед началом проведения каждого температурного эксперимента образец долгое время выдерживался при температуре начала нагрева (охлаждения), чтобы обеспечить релаксацию возможных диффузионных процессов с характерными временами, сравнимыми с временем проведения одного цикла нагрева (охлаждения).

2. Результаты эксперимента и обсуждение

Прежде чем проводить эксперименты с непрерывным нагревом, мы убедились, что как и ранее [4], непрерывное охлаждение приводит к повышению T_c по сравнению с равновесным значением. Например, при охлаждении кристалла от температуры 35 K из соизмеримо модулированной фазы $R3_c$ в сегнетофазу Cc со скоростью 20.9 K/min T_c повышается на 3.8 градуса. Следует отметить, что никакой пиннинг модуляции в этом случае не может объяснить повышение T_c , так как он приводил бы к понижению, а не повышению T_c так же как и в случае "аппаратурного эффекта", когда температура образца не успевает за температурой паров хладагента.

При непрерывном нагреве наблюдается понижение температуры перехода $T_{c,heat}$ по сравнению с равновесным значением $T_{c,equ}$, т.е., так же как и непрерывное охлаждение, непрерывный нагрев стимулирует в кристаллах прустита фазовые превращения, приводя к более раннему переходу из низкотемпературной фазы Cc в модулированную $R3_c$. Зависимость ($T_{c,heat} - T_{c,equ}$) от скорости нагрева показана на рис. 2, a. Из этого рисунка видно, что с ростом скорости нагрева понижение T_c сначала увеличивается, а затем, начиная со скорости 8–10 K/min, уменьшается.

Уменьшение иницирующего действия нагрева при высоких скоростях нагрева имеет, на наш взгляд, следующее объяснение. Для осуществления процесса перехода в новое фазовое состояние необходимо образование зародышей. В случае фазовых переходов типа упорядочения, с которыми мы имеем дело [12], для их образования требуется определенное время. Если скорость нагрева (охлаждения) велика, а интервал изменения температуры от начала нагрева до T_c , как в нашем случае, мал, то достаточное для фазового перехода количество зародышей нового фазового состояния или просто не успевает образоваться за время изменения температуры (и структурная перестройка осуществляется при обычной температуре), или образуется вблизи равновесной T_c (и тогда эффект стимулирующего действия непрерывного нагрева менее выражен). Такой вывод подтверждается полученной зависимостью эффекта от начальной температуры при постоянной скорости нагрева (рис. 2, б). Видно, что чем ближе температура начала нагрева к $T_{c\text{equ}}$, тем меньше понижение $T_{c\text{heat}}$. Полученный результат уменьшения эффекта при больших скоростях также отвергает механизм неравновесного нагрева, о чем упоминалось выше. В этом случае наблюдалось бы обратное явление: чем больше скорость нагрева, тем больше эффект.

Стимулированные нагревом структурные состояния являются нестабильными и после некоторого характерного времени (несколько минут) возвращаются в

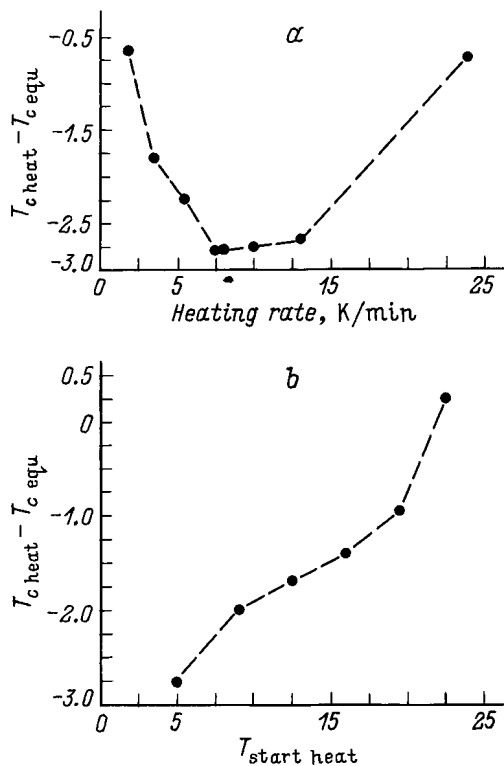


Рис. 2. Зависимость сдвига T_c ($T_{c\text{heat}} - T_{c\text{equ}}$) от скорости нагрева (а) и начальной температуры нагрева при постоянной скорости нагрева образца, равной 9.3 К/мин (б).

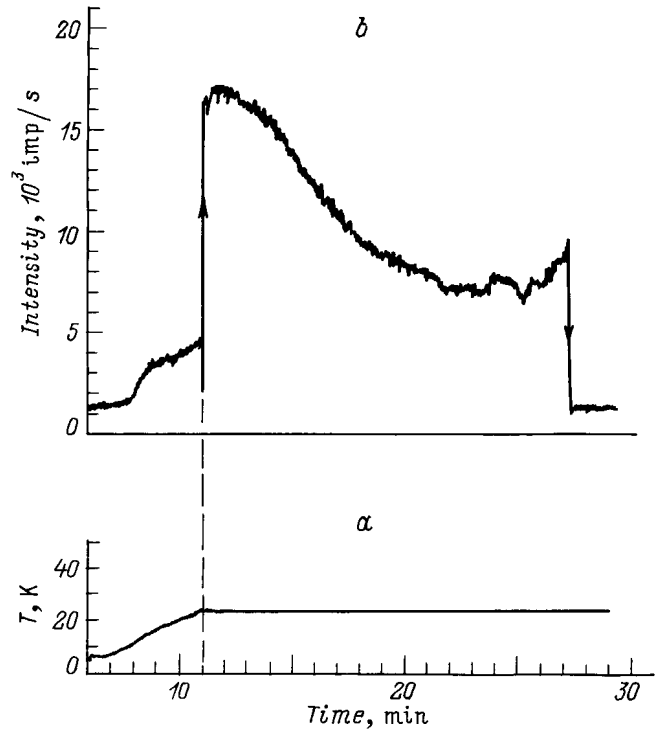


Рис. 3. Ход изменения температуры (а) и поведение интенсивности брэгговского (-60.6)-рефлекса (б) в экспериментах по определению характерного времени "распада" стимулированных нагревом метастабильных состояний.

исходную низкотемпературную C_c -фазу. На рис. 3 в качестве примера показаны температурный и структурный маршруты эксперимента, когда образец сразу после иницированного нагревом фазового перехода был температурно стабилизирован (горизонтальный отрезок на зависимости показаний термопары). Из этого рисунка видно, что через 16 min кристалл вернулся в исходную низкотемпературную фазу.¹

Непрерывный нагрев, так же как и непрерывное охлаждение, не только стимулирует $C_c - R3c$ -переход, но также приводит к понижению температуры $T_{\text{lock-in}}$ (lock-in-переход) и температуры перехода из несоизмеримо модулированной в парафазу T_i (IC -переход). На рис. 4 показаны временные зависимости брэгговского отражения (-60.0) в области lock-in- и IC -превращений для разных скоростей и начальных температур охлаждения. "Ступеньки" на зависимостях интенсивности соответствуют lock-in- и IC -переходам. Для этих переходов, так же как и для $C_c \leftrightarrow R3c$ -перехода, реальное понижение температуры зависит от скорости нагрева и имеет вид, аналогичный представленному на рис. 2.

¹ Повышение интенсивности перед $C_c \rightarrow R3c$ и обратным $R3c \rightarrow C_c$ -переходами обусловлено экстинкционным эффектом дифракции, вызванным микродеформацией решетки при образовании гетерофазных выделений.

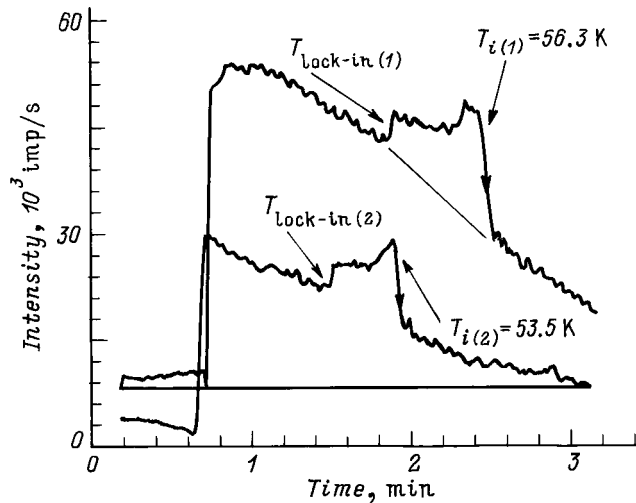


Рис. 4. Характерное поведение интенсивности брэгговского (-60.6)-рефлекса в области lock-in- и IC-фазовых переходов. Скорость нагрева 16.8 (1) и 22.9 K/min (2). $T_{i\text{equ}} = 60$ K, $T_{\text{lock-in equ}} = 50$ K.

Таким образом, полученные в данной работе результаты по стимулирующему действию непрерывного нагрева на фазовые переходы в прустите совместно с полученными нами ранее результатами по стимулирующему действию непрерывного охлаждения в разных кристаллах дают основание утверждать, что непрерывное изменение температуры является новым, неизвестным ранее фактором, воздействующим на фазовые переходы. Из полученных результатов не следует объяснения природы этого воздействия. Поскольку все предыдущие эксперименты были проведены на кристаллах, содержащих в определенных температурных областях модулированные соизмеримые и несоизмеримые фазы, для выяснения природы стимулирующего действия непрерывного изменения температуры на характеристики фазовых переходов желательным является проведение аналогичных исследований на кристаллах, не содержащих модулированных фаз, но претерпевающих фазовые превращения типа упорядочения и сдвига.

Авторы выражают благодарность Г.А. Рязанкину за помощь в автоматизации эксперимента.

Работа поддержана грантом INTAS N 93-3230-ext.

Список литературы

- [1] Б.А. Струков. Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 10, 1717 (1987).
- [2] F. Mogeon, G. Dolino, M. Vallade. Phys. Rev. Lett. **62**, 2, 179 (1989).
- [3] О.Г. Влох, В.С. Жмурко, И.И. Половинко, В.Н. Мокрый, С.А. Свеллеба. Кристаллография **36**, 3, 769 (1991).
- [4] Н.С. Афоникова, С.С. Хасанов, И.М. Шмытько. Письма в ЖЭТФ **41**, 6, 256 (1985).

- [5] И.М. Шмытько, В.Ш. Шехтман, Б.Ш. Багаутдинов, Н.С. Афоникова. ФТТ **32**, 8, 2441 (1990).
- [6] И.М. Шмытько, Б.Ш. Багаутдинов, Н.С. Афоникова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **56**, 10, 69 (1992).
- [7] Б.Ш. Багаутдинов, И.М. Шмытько. Письма в ЖЭТФ. **59**, 3, 171 (1994).
- [8] Б.Ш. Багаутдинов, В.В. Гладкий, С.Н. Каллаев, В.А. Кириков, И.М. Шмытько. Письма в ЖЭТФ **59**, 2, 113 (1994).
- [9] Н.Н. Большакова, И.И. Сорокина, В.М. Рудяк. ФТТ **25**, 1, 296 (1983).
- [10] В.М. Рудяк, Н.Н. Большакова. Кристаллография **39**, 1, 93 (1994).
- [11] S.S. Khasanov, V.Sh. Shekhtman. Ferroelectrics **67**, 55 (1986).
- [12] Т.Д. Крушельницкая. ФТТ **22**, 4 1046 (1980).