

СТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В ДИФТОРИДЕ СВИНЦА В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 4.2–300 К

© И.М.Шмытько, И.Б.Савченко, Н.В.Классен, Б.Ш.Багаутдинов,
Г.А.Емельченко, А.Д.Кулаков, В.В.Синицын

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 23 февраля 1995 г.
В окончательной редакции 10 ноября 1995 г.)

Установлены структурные аспекты деформационного стимулирования α - β -превращения в кристаллах β -PbF₂. Обнаружены аномалии температурного поведения параметров решетки β -PbF₂ в области температур 200 К, которые интерпретируются как свидетельство фазового перехода в псевдокубическую фазу. Такая фаза обнаружена при комнатной температуре в объемных монокристаллах, подверженных пластическому деформированию. Показано, что свежевыращенные монокристаллы α -PbF₂ испытывают структурный фазовый переход в области температур 100 К.

Известно, что дифторид свинца (PbF₂) кристаллизуется при синтезе в орторомбическую модификацию α -PbF₂ ($D_{2h}^{16} - Pnma$), которая выше 300°C переходит в кубическую β -PbF₂ ($O_h^5 - Fm3m$) [1,2]. Параметры элементарной ячейки ортофазы: $a_0 = 3.80 \text{ \AA}$, $b_0 = 6.41 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.61 \text{ \AA}$. Параметры кубической решетки $a_c = 5.93 \text{ \AA}$. Изменение объема при превращении составляет $\sim 10\%$. Такой большой объемный эффект ответствен, по-видимому, за то, что выращенные при температуре выше температуры α - β -превращения монокристаллы β -PbF₂ остаются метастабильными и предположительно не меняют кубическую симметрию решетки вплоть до гелиевых температур. По этой причине структурные аспекты β -PbF₂ \rightarrow α -PbF₂ превращения до настоящего времени изучены не были. Этому вопросу, а также детальному исследованию структурных состояний α - и β -фаз в интервале температур 4.2–300 К и в процессе различных обработок посвящена настоящая работа.

1. Образцы и методы исследования

Исследовались объемные монокристаллы кубической фазы, выращенные в Шанхайском институте керамики (Китай), в ОПТОВАКЕ (США) и в ИФТТ РАН (Черноголовка). Монокристаллы орторомбической α -фазы PbF₂ были синтезированы в ИФТТ РАН методом кристаллизации из водного раствора и представляли собой пластинки толщиной 10–30 μm с развитой поверхностью, параллельной плоскости (001).

Исследования проводились на рентгеновской дифрактометрии порошкообразных образцов и рентгенодифракционного метода сечений узлов обратной решетки. Рентгеновские измерения проводились на дифрактометре D500 (SIEMENS), модифицированном нами для регистрации рассеянного излучения в широкой области обратного пространства, с целью изучения текстурных характеристик кристаллов.

Низкотемпературные исследования проводились на рентгеновском криостате, разработанном в ИФТТ РАН и обеспечивающем стабилизацию температуры образца ± 0.1 K в интервале 4.2–300 K.

Изучение кристаллогеометрии α - β -превращения основывалось на анализе текстуры образцов орторомбической фазы, полученной после гидростатической обработки монокристаллов кубической фазы при повышенных температурах, и на изучении ориентационных характеристик сопряжения α - и β -фаз двухфазных образцов, получаемых ориентированной пластической деформацией монокристаллов β -PbF₂-фазы. Стимулирующее действие гидростатической обработки на $\beta \rightarrow \alpha$ связано с увеличением термодинамической движущей силы фазового перехода за счет сдвига линии фазовых переходов в более высокотемпературную область [3] и за счет увеличения кинетических характеристик с ростом температуры образца. Инициирование фазового превращения в ортофазу в процессе ориентированного деформирования образцов кубической модификации было обнаружено нами при выполнении настоящих исследований в процессе изучения структурных характеристик поверхностных слоев монокристаллов β -PbF₂ после оптической обработки. Структурный механизм стимулирующего действия пластической деформации на $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение описан далее и использует анализ текстурных характеристик деформированных образцов.

Гидростатические нагружения проводились в силиконовом масле при давлении до 2.0 GPa и при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$. Механические испытания проводились на машине INSTRON. Скорости деформирования варьировались в интервале 5 – 50 $\mu\text{m}/\text{min}$, температура испытаний изменялась в интервале 75–250 $^\circ\text{C}$. Исследуемые образцы готовились в форме параллелепипедов размером 2 \times 3 \times 6 mm или пластинок размером $\sim 1.0 \times 10.0 \times 10.0$ mm с гранями, ориентированными параллельно кристаллографическим плоскостям типа $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$.

2. Результаты и обсуждения

На рис. 1 показаны дифрактограммы образцов орторомбической фазы, полученных гидростатической обработкой монокристаллов кубической фазы при 1.0 GPa и при $T = 220^\circ\text{C}$ в течение 3 h. Видно, что на дифрактограммах разных срезов присутствует только ограниченное по отношению к порошкообразным образцам число рефлексов орторомбической фазы, что однозначно указывает на развитую текстуру образца после β - α -превращения. Видно также, что для грани (111) исходного «кубического» образца текстурные характеристики ортофазы таковы, что наблюдаются два порядка отражения (см. индексы рефлексов). Последнее указывает на особую роль плоскости (111) кубической фазы в кристаллогеометрии превращения.

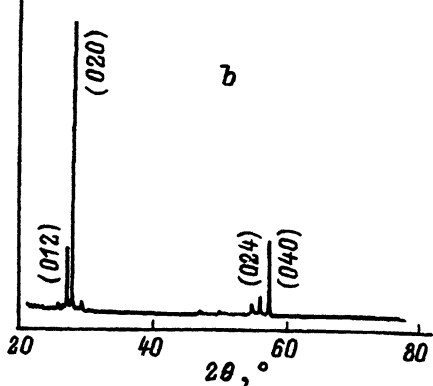
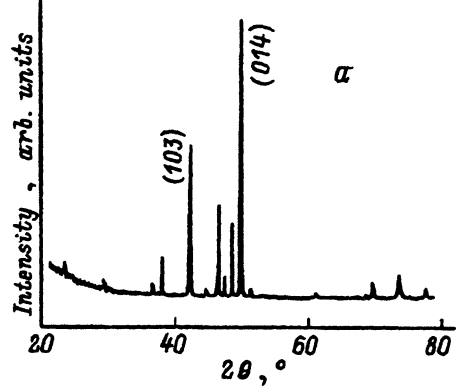


Рис. 1. Дифрактограммы образца исходной кубической фазы, переведенной гидростатической обработкой при 220°С в орторомбическую фазу.

a — для грани (110), *b* — для грани (111) исходного куба.

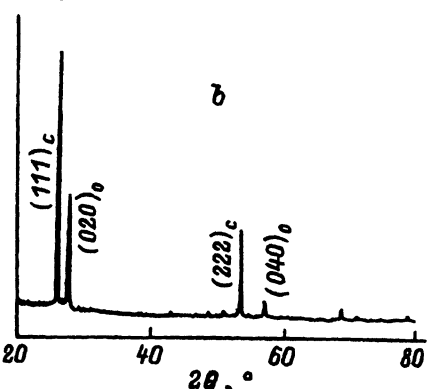
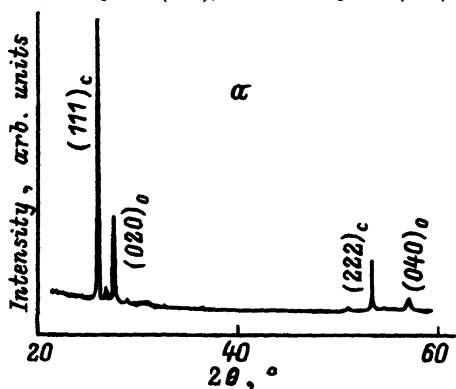


Рис. 2. Дифрактограммы деформированных пластинчатых образцов кубической фазы с широкой гранью, параллельной (111).

a — образец после упругой нагрузки в течение 12 ч, *b* — после деформации на 10% при температуре 220°С.

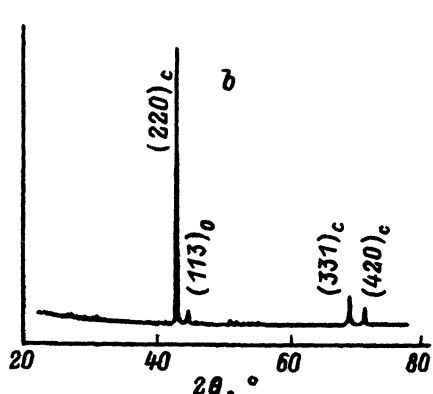
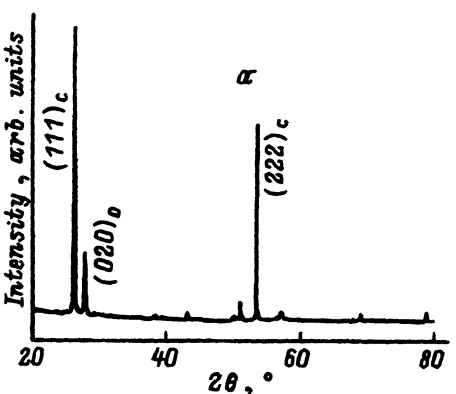


Рис. 3. Дифрактограммы от деформированных объемных образцов.

a — грань, параллельная (111), *b* — грань, параллельная (110).

Такое заключение подтверждается текстурными характеристиками пластинчатых образцов после упругой и ориентированной пластической деформации, приводящей к образованию ортофазы в кубической матрице. В качестве примера на рис. 2 показаны дифрактограммы от пластинок, ориентированных развитой поверхностью параллельно (111). Рис. 2, *a* соответствует образцу после выдержки в области упругих деформаций в течение 12 h, рис. 2, *b* — образцу, продеформированному на 10%. Видно, что наряду с исходными отражениями типа (*hhh*) кубической матрицы присутствуют только отражения (*0k0*) ортофазы что также указывает на когерентный характер сопряжения β - и α -фаз и на особую роль плоскостей (111)_c и (010)_o в β - α -превращении. Последнее также подтверждается дифрактограммами объемных образцов (рис. 3).

Было также установлено, что независимо от направления деформирования, определяемого ориентацией длинной грани образца, дифрактограммы от фиксированного кристаллографического среза всегда содержали одни и те же наборы рефлексов α - и β -фаз. Данный факт указывает на то, что ограниченное число отражений обусловлено не геометрией деформирования, а кристаллогеометрией фазового перехода.

При выборе оптимального режима деформирования, приводящего к максимальному объему орторомбической фазы, было установлено, что чем меньше скорость деформирования при заданной температуре, тем больше объем полученной ортофазы. Последнее подтверждается дифрактограммой от пластинки, находившейся под упругой нагрузкой в течение длительной выдержки (рис. 2, *a*). Сравнение этой дифрактограммы с аналогичной от пластически деформированного образца со скоростью 20 $\mu\text{m}/\text{min}$ на рис. 2, *b* показывает увеличение выхода ортофазы, что отображается появлением дополнительных рефлексов ортофазы. Причина увеличения выхода ортофазы в этом случае — медленное по сравнению с обычными скоростями деформирования пластическое течение под нагрузкой. Оптимальной температурой получения ортофазы является температура 250°C.

Для выяснения топологии распределения ортофазы в образце после деформирования снимались серии дифрактограмм с граней, которые последовательно полировались. Сохранение рефлексов α -модификации после полировки граней на глубину 0.2–0.3 μm указывает на объемный характер $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, а наблюдаемое уменьшение интенсивности рефлексов ортофазы с увеличением толщины полированного слоя указывает на то, что α -фаза зарождается на поверхности образца.

Для определения плоскостей когерентного сопряжения α - и β -фаз были сняты двумерные спектры двухфазного состояния вблизи устойчиво сосуществующих на дифрактограммах пар линий. Только в одном случае, а именно для отражений (111)_c и (020)_o, двумерный спектр отобразил расположение рефлексов вдоль одного вектора обратной решетки (рис. 4, *a*). В этом случае, как видно из этого рисунка, каждый рефлекс отображает идентичное распределение блочной структуры. Последнее возможно, когда плоскости (111) кубической фазы и

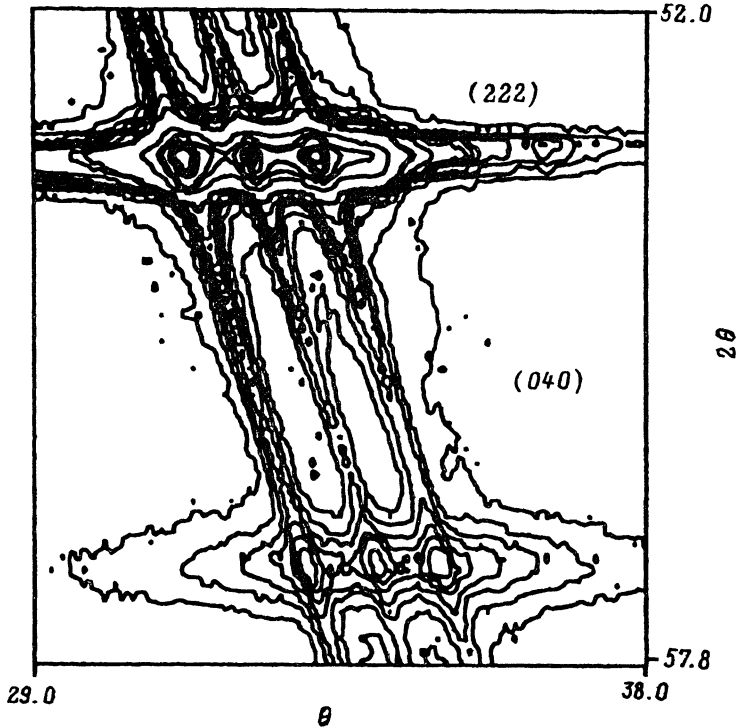


Рис. 4. Двумерное сечение обратной решетки кристалла в области сосуществования отражений $(111)_c$ и $(020)_o$, отображающее когерентность сопряжения этих плоскостей.

(010) ортофазы оказываются параллельными друг другу независимо от разориентации субзерен, т.е. когда они когерентны.

К сожалению, основные кристаллографические направления, выбранные для деформирования, не позволяют получить дифракционных изображений когерентного сопряжения других плоскостей. Однако установление когерентного сопряжения $(111)_c$ с $(020)_o$ достаточно для моделирования других направлений сопряжения решеток, поскольку атомная структура обеих фаз хорошо известна.

На рис. 5 показаны атомные проекции кубической и орторомбической фаз на плоскости $(1\bar{1}0)_c$ и $(001)_o$ соответственно, на которых когерентно сопрягающиеся плоскости $(111)_c \parallel (010)_o$ перпендикулярны плоскости рисунка. Наглядно видна специфика $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения; дублетные моноатомные плоскости фтора, расположенные между моноатомными плоскостями свинца в кубической фазе, раздваиваются в ортофазе при сохранении положения плоскостей свинца.

Компьютерное моделирование с помощью комплекса «АТОМ» возможных сопряжений кубической и орторомбической ячеек при условии параллельности $(111)_c$ и $(010)_o$ позволило сделать заключение, что другими когерентными сопряжениями являются $(1\bar{1}0)_c \parallel (001)_o$ и $(11\bar{2})_c \parallel (100)_o$ соответственно.

На основе проведенного кристаллогеометрического анализа трансформации кубической решетки в орторомбическую было сделано сле-

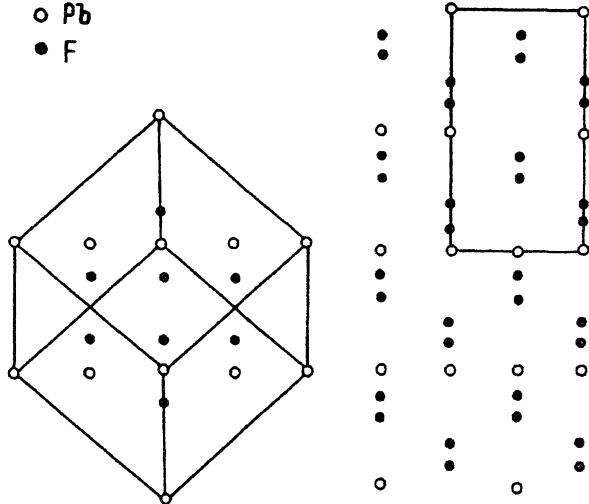


Рис. 5. Атомные проекции кубической (а) и орторомбической (b) структур на плоскости $(1\bar{1}0)_c$ и $(011)_o$.

дующее предположение о кристаллогеометрии фазового перехода: в процессе превращения исходная кубическая ячейка вытягивается вдоль направления $[112]$ с одновременным разворотом связанных со свинцом атомов фтора вокруг оси $[110]$ по и против часовой стрелки для соседних атомов РЬ. В результате такого разворота атомы фтора переходят в положения с большим свободным объемом по отношению к исходной ячейке, что приводит к сжатию решетки вдоль $[110]$ и $[111]$ и одновременному сдвигу вдоль $[112]$. При этом число плоскостей фтора между плоскостями свинца удваивается. При таком механизме превращения каркас ячейки не разрушается, а происходит только его деформация. Схема расположения ячеек ортофазы в кубической матрице при таких трансформациях показана на рис. 6.

Естественно, что в двухфазном состоянии сопрягающиеся ячейки напряжены из-за разности межатомных расстояний в α - и β -фазах. В эксперименте это выражается в том, что часть линий смещена от своих положений, характерных для однофазных порошков. Из анализа дифрактограмм было установлено, что смещения рефлексов для кубической фазы соответствуют сжатию матрицы, а для ортофазы — ее растяжению, как того и следовало ожидать из знака изменения объема при превращении.

Полученные результаты позволяют предложить гипотетическую микроскопическую модель инициирующего действия пластической деформации на β - α -превращение, которая заключается в следующем. В исходном кристалле на свободной поверхности всегда образуется слой ортофазы (это подтверждают наши рентгеновские эксперименты), однако толщина его мала, поскольку из-за большой разницы в межплоскостных расстояниях в области межфазной α - β -границы возникают большие напряжения, и ортофаза «заклинивается». В этом случае даже малые уровни механических напряжений смягчают заклинивание, что и приводит к росту объемной доли превращения. Такое предполо-

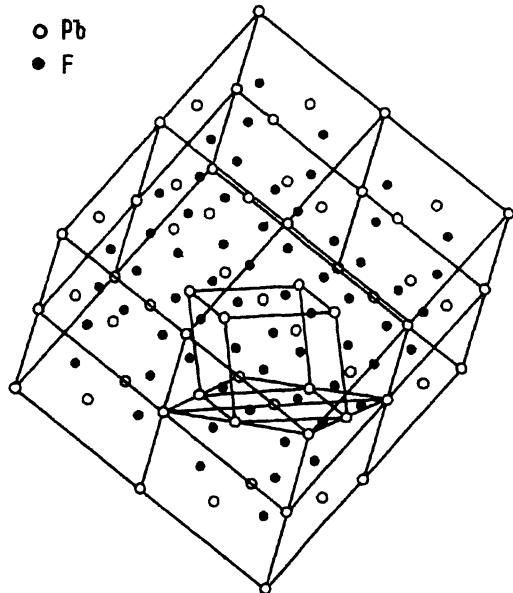


Рис. 6. Схема взаимного расположения ячеек ортофазы в кубической матрице.

жение подтверждается экспериментальным наблюдением увеличения объемной доли ортофазы после упругих деформаций пластинчатых образцов.

Вторая стадия механизма деформационного стимулирования фазового превращения наступает в процессе пластической деформации. Она заключается в том, что в процессе пластической деформации из кристалла на свободную поверхность выходят отдельные кристаллические полуплоскости (рис. 7). Выход таких полуплоскостей из области сопряжения α - и β -фаз равнозначен возникновению на межфазной границе дислокаций несоответствия, известных для эпитаксиальных пленок и образующихся для снятия напряжений на границе сопряжения пленки с подложкой [4]. В этом случае чем больше процент деформации, тем больше таких дислокаций несоответствия, тем меньше уровень межфазных напряжений и, следовательно, больше процент ортофазы в образце. При такой модели становится ясным увеличение объемной доли ортофазы при медленном деформировании. В этом слу-

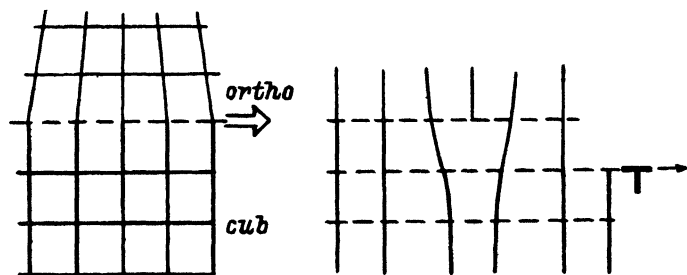


Рис. 7. Дислокационная модель деформационного стимулирования $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в PbF_2 .

чае наибольшее число плоскостей выходит на поверхность образца. При быстром деформировании значительное их число застревает внутри кристалла.

Предполагая, что образование новой фазы возможно только при определенном минимальном уровне межфазовых напряжений, можно сделать заключение, что процесс пластической деформации будет носить ступенчатый характер, определяемый достижением в кристалле критических напряжений срыва, которые обеспечивают движение полных дислокаций вдоль межфазовой границы и вызывают лавинообразное образование новой прослойки ортофазы. Толщина такой прослойки будет определяться разностью напряжений между напряжением срыва и минимальным напряжением образования ортофазы.

Завершить превращение в процессе пластической деформации также оказывается весьма затруднительным, поскольку, начиная с некоторого уровня остаточных дислокаций, уровень упругих макродеформаций приведет к заклиниванию и этого механизма превращения. Кроме того, надо учитывать, что вследствие наличия большого числа однотипных плоскостей пластическая деформация развивается по нескольким плоскостям и направлениям одновременно, что также приводит к заклиниванию деформации. Наличие нескольких активных плоскостей скольжения в эксперименте сопровождается ростом различно ориентированных зерен ортофазы и как следствие помутнением исходно прозрачных образцов, начиная с некоторой объемной доли α -PbF₂. Помутнение связано с анизотропией коэффициентов преломления в ортофазе и указывает на сопряжения областей ортофазы с разной ориентацией решетки.

Механизм β - α -превращения кроме макроструктурных аспектов имеет также микроструктурную природу. На уровне ячейки, как отмечалось выше, она заключается в развороте вокруг направления [110] кубической ячейки соединенных со свинцом атомов фтора. Такой разворот определяет этот фазовый переход как переход типа упорядочения. Ясно, что в этом случае чем выше температура образца, тем больше вероятность таких разворотов и, следовательно, больше объем полученной ортофазы, что и подтверждается в эксперименте.

Для обнаружения других структурных аномалий нами были проведены прецизионные температурные измерения кристаллографических параметров объемных монокристаллов кубической фазы и пластинчатых монокристаллов ортофазы, выращенных из раствора. Температурное поведение параметра кубической ячейки показано на рис. 8,а. Приведенная зависимость содержит температурную аномалию параметра вблизи 200 К.¹ Однако при этом заметных изменений в интенсивности или полуширине рефлексов обнаружено не было. Можно предположить, что наблюдаемая аномалия как-то связана или с изменением микроструктурных характеристик исследованных образцов

¹ Следует отметить, что такая аномалия не была обнаружена dilatометрическими измерениями, проведенным Вайтом [5]. В приведенной им таблице значений коэффициентов теплового расширения, к сожалению, отсутствуют данные вблизи 200 К. Кроме того, разброс точек на приведенных Вайтом характеристиках, содержащих в качестве множителя коэффициент линейного расширения, даже если бы эти данные были приведены, не позволил бы сделать определенного заключения об аномалиях в этой области.

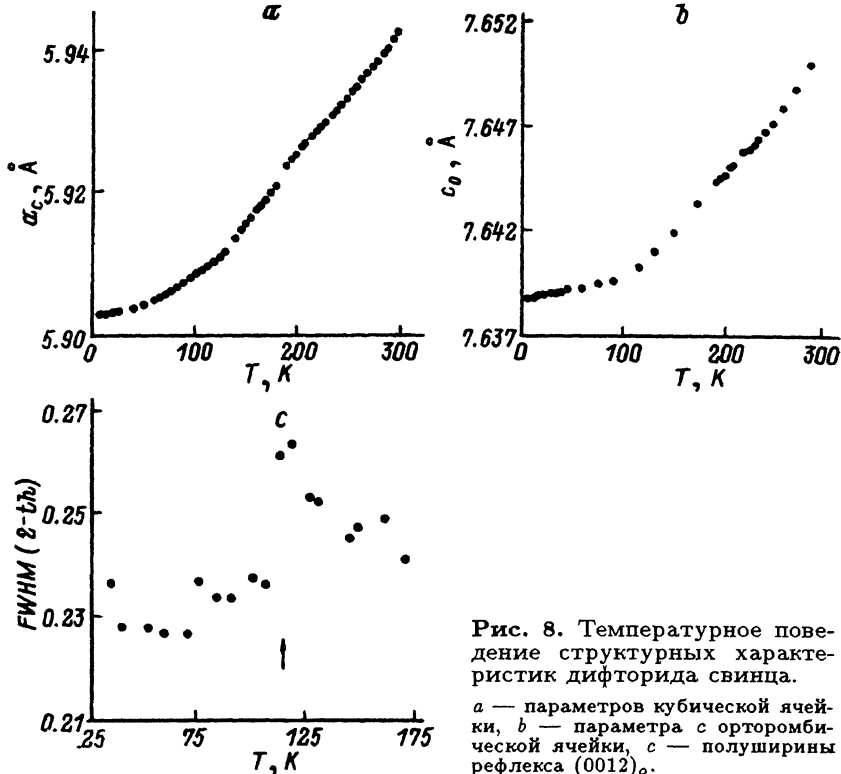


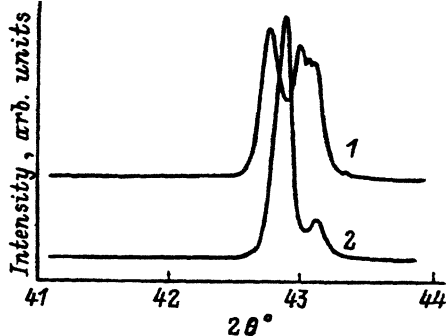
Рис. 8. Температурное поведение структурных характеристик дифторида свинца. *a* — параметров кубической ячейки, *b* — параметра *c* орторомбической ячейки, *c* — полуширины рефлекса (0012)₀.

(например, с выклиниванием ортофазы с поверхности при понижении температуры и соответствующей разгрузкой кристалла), или с протеканием фазового перехода. Отсутствие аномалий в поведении интенсивности и полуширины рефлексов в предположении фазового перехода указывает на то, что изменение структуры должно быть очень незначительным. Для кубических кристаллов такими слабыми искажениями структуры сопровождаются сдвиговые превращения в псевдокубические решетки, при которых межосевые углы α, β, γ близки к 90° , а параметры a, b, c близки к a_c . Установление псевдокубической структуры для порошкообразных или монокристаллических образцов при малых отклонениях от кубической решетки является весьма трудоемкой задачей. Однако эта задача легко решается, если в кристалле в результате превращения образуется двойниковая структура. В этом случае даже малые изменения в параметрах приводят к изменению профилей дифракционных рефлексов.

С учетом вышесказанного и в предположении, что деформация кристаллов может приводить к повышению температуры фазовых переходов, была проанализирована тонкая структура дифракционных рефлексов исходной фазы после пластического деформирования. Было обнаружено, что часть дифракционных линий расщепляется на несколько компонент. На рис. 9 показаны примеры профилей рефлекса [220], образующихся после пластической деформации пластинчатых и объемных образцов. Декомпозиция таких спектров показывает, что деформирование приводит к появлению в отдельных областях образца

Рис. 9. Тонкая структура (220)_c рефлекса в пластически деформированных образцах.

Интенсивный пик на нижнем спектре относится к отражению от исходной кубической матрицы.



трех новых параметров ячейки, разность между которыми и значением межплоскостного расстояния для исходной кубической решетки составляет $\pm 0.003 \text{ \AA}$. Наличие трех компонент указывает на то, что кубическая сингония ортофторида свинца в результате такого превращения понижается по крайней мере до ромбической.

Расщепление рефлексов типа $(hh0)$ дает основание предположить, что фазовый переход, приводящий к ромбической сингонии, носит, по-видимому, сдвиговый характер, при котором исходная кубическая ячейка переходит в ромбическую за счет сдвига в направлении $[100]$ и одновременного изменения параметра вдоль $[001]$. Это предположение подтверждается анализом профиля рефлексов $(h00)$ от базисных плоскостей, для которых никакого расщепления обнаружено не было.

Сдвиговый характер превращения подтверждается наблюдением на дифрактограммах кристаллов после деформации дополнительных дифракционных линий малой интенсивности, которые проявляются в результате нарушения законов дифракционного погасания для кубической модификации ортофторида свинца. Интенсивность этих линий не превышает 0.1% от интенсивности сильных линий, что подтверждает малые искажения исходной структуры, возможные при деформационных преобразованиях.

Структурные состояния истинной орторомбической модификации определялись по температурному поведению межплоскостных расстояний этой модификации. Температурные зависимости межплоскостного расстояния $d(0012)_o$, полученного при дифракции от естественной грани пластинчатого образца, показаны на рис. 8, б. Измерение всех параметров ячейки ортофазы в этом случае не представлялось возможным из-за очень малой толщины выращенных монокристаллов. Измерения, проведенные на порошках, из-за недостаточной точности каких-либо аномалий не обнаруживают.

Интересным, на наш взгляд, является излом в температурном ходе параметра c в области температур 100 К. Он указывает на возможность протекания структурного фазового перехода. Такое заключение подтверждается температурным поведением дифрагированной интенсивности исследуемого рефлекса и его полуширины. Изменение интенсивности отображает изменение экстинкционных свойств кристалла за счет изменения уровня напряжений, образовавшихся в результате фазового превращения. Это подтверждается изменением полуширины отражения, которая в свою очередь характеризует наличие в образце

напряженного состояния (рис. 8,с). Однако полученных результатов недостаточно для однозначной интерпретации наблюдавшегося превращения. Для установления природы этого превращения необходимы объемные образцы, которых авторы, к сожалению, пока не имеют.

Таким образом, получены следующие основные результаты.

1) Считавшиеся кубическими при комнатной температуре объемные образцы β -PbF₂ после пластической деформации показывают наличие трех близких параметров решетки, что указывает на изменение кубической ячейки исходного кристалла после деформирования в псевдокубическую, имеющую сингонию не выше ромбической.

2) Исходные монокристаллы кубической фазы испытывают в области температур 200 К аномальное изменение периодов решетки при фактическом сохранении полуширины и интенсивности базисных рефлексов, что интерпретируется как протекание сдвигового фазового превращения предположительно в ту же сторону, что и при деформировании псевдокубической фазы.

3) Монокристалльные образцы α -PbF₂ обнаруживают аномалии введении параметра c_0 , полуширины и интенсивности ($00h$) рефлексов в области температур 100 К, которые интерпретируются как следствия протекания в этой температурной области фазового перехода.

4) Предложена модель деформационного стимулирования $\beta \rightarrow \alpha$ превращения, основанная на образовании в α -фазе дислокаций несоответствия при выходе из β -матрицы краевых дислокаций и связанным с этим снижении на межфазной β - α -границе уровня внутренних напряжений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 91-02-04277-а) и фонда INTAS (grant 93-1239).

Список литературы

- [1] Wyckoff R. Crystal Structures. N.Y. (1963). V. 1. P. 467.
- [2] Samara G.A. Phys. Rev. **B13**, 10, 4529 (1976).
- [3] Samara G.A. J. Phys. Chem. Sol. **40**, 7, 509 (1979).
- [4] Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. М. (1980). Т. 3, 407 с.
- [5] White G.K. J. Phys. C.: Sol. Stat. Phys. **13**, 4905 (1980).