

УДК 548.73

© 1990

ДИНАМИЧЕСКИЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ МОДУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР В ПРУСТИТЕ

И. М. Шмытько, В. Ш. Шехтман, Б. Ш. Багаутдинов, Н. С. Афонникова

Рентгенографическими исследованиями установлен гистерезисный характер фазового перехода несоизмеримая модулированная структура (НМС)—парафаза (ПФ) в кристаллах прустита. В отличие от обычных фазовых переходов 1-го рода гистерезис ПФ ↔ НМС является обратным, т. е. температура перехода при охлаждении оказывается выше температуры перехода при нагреве. Ширина обратного гистерезиса зависит от скорости изменения температуры и начальной температуры нагрева в обратном цикле превращения. Показано также, что считавшаяся соизмеримой модулированная структура в интервале 50—30 К на самом деле является несоизмеримой, но с очень малыми изменениями периода и ориентации.

Прустит (Ag_3AsS_3) становится сегнетоэлектриком ниже 30 К. Выше этой температуры в нем реализуются две модулированные структуры: соизмеримая в интервале 30—50 К и несоизмеримая в интервале 50—60 К с вектором модуляции $1/3a^*$ [1-4]. Считалось, что фазовый переход из парафазы в несоизмеримую модулированную структуру (НМС) при 60 К является переходом 2-го рода, а переход из НМС в соизмеримую (СМС) — переходом 1-го рода. Известно также, что вообще несоизмеримые модулированные структуры являются динамически неустойчивыми и равновесное состояние в таких структурах может достигаться только при очень длительных выдержках при заданной, хорошо стабилизированной температуре [4-6] (в [5] см. ссылки [1-4]).

Известно также, что lock-in переход весьма чувствителен к собственным дефектам кристалла, что проявляется в появлении «гигантского» гистерезиса и в связанных с этим явлениях [7] (см. ссылки в этой работе), в появлении эффектов памяти [8-11] и т. д. Однако до последнего времени детальных исследований динамических гистерезисных явлений в области образования НМС из парафазы проведено не было. Это отчасти объясняется тем, что образование НМС не сопровождается значительными изменениями физических свойств кристалла.

В настоящей работе на примере прустита предпринята попытка рентгенографического исследования динамических гистерезисных явлений не только в области lock-in перехода, но и при образовании несоизмеримых модуляций структуры при охлаждении из парафазы.

В работе использовался рентгеновский дифрактометр общего назначения типа ДРОН-2.0, на который устанавливался гелиевый криостат. Образцы прустита помещались в шахту криостата, где термостатирование осуществлялось в парах гелия в интервале 4.2—300 К с точностью поддержания температуры не хуже ± 0.1 К. Образцами служили плоскопараллельные пластинки толщиной ~ 20 мкм с гранями, параллельными плоскостям типа (101). В качестве детекторов структурного состояния служили зависимости пиковых и интегральных интенсивностей брегговского (50. 6) и сателлитного ($6^{1/3} \cdot 1/3 \cdot 5^{2/3}$) пиков.

На рис. 1 показаны температурные зависимости углового положения кристалла при юстировке образца в каждой температурной точке на пи-

ковые значения брегговского ($\bar{6} 0 6$) и спутникового ($\bar{6}^1/3 1/3 \cdot 5^2/3$) рефлексов в области перехода в НМС из парафазы (а) и в области lock-in перехода (б, в).¹

Сопоставление температурного поведения углового положения брегговского и спутникового рефлексов в области lock-in перехода наглядно показывает, что эти изменения не являются аппаратными эффектами. В то время как положение брегговского рефлекса фактически неизменно, угловое положение спутникового рефлекса испытывает значительные изменения. Можно сказать, что решетка модуляций в процессе lock-in перехода поворачивается относительно исходной решетки кристалла, т. е. только отдельные атомы ячейки испытывают модуляционные смещения относительно исходной структуры при сохранении основного структурного каркаса неизменным.

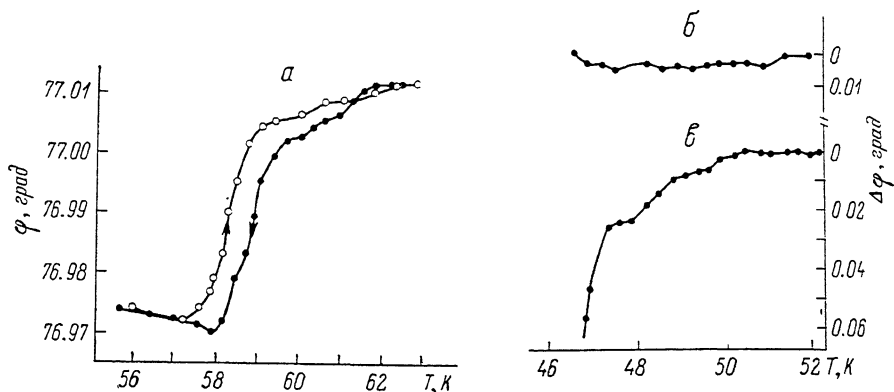


Рис. 1. Температурная зависимость углового положения образца при дифракции от плоскостей ($\bar{6} 0 6$) в области ПФ—НМС превращения (а) и ($\bar{6} 0 6$) (б), ($\bar{6}^1/3 1/3 \cdot 5^2/3$) (в) в области lock-in перехода.

Сверхструктурные рефлексы на первых этапах образования НМС из парафазы являются очень широкими и малоинтенсивными [12]. Это обстоятельство не позволяет осуществить прецизионные измерения углового положения спутникового рефлекса в процессе фазового перехода и определить кристаллометрические «маршруты» изменения структуры при образовании НМС. Тем не менее из угловой зависимости положения брегговского рефлекса (рис. 1, а) видно, что в процессе образования НМС происходят значительные изменения в угловом положении исходной решетки.² Эти изменения мы использовали в качестве детектора фазовых переходов при исследовании динамических гистерезисных явлений в области lock-in перехода и перехода парафаза (ПФ)—НМС. Для этой цели строились зависимости интенсивности брегговского (для ПФ—НМС перехода) и сверхструктурных (для lock-in перехода) рефлексов от температуры при неизменных угловых положениях детектора и образца, съюстированных сначала на пиковые значения интенсивности при температуре 61 К ($> T_i$). В этом случае изменение углового положения образца приводит к деюстировке и, следовательно, изменению регистрируемой интенсивности, что отображает структурные изменения в области фазового перехода.

На рис. 2 представлены полученные по указанной выше схеме температурные зависимости интенсивности сверхструктурного рефлекса в области перехода кристалла из парафазы в НМС при 60 К. Прежде всего обращает на себя внимание гистерезисный характер этого перехода.

¹ В указанных на рис. 1 температурных интервалах значение угла дифракции 2θ оставалось фактически неизменным.

² Интересно, что при lock-in переходе исходная решетка сохраняет свое положение в пространстве.

Однако в отличие от обычных гистерезисных проявлений этот гистерезис является аномальным. Аномальность заключается в том, что температура фазового перехода при охлаждении выше температуры фазового перехода при нагревании, т. е. гистерезис оказывается обратным. Ширина такого гистерезиса зависит как от скорости изменения температуры кристалла, так и от начальной температуры нагрева кристалла в обратном цикле (рис. 2, а). Чем выше скорость изменения температуры и чем ниже начальная температура нагрева образца, тем шире гистерезис. Термическое циклирование образца через точку фазового перехода на первых циклах

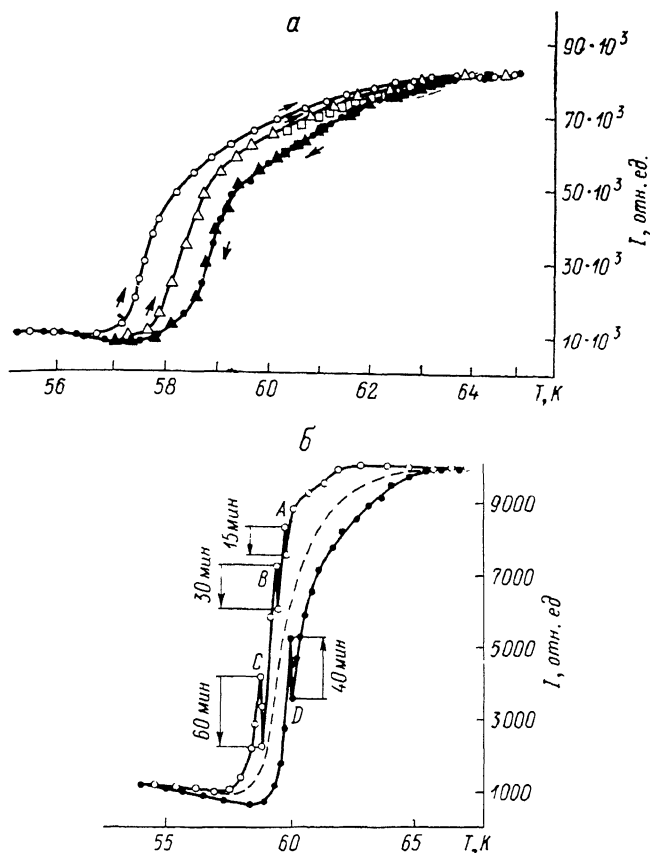


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности брегговского рефлекса (\bar{b} 0. 6), полученной в области ПФ—НМС перехода в режиме неизменного положения образца.

а — зависимость гистерезиса перехода от начальной температуры нагрева в обратном цикле (время выдержки кристалла в каждой температурной точке ~ 3 мин), б — релаксационные процессы при длительных выдержках в заданных (А, В, С, D) температурных точках (время выдержки в остальных температурных точках $\sim 3 + 4$ мин).

незначительно изменяло форму кривой, но фактически сохраняло температуру перехода и ширину гистерезиса. Динамический характер гистерезисных явлений ПФ \leftrightarrow НМС превращения проявляется также в релаксационных процессах, регистрируемых при выдержке в заданной температурной точке в области превращения. Из рис. 2, б видно, что чем дольше выдержка при заданной температуре, тем больше падение регистрируемой интенсивности при обратном цикле и тем выше рост интенсивности при прямом цикле превращения. Можно предположить, что при очень длительных выдержках кристалла в каждой измеряемой точке гистерезис перехода обратится в нуль и фазовый переход станет переходом 2-го рода согласно известным модельным представлениям.

На рис. 3 показаны проявления динамических гистерезисных явлений, наблюдающиеся в области lock-in перехода. Температурное поведение

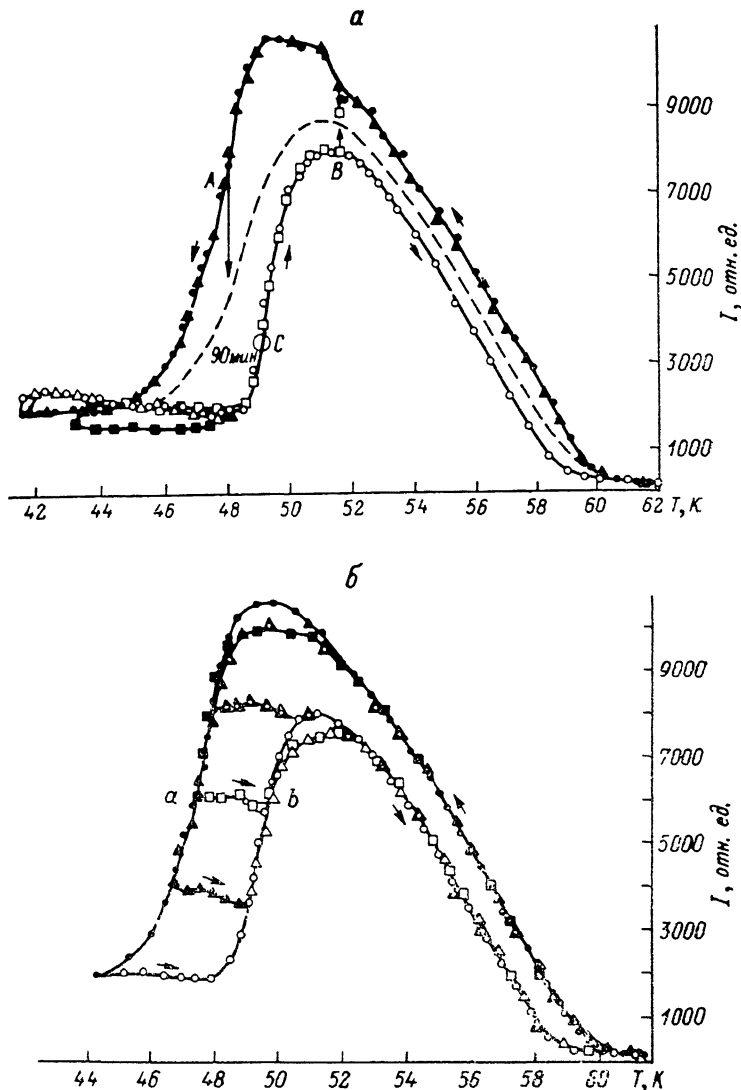


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности сверхструктурного рефлекса ($\bar{6}^{1/3} \cdot 1/3 \cdot 5^2/3$) в области существования модулированных структур.

a — «гигантский» гистерезис и релаксационные процессы при длительной выдержке кристалла в заданных температурных точках (A, B, C), *б* — неполные циклы лок-ин преэлектрика и «заморозка» (интервал типа *a*—*b*), *в* — частичные перестройки НМС—СМС при циклировании внутри «гигантского» гистерезиса, *г* — гистерезисные явления при циклировании в области существования соизмеримой модулированной фазы.

интенсивности сверхструктурного рефлекса во всем интервале существования НМС представлено на рис. 3, *a*. Обратим внимание на различие значений интенсивности рассеяния в прямом и обратном циклах в каждой точке температурного интервала существования НМС. Поскольку в области существования НМС образец находился точно в брегговской ориентации, приведенные значения интенсивности являются пиковыми значениями. Специальные исследования при этом показывают, что в интервале $50 \leq T \leq 60$ К пиковые значения зарегистрированной интенсивности пропорциональны интегральным интенсивностям рассеяния. Следовательно, отражающая способность решетки модуляций, полученной из парафазы, выше, чем отражающая способность НМС, образующейся из СМС при обратном цикле. Поскольку полуширина кривой качания при этом не изменялась, такое различие в отражательной способности можно связать

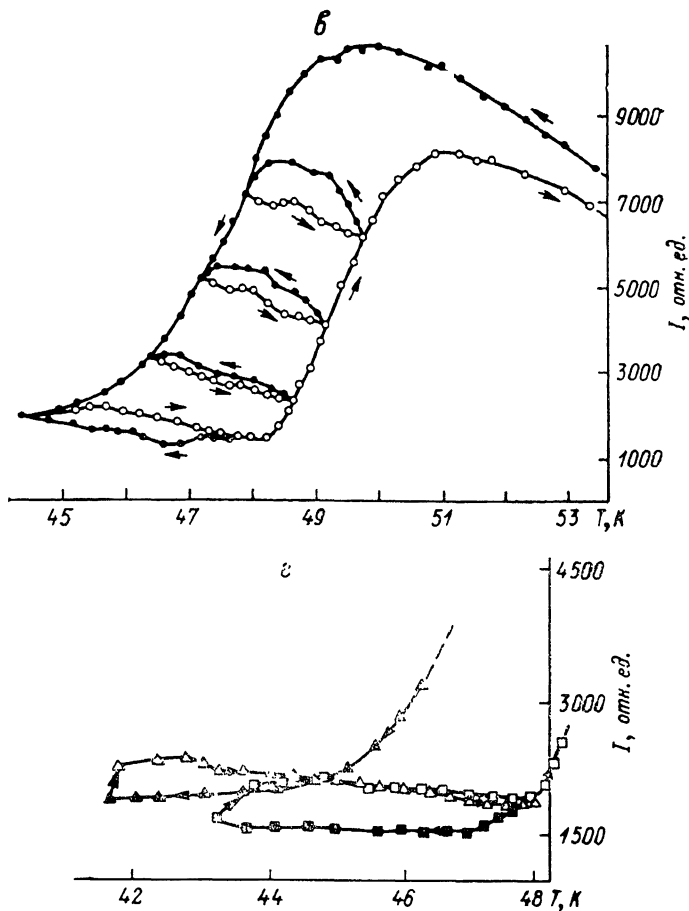


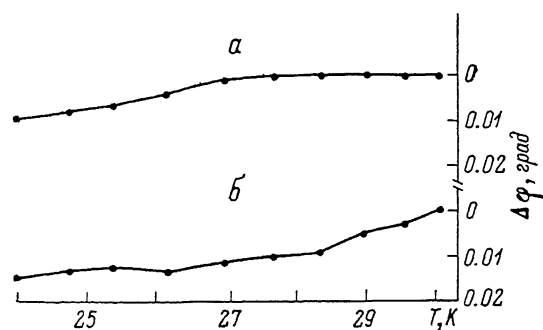
Рис. 3 (продолжение).

только с эффектами экстинкции, определяемыми макроструктурными нарушениями решетки (блоки, доменные стенки, скопление точечных дефектов, дислокации и т. д.). В такой интерпретации более высокие значения рассеивающей способности можно объяснить более развитой субструктурой, образующейся при ПФ—НМС переходе по отношению к субструктуре НМС, образованной из СМС. В соответствии с терминологией Струкова [7] гистерезис в области lock-in перехода можно назвать «гигантским», т. е. сравнимым с областью существования НМС. Так же как и для перехода в НМС из парафазы, в области lock-in превращения наблюдаются релаксационные процессы. Выдержка образца в области перехода в прямом цикле приводит к падению интенсивности (на рис. 3 показано стрелкой), что равнозначно сужению гистерезиса. Выдержка образца в области перехода при обратном цикле даже в течение нескольких часов не приводит к заметному изменению регистрируемой интенсивности. Неполные циклы превращений (рис. 3, б) показывают полную обратимость структурного состояния в области существования НМС и «заморозку» структуры в области существования гистерезиса.

Интересные гистерезисные явления были наблюдаемы при температурном циклировании кристалла в области lock-in гистерезиса (рис. 3, в). Из этого рисунка видно, что при повторном прямом цикле интенсивность вновь возрастает, характеризуя частичное возвращение в высокотемпературную фазу. Однако это возвращение тем меньше, чем ниже температура начала обратного цикла, и с некоторой температуры интенсивность начинает падать, характеризуя продолжение перехода в соизмеримую фазу. Аномальными, на наш взгляд, являются гистерезисные явления,

наблюдавшиеся при циклировании в соизмеримой модулированной фазе (рис. 3, *з*). С учетом приведенных выше результатов для НМС можно предположить, что считавшаяся ранее соизмеримой ниже 50 К полученная структура тоже является НМС. Для проверки этого предположения мы измерили температурную зависимость угловых положений брегговского и спатитного пиков вдали от перехода (рис. 4). Из этого рисунка видно различие в температурном поведении основной и сверхструктурной решеток. В силу того что относительные изменения угловых положений обеих решеток небольшие, можно предположить, что с изменением температуры решетка модуляций не изменяет своих периодов, а испытывает только незначительные вращения, обусловленные тепловыми изменениями параметров основной ячейки.

Аномальные изменения в области существования соизмеримой модулированной структуры, характерные для НМС, были также наблюдаемы в работе [13], где было показано, что поведение диэлектрической восприимчивости за 0.5—1.0 К выше перехода в сегнетофазу при 24 К аналогично по-



работе [13], где было показано, что поведение диэлектрической восприимчивости за 0.5—1.0 К выше перехода в сегнетофазу при 24 К аналогично по-

Рис. 4. Температурные зависимости относительных угловых положений образца при дифракции для основного ($\bar{0} \cdot \bar{6}$) (*a*) и спатитного ($\bar{6}^{1/3} \cdot \bar{1}/3 \cdot \bar{5}^{2/3}$) (*б*) рефлексов вблизи перехода в сегнетофазу.

ведению внутри области НМС. Эти, а также выше приведенные результаты на первый взгляд противоречат данным о спин-решеточной релаксации (СРР) в области существования НМС [14–16], внутри которой СРР не зависит от температуры и аномально мало по сравнению с временем СРР для соизмеримых фаз. Это противоречие можно разрешить, если предположить, что результатом lock-in перехода является конденсация псевдоспиновой волны в двухминимумном потенциале, пространственная заселенность которого будет модулирована с периодом, близким к периоду соизмеримой модулированной структуры. О возможности такой ситуации было сказано ранее в работе [16] при обсуждении природы расщепления спектра ЯКР ниже lock-in перехода. Параметры такой замороженной псевдоспиновой волны будут зависеть от степени заселенности ионов серебра по эквивалентным позициям и, естественно, будут изменяться с изменением этой заселенности. Ясно, что наибольшее изменение степени упорядочения ионов серебра будет осуществляться вблизи температур фазовых переходов, где структура является «рыхлой» и неустойчивой. Поскольку процессы упорядочения являются термоактивационными, время установления равновесного состояния будет зависеть от скорости диффузии атомов серебра по решетке и может быть очень большим. Это должно проявляться в зависимости температуры фазовых переходов от скорости изменения температуры (рис. 3). Этим механизмом можно также объяснить аномальное температурное поведение диэлектрической восприимчивости вблизи перехода в сегнетофазу. Изменение степени упорядочения в этом случае будет обусловлено образованием гетерофазных флуктуаций, предшествующих переходу и связанных с изменением заселенности эквивалентных позиций серебра в исходной ромбоэдрической ячейке [17]. Таким образом, наблюдаемая несоизмеримость ниже температуры lock-in перехода может быть интерпретирована как динамическая, обусловленная или незавершенностью процессов упорядочения серебра, или изменением этого упорядочения за счет гетерофазных флуктуаций, предшествующих новому фазовому переходу.

В заключение приведем некоторые рассуждения, которые могли бы объяснить наблюдаемый обратный гистерезис. Теоретически было предсказано существование в области несоизмеримых модулированных структур волн плотности дефектов (ВПД) [18-22]. Возможность существования ВПД в прустите была обоснована в 1986 г. Вихниным [23] (см. имеющиеся там ссылки). Согласно оценкам, приведенным в этой работе, понижение энергии активации в области малых смещений несоизмеримой волны может достигать ~ 0.1 эВ и, следовательно, в междоузлиях решетки модуляций может возникать существенное увеличение концентрации дипольных дефектов, что тождественно образованию ВПД с периодом волны модуляции. При изменении температуры длина волны модуляции будет изменяться. Это изменение должно вызывать смещение волн плотности дефектов как за счет диффузии точечных дефектов, так и за счет их генерации в новых положениях. В процессе такого изменения будет осуществляться взаимодействие между НМС и ВПД, которое будет зависеть от упругих свойств решетки модуляций, скорости изменения периода решетки модуляции с температурой и скорости диффузии точечных дефектов. При изменении температуры ситуация будет зависеть от того, будет ли успевать перестраиваться волна плотности дефектов с изменением периода несоизмеримой структуры. Если нет, то, начиная с некоторой температуры, волна плотности дефектов будет как пиннингующий центр задерживать температурное изменение периода решетки модуляций и в некоторых случаях будет приводить к разрушению решетки модуляций. Ясно, что такое разрушение наиболее вероятно вблизи фазового перехода парафаза—НМС, где несоизмеримая модулированная структура является рыхлой. Разрушение такой структуры будет сопровождаться образованием гетерофазных зародышей, закрепленных вдоль волн плотности дефектов. Ясно также, что в этом случае чем ниже температура обратного цикла, тем больше различие в длине волны сформировавшейся волны плотности дефектов и периоде решетки модуляций вблизи температуры ПФ—НМС. перехода и, следовательно, тем раньше произойдет разрушение несоизмеримой структуры.

Аналогичные рассуждения объясняют такие релаксационные процессы при длительных выдержках кристалла внутри температурного интервала существования НМС. Они обусловлены скоростью подстройки волны плотности дефектов к периоду решетки модуляций в процессе диффузии точечных дефектов.

Список литературы

- [1] Бондарь А. Б., Вихнин В. С., Рябченко С. М., Ячменев В. Е. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 9. С. 2602—2609.
- [2] Хасанов С. С., Шехтман В. Ш., Шмытько И. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 935—938.
- [3] Nemes R. J., Howard C. J., Ryan T. W., Pavid W. I. F., Schulz A. J., Leung P. C. W. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1984. V. 17. P. L861—L856.
- [4] Ryan T. W., Giband A., Nemes R. J. // J. Phys. C; Sol. St. Phys. 1985. V. 18. P. 5279—5287.
- [5] Errandonea G., Tolédano J.-C., Litzler A., Savary H., Schneck J., Anbrie J. // J. Physique Lett. 1984. V. 45. P. L329—L334.
- [6] Schneck J., Galvarin G., Kiat J. M. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 3. P. 1476—1479.
- [7] Струков Б. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 10. С. 1717—1725.
- [8] Folcia C. L., Tello M. J., Pérez-Mato J. M., Zubillaga J. A. // Sol. St. Comm. 1986. V. 60. N 7. P. 581—585.
- [9] Folcia C. L., Tello M. J., Pérez-Mato J. M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 13. P. 7181—7183.
- [10] Folcia C. L., Perez-Mato J. M., Tello M. J. // Ferroelectrics. 1988. V. 79. P. 275—278.
- [11] Folcia C. L., Perez-Mato J. M., Tello M. J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 7. P. 5055—5058.
- [12] Афоникова Н. С., Дорохова Н. А., Ефремов А. С., Шмытько И. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 189—198.
- [13] Алексеева З. М., Вихнин В. С., Рябченко С. М., Цивилева И. М. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 870—876.
- [14] Байса Д. Ф., Бондарь А. В., Рез И. С., Абергауз А. И. // УФЖ. 1973. Т. 18. № 9. С. 1550—1552.

- [15] Бондарь А. В., Вихнин В. С., Алексеева З. М., Рябченко С. М., Цвилева И. М., Ячменев В. Е. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 4. С. 714—718.
- [16] Бондарь А. В., Вихнин В. С., Рябченко С. М., Ячменев В. Е. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 9. С. 2602—2609.
- [17] Крушельницкая Т. Д. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 4. С. 1046—1051.
- [18] Вихнин В. С. // Тр. Междунар. симпозиума «Синергетика и кооперативные явления в твердых телах и макромолекулах». Таллинн: Валгус, 1983. С. 91—94.
- [19] Вихнин В. С. // Диэлектрики и полупроводники. Киев: Высшая школа, 1983. № 24. С. 3—16.
- [20] Hamano K., Ema K., Hirotsu S. // *Ferroelectrics*. 1981. V. 36. P. 343—347.
- [21] Jamet S. P., Lederer P. // *J. Physique Lett.* 1983. V. 44. P. L1257—L1259; 1984. V. 1. P. 139—144.
- [22] Lederer P., Montambaux G., Jamet S. P., Chauvin M. // *J. Physique Lett.* 1984. V. 45. P. L627—630.
- [23] Вихнин В. С. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. Т. 50. № 2. С. 340—344.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
13 ноября 1989 г.
В окончательной редакции
26 марта 1990 г.