

УДК 537.226
© 1992

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ В ОБЛАСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛЕ DKDP

О. П. Алешко-Ожевский

Рассмотрены механизм образования и условия существования гетерофазной слоистой структуры, наблюдавшейся в области сегнетоэлектрического фазового перехода 1-го рода для кристалла DKDP. Полученные из условия минимума свободной энергии кристалла значения периода слоистой структуры соответствовали экспериментальным значениям при допущении, что толщина стенки между сегнето- и параэлектрическими слоями была порядка 560 Å. Показано, что образования гетерофазной структуры можно ожидать у тех кристаллов группы KDP, которые имеют достаточно большие значения температурного гистерезиса и скачков спонтанной поляризации и деформации. Причиной отсутствия гетероструктуры в образцах CDA и DCDA при исследовании их методами синхротронной рентгеновской топографии предполагается воздействие на них мощной дозы синхротронного излучения, приводящее к сдвигу фазового перехода в область переходов 2-го рода.

Методом рентгеновской топографии с применением полихроматического синхротронного излучения исследовались сегнетоэлектрические фазовые переходы для X- и Z-срезов кристаллов KH_2PO_4 (KDP), $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$ при $x = 0.98$ (DKDP) [1-3], RbH_2PO_4 (RDP), CsH_2AsO_4 (CDA) и CsD_2AsO_4 (DCDA). В высокотемпературной (параэлектрической) фазе эти кристаллы принадлежат тетрагональной сингонии (пр. гр. $I\bar{4}2d$), а в низкотемпературной (сегнетоэлектрической) — ромбической (пр. гр. $Fdd2$). За исключением кристаллов RDP, все кристаллы имеют при нормальном давлении в различной степени выраженный фазовый переход 1-го рода вблизи трикритической точки. Использовалась методика визуализации топографического изображения кристалла посредством рентгеночувствительной телевизионной системы, пространственное разрешение которой составляло 20—25 мкм. Источниками синхротронного излучения служили накопители электронов ВЭПП-3, ВЭПП-4 и ВЭПП-3М (ИЯФ СО АН СССР, Новосибирск).

Переходная слоистая структура (гетероструктура) в области перехода наблюдалась только для кристаллов DKDP [1-3] и представляла собой пакет чередующихся параэлектрических и сегнетоэлектрических слоев (ламелей), располагавшихся перпендикулярно оси спонтанной поляризации кристалла [001]. Образующиеся сегнетоэлектрические слои имели полидоменную структуру в случае отсутствия внешнего электрического поля или возникали монодоменными, если такое поле было приложено. Наблюдалась зависимость периода гетерофазной структуры от толщины образца.

Существование гетерофазной переходной структуры для кристалла DKDP предполагалось в работе [4] на основании анализа кинетики интенсивности рефлексов при нейтронографическом исследовании фазового перехода. Для приведения в соответствие экспериментальных и расчетных значений интенсивности авторы предположили существование слоистой структуры с периодом порядка

экстинкционной длины. Действительно, наблюдавшиеся нами впервые в работах [1-3] значения периода по порядку величины оказались соответствующими предполагавшимся, хотя никак не могли быть связаны с эффектом экстинкции.

В работе [5] оптически исследовалась морфология переходного слоя в кристалле DKDP. На начальной стадии перехода было отмечено появление клинообразных прослоек сегнетоэлектрической фазы. Причиной сосуществования двух фаз авторы предположили наличие конкурирующего взаимодействия упругой и электростатической энергий в кристалле. Однако численных оценок в работе не приводится.

В работах [1, 2] для качественного объяснения возникновения наблюдавшейся переходной структуры нами предложен механизм, при котором в образце конкурируют неоднородное температурное поле, являющееся первопричиной перехода кристалла в новую фазу, и поле напряжений около областей, где такой переход уже произошел.

Возникающие в момент скачка фазового перехода 1-го рода напряжения изменяют значение температуры Кюри [6] вблизи межфазной границы. В связи с отрицательным значением температурного коэффициента при этом происходит остановка образования новой фазы, а наличие анизотропии спонтанной деформации [5-8] приводит к разрастанию слоев в направлении, перпендикулярном оси [001]. Так как возникшее около слоя новой фазы напряжение уменьшается с удалением от него, на некотором расстоянии может возникнуть следующий слой новой фазы и так далее. Ширина зоны с гетерофазной структурой в направлении оси [001], по-видимому, связана с величиной гистерезиса ($\Delta T_c \sim \kappa r$, где κ — температурный коэффициент, r — значение напряжения), а конкретные геометрические размеры ее определяются величиной и направлением температурного градиента в кристалле. Ввиду того что в процессе эксперимента температура не сохраняется постоянной, то и положение гетерофазной зоны обычно перемещается по кристаллу.

Напряжения в переходном слое минимальны в середине между двумя соседними сегнетоэлектрическими слоями. С понижением температуры в этих местах могут появляться дополнительные сегнетослои (рис. 1), удваивая, а иногда и учетверяя общее количество слоев. При этих процессах прежние слои уменьшались в ширине, так что визуально доля сегнетоэлектрической фазы была близка к 0.5.

Предложенный механизм качественно хорошо объясняет клиновидность концов прорастающих ламелей и удвоение (учетверение) их числа. Рассмотренные динамические процессы образования гетерофазной структуры возникали при изменении температуры по образцу, т. е. когда фронт с температурой фазового перехода проходил через кристалл или часть его. Далее, основываясь лишь на представлениях феноменологической теории, будет показано, что образовавшаяся слоистая структура при разумных допущениях может продолжать существовать без присутствия температурного градиента.

Известно, что относительное удлинение U_{zz} в кристаллах группы KDP вдоль оси спонтанной поляризации много больше, чем в перпендикулярном ей направлении [5, 6]. Поэтому, с точки зрения объемной энергии, образование слоистой регулярной структуры более выгодно при ориентации поверхности слоев перпендикулярно тетрагональной оси [9]. В работе [9] сделана попытка исследования причин и условий возникновения регулярных макромасштабных сверхструктур вблизи фазовых переходов в кристаллах. Однако сделанные нами оценки для кристаллов группы KDP с использованием полученных в [9] выражений по крайней мере на порядок отличались от экспериментальных результатов.

Рассмотрим структуру, состоящую из чередующихся слоев пара- и сегнетоэлектрической фаз (рис. 2). Размеры кристалла обозначим как $D_1 \times D_2 \times L$, период слоистости d при толщине слоев $d/2$. Связанная со слоистостью свободная энергия такого кристалла определяется выражением

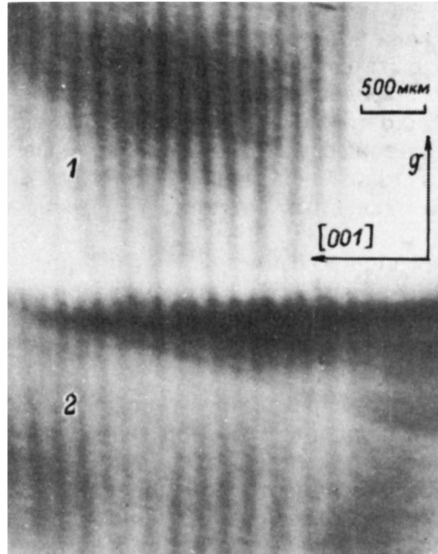


Рис. 1. Рентгенопографические телевизионные изображения сегнетоэлектрической (1) и параэлектрической (2) компонент в гетерофазной структуре x -среза кристалла DKDP.

g — вектор дифракции.

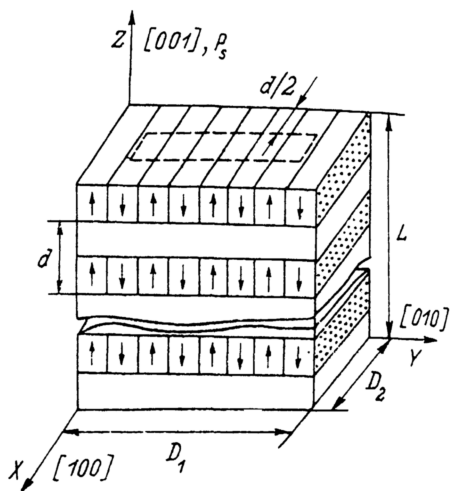


Рис. 2. Модель гетерофазной структуры.

$$E = 2D_1 L \alpha \mu U_{xx}^2 \frac{d}{2} + 2D_2 L \alpha \mu U_{yy}^2 \frac{d}{2} + D_1 D_2 \sigma n, \quad (1)$$

где первые два члена суммы — упругая энергия приповерхностных искажений кристалла, связанная со стрикционным эффектом в направлении, перпендикулярном оси поляризации, и заключенная в основном в боковом слое толщиной $d/2$; третий член — энергия стенок раздела параэлектрических и сегнетоэлектрических слоев. Здесь $\alpha = (3/8\pi)\alpha(\gamma) = 2.4 \cdot 10^{-2}$ [10], где γ — доля сегнетофазы, принимаемая в нашем случае 0.5; μ — упругий модуль c_{44} ; $U_{xx} = U_{yy}$ — относительное удлинение в направлении, перпендикулярном оси Z ; σ — удельная поверхностная энергия межфазной стенки; $n = 2L/d$ — число стенок.

В выражении для свободной энергии исключена из рассмотрения сумма собственно электростатической энергии кристалла и энергии 180-градусных доменных стенок, поскольку энергия этих видов сконцентрирована внутри сегнетоэлектрических слоев и связана там доменной структурой, возникающей при минимизации этой структуры [11].

Дифференцируя (1) по d и минимизируя свободную энергию, получаем

$$(D_1 + D_2) L \alpha \mu U_{xx}^2 - \frac{2D_1 D_2 \sigma L}{d^2} = 0, \quad (2)$$

откуда

$$d = \frac{1}{U_{xx}} \left[\frac{2\sigma D_1 D_2}{(D_1 + D_2) \alpha \mu} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Оценка энергии стенки на межфазной границе представляет наибольшие трудности. Данные, которые имеются в литературе, противоречивы и, вообще

говоря, не соответствуют нашему случаю. Так, в обзорах [11, 12] упоминается ряд работ, в которых поверхностная энергия для 180-градусной доменной стенки кристалла KDP определяется значением 40 эрг/см^2 при толщине стенки 2—3 элементарных ячеек ($2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$). Такая же ширина доменной стенки получена при оценках на основании нейтронографических экспериментов [13] в DKDP, но не в момент скачка перехода. С другой стороны, исследование изменений формы дифракционных максимумов вблизи точки фазового перехода в кристаллах KDP и анализ ряда других экспериментальных работ по определению толщины доменной стенки [14] дают значение ширины искаженного слоя между доменами порядка $(0.5-1) \cdot 10^{-4} \text{ см}$ при размере доменов около $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. О возникновении сложной и протяженной доменной границы вблизи точки перехода свидетельствуют также размытые изображения доменов и образование тонкой структуры разориентации внутри них, наблюдавшееся нами при рентгенопографических исследованиях [8]. Эти эффекты хорошо видны для кристаллов DKDP и не наблюдаются для случая KDP. Интенсивность дополнительно возникающих изображений вполне допускает, что 0.1—0.2 часть ячеек из объема домена находится в искаженном состоянии. Таким образом, можно предположить, что толщина доменной стенки в кристаллах DKDP может изменяться в широких пределах (10^{-4} — $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$) при изменении температуры от начала перехода до окончания формирования доменной структуры. В нашем случае, однако, имеется не 180-градусная доменная стенка, а граница между параэлектрической фазой и сегнетоэлектрическим слоем, в котором присутствуют сегнетоэлектрические домены разного знака и ориентации с направлением поляризации, перпендикулярным межфазной границе. В случае DKDP возникающие сегнетоэлектрические слои и вся зона фронта фазового перехода напряжены в результате несоответствия геометрии пара- и сегнетоэлектрических ячеек из-за деформации U_{xy} , что хорошо проявляется во время эксперимента в виде сильного кинематического контраста. В свою очередь фронт фазового перехода в кристаллах KDP, RDP, CDA и DCDA не имел существенно более высокого контраста, не был широким и выглядел как волосок, вслед за движением которого по полю кристалла возникала новая фаза.

Удельная энергия межфазной границы, согласно работе [15], может быть определена выражением

$$\sigma = \frac{P_s^2(T_c)r}{4\epsilon_c}, \quad (4)$$

где $P_s(T_c)$ — значение скачка спонтанной поляризации, z — толщина межфазной границы, ϵ_c — диэлектрическая проницаемость в направлении тетрагональной оси в точке перехода. Используя это выражение и учитывая, что в наших экспериментах $D_2 \ll D_1$, получаем для периода гетерофазной структуры выражение

$$d = \frac{4.56P_s(T_c)}{U_{xx}} \left(\frac{rD_2}{\epsilon_c c_{44}} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

В табл. 1 приведены основные параметры кристаллов KDP и DKDP, использованные нами при оценках, а в табл. 2 — экспериментальные и расчетные значения периодов гетероструктуры. В тех случаях, когда происходило кратное увеличение количества полос, проводилось сравнение с минимальным значением периода. Толщина межфазной границы для кристаллов KDP и DKDP была выбрана равной $2 \cdot 10^{-7}$ и $5.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ соответственно.

Из табл. 2 видно, что предложенная модель позволяет при разумных значениях толщины межфазной стенки качественно и количественно объяснить наблюдающуюся гетероструктуру в кристаллах DKDP. Хорошо прослеживается зависимость

Таблица 1

Основные параметры кристаллов KDP и DKDP

	KDP	DKDP
$P_s(T_c)$, 10^3 СГСЭ [4, 7]	5.25	13.28
ϵ_c , 10^3 СГСЭ [7]	2.5	2.3
$U_{xx} = U_{yy}$, 10^{-4} [5-8]	1	1
U_{xy} , 10^{-4} [5-8]	± 15	± 45
U_{zz} , 10^{-4} [5-8]	1	7.5
c_{44} , 10^{11} дин/см ² [16]	1.27	1.26
k , град/кбар [6]	-5	-2.5
ΔT_c , град [6]	0.02	0.1

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения периодов гиперструктуры

D_2 , мм	DKDP		KDP
	$d_{\text{экср}}$, мкм	$d_{\text{расч}}$, мкм	$d_{\text{расч}}$, мкм
2	375	376	6
0.5	190	188	3
0.35	150	157	2.5
0.33	125	152	2.5

$d \sim D_2^{1/2}$. При геометрическом разрешении методики ~ 20 мкм гетероструктура в кристаллах KDP, если она существует, наблюдаться не могла. Скорее всего в этом случае она не образуется из-за меньших, чем у кристаллов DKDP, значений скачка поляризации, сдвиговой деформации и величины гистерезиса. При этом складывается ситуация, когда на ширине переходной зоны не успевает развиваться вторая полоса новой фазы.

В кристаллах RDP гетероструктуры не возникало и не должно было возникать по причине отсутствия скачка поляризации. Интересно отметить, что плавное без скачка двойникование в сегнетофазе начиналось не сразу после прохождения фронта фазового перехода, а лишь когда фронт пересекал весь кристалл. В некоторых случаях для начала первого двойникования требовалось несколько раз пройти через точку фазового перехода.

Не наблюдалось гетероструктуры и в кристаллах CDA и DCDA, хотя, казалось бы, они обладают относительно большими скачками спонтанной поляризации ($9.66 \cdot 10^3$ и $13.52 \cdot 10^3$ СГСЭ соответственно [17]) и значительным температурным гистерезисом (0.1 и 0.17 град соответственно [17]). В этом случае эксперимент осложнялся сильным нагревом образца синхротронным излучением и плохой радиационной стойкостью образцов этого типа. Ее хватало лишь на юстировку образца и на проведение 1—2 циклов фазового перехода, после чего кристаллы деградировали, а их рентгеновские изображения принимали вид расплывчатого пятна. В таких условиях гетероструктура могла маскироваться. Не исключено также, что в этих сильно поглощающих рентгеновское излучение кристаллах мощная доза синхротронного излучения приводила к изменению электростатического состояния образцов и резкому сдвигу характера фазового перехода в сторону перехода 2-го рода. Это предположение подтверждается тем, что скачка изображений при начале двойникования, как в случае кристаллов DKDP, не наблюдалось. Об исчезновении доменной структуры в кристаллах типа TGS при длительном воздействии обычного рентгеновского излучения упоминалось в рабо-

те [18]. В наших экспериментах, использующих полихроматическое синхротронное излучение, мощность рентгеновского излучения в 10^6 — 10^7 раз превышала излучение от обычной рентгеновской трубки. При этом в исследованных нами кристаллах TGS, TGSe и их дейтерированных аналогах домены не наблюдались. В этих случаях наблюдался фронт фазового перехода в виде тонкой линии черно-белого контраста подобно случаям RDP, KDP. Зона сегнетоэлектрической фазы от параэлектрической отличалась слегка зернистой структурой. Как и кристаллы CDA, DCDA, через некоторое время кристаллы группы TGS в пучке накопителя желтели и рассыпались.

Можно предположить, что переходная гетероструктура будет наблюдаться в кристаллах KDA ($\text{KH}_2\text{A}_3\text{O}_4$) и DKDA ($\text{KD}_2\text{A}_3\text{O}_4$), у которых рекордно большое значение скачка поляризации ($13.56 \cdot 10^3$ и $20.01 \cdot 10^3$ ГГСЭ соответственно [19] и ранее оптическими методами регистрировалась вблизи точки перехода макроскопическая фазовая структура, которую авторы рассматривали как зародыши доменов [20]. Как и в случае кристаллов типа CDA, оптические методы могут оказаться при этом предпочтительными.

Следует отметить, что гетерофазные структуры в области близкой фазовому переходу 1-го рода оптически наблюдались в некоторых других кристаллах, не относящихся к группе KDP. Так, в кристаллах кварца [21, 22] наблюдалась квазиустойчивая доменная структура при $\alpha \rightleftharpoons \beta$ переходе в температурной области на 1.5° выше точки перехода. При этом домены имели вид стержней, параллельных оптической оси. В работе [23] для кристаллов титаната бария в области на 1.5° выше точки кубическо-тетрагонального фазового перехода наблюдалась система полос в направлениях [110]. При достижении температуры фазового перехода некоторые из этих полос превращались в доменные границы. Подобная геометрия гетерофазной структуры наблюдалась и вблизи фазового перехода кристаллов Hg_2Cl_2 [24]. Такая же геометрия переходной структуры наблюдалась ранее в работе [2] для кристаллов KDP—Z и DKDP—Z при наблюдении движения фронта фазового перехода и объяснялась на основе сдвиговых напряжений при тетрагонально-ромбическом искажении решетки кристалла. Однако все эти случаи существенно отличаются от гетерофазной структуры, рассматриваемой в этой работе, когда слоистая структура ориентирована перпендикулярно оптической оси.

Наиболее близкой нашему случаю является гетерофазная структура в кристаллах молибдата гадолиния [25], недавно наблюдавшаяся при однородном изгибе образцов этих кристаллов. Как и в этой работе, мы наблюдали пилообразную модуляцию полосчатой структуры для случая, когда образец изгибался в электрическом поле. Результаты подтверждают, что решающую роль в формировании гетерофазных структур играют упругие взаимодействия.

Автор выражает благодарность Г. Н. Кулипанову и В. Е. Панченко за предоставление возможности проведения экспериментов на синхротронном излучении, а также А. Г. Хачатуряну за полезные советы по созданию модели гетерофазной структуры.

Список литературы

- [1] Алешко-Ожевский О. П. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 35. С. 119—121.
- [2] Aleshko-Ozhevskij O. P. // Ferroelectrics. 1983. V. 48. N 1/2/3. P. 157—162.
- [3] Aleshko-Ozhevskij O. P., Bowen D. K., Davies S. T. // Ferroelectrics. 1985. V. 62. P. 53—58.
- [4] Zeyen C. M. E., Meister H. // Proc. of the Conf. on Neutron Scattering. Gatlinburg, Tennessee, USA, 1976. P. 445—451; Ferroelectrics. 1976. V. 14. P. 731—735.
- [5] Bachheimer J. P., Bastie P., Bornarel J., Dolino G., Vallade M. // Proc. of the Intern. Conf. on solid-solid phase transformation. Pittsburg, USA, 1981. P. 1533—1537.
- [6] Зисман А. Н., Качинский В. Н., Стишов С. М. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 172—177.
- [7] Chabin M., Gilletta F. // Ferroelectrics. 1977. V. 15. P. 149—154.
- [8] Алешко-Ожевский О. П. // Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 1125—1130.

- [9] Корженевский А. Л. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1069—1072; ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1223—1225; Ferroelectrics. 1986. V. 67. N 2/3/4. P. 211—216.
- [10] Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- [11] Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: ИЛ, 1960. 234 с.
- [12] Желудев И. С. Основы сегнетоэлектричества. М.: Атомиздат, 1973. 472 с.
- [13] Bruce D. A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1981. V. 14. P. 5195—5199.
- [14] Bastie P., Bornarel J. // Phys. C: Solid State Phys. 1979. V. 12. P. 1785—1798.
- [15] Даринский Б. М., Федосов В. Н. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 2. С. 594—595.
- [16] Landolt—Bornstein, New Series, Group III. 1979. V. 11. P. 59.
- [17] Струков Б. А., Баддур А., Зиненко В. И., Михайлов В. К., Копчик В. А. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 7. С. 2018—2023.
- [18] Petroff J. F. // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 31. P. 285—290.
- [19] Fairall C. W., Reese W. // Phys. Rev. 1972. V. B6. P. 193—197.
- [20] Кириков В. А., Гладкий В. В., Магатаев В. К. // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 1212—1214.
- [21] Шустин О. А., Черневич Т. Г., Иванов С. А., Яковлев И. А. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 6. С. 349—352.
- [22] Gouhara K., Kato N. // J. Phys. Soc. Japan. 1985. V. 54. N 5. P. 1868—1889.
- [23] Кругляшов С. Б., Петров А. А., Анистратов А. Т. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2505—2507.
- [24] Барта Ч., Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Мировецкий В. Ф. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 3. С. 875—878.
- [25] Отко А. И., Крайнюк Г. Г. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 23. № 7. С. 1407—1409.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
4 июня 1991 г.
В окончательной редакции
29 октября 1991 г.