

Структурные аспекты диэлектрической аномалии при 161 К в кристаллах $\text{Sc}(\text{NH}_2)_2$

© Б.Ш. Багаутдинов, М.С. Новикова*

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

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

E-mail: bagautdi@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 14 января 2002 г.)

Методом рентгеновской дифрактометрии монокристаллов исследованы остаточные несоизмерные модуляции в области сегнетоэлектрической фазы тиомочевины ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$). Установлена зависимость структурных состояний сегнетофазы ($T < 169$ К) от термической предыстории кристалла в области несоизмерной фазы (202–169 К) и структурно обоснована особенность диэлектрической аномалии при $T_x = 161$ К.

Молекулярный сегнетоэлектрический кристалл $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в парафазе ($T > 202$ К) и в сегнетофазе ($T < 169$ К) характеризуется эквитрансляционными орторомбическими ячейками симметрии $Pnma$ и $P2_1ma$ соответственно [1]. Между этими двумя фазами в области $T_i = 202$ и $T_c = 169$ К структура модулирована вдоль оси \mathbf{b} с волновым вектором $\mathbf{q} = \delta\mathbf{b}^*$, где δ — параметр несоизмерности и \mathbf{b}^* — вектор обратной решетки исходной фазы. Измерения физических свойств фиксируют аномалии при температурах 169, 171, 176, 179; 202 К, приписываемых фазовым переходам (ФП). Структурными методами к настоящему времени надежно фиксированы ФП при 169, 171 и 202 К. Возможно, из-за чувствительности структуры $\text{Sc}(\text{NH}_2)_2$ к рентгеновскому излучению и дефектам [2,3] ФП при 176 и 179 К трудно фиксировать рентгенодифракционным методом. Аномалия диэлектрической постоянной обнаружена также в области сегнетофазы при $T_x = 161$ К [4]. Природа данной особенности при T_x , несмотря на исследования разными методами [5–7], оставалась неясной. Величина и форма пика диэлектрической постоянной при 161 К показали зависимость от термической предыстории образца [5]. В области сегнетофазы ($T, 169$ К) при проведении рентгеновских исследований [6] у брэгговских рефлексов зафиксированы боковые пики, которые смещаются к основному рефлексу при понижении температуры. Авторы [6] связали остаточные пики с квазиупорядоченным (с интервалом $50b$ – $100b$) расположением доменных стенок. Поскольку оставалось неясным, как смещения доменных границ могут привести к возникновению острого пика диэлектрической постоянной при T_x в [7] было сделано предположение об аномальном увеличении количества доменных стенок в области T_x из-за 90° -разворотов доменов. Рентгенотопографическими исследованиями [8] предполагаемый разворот доменов в кристаллах тиомочевины не был обнаружен. С целью выяснить связь структуры с аномалией в физических свойствах кристаллов тиомочевины при $T_x = 161$ К в настоящей работе мы исследовали дифракционную

картину кристаллов $\text{Sc}(\text{NH}_2)_2$ в области сегнетофазы в зависимости от термической предыстории кристалла в области несоизмерной фазы (НСФ).

1. Эксперимент

Монокристаллические образцы $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ выращены из раствора метанола при комнатной температуре. Плоскопараллельные образцы, вырезанные перпендикулярно сегнетоэлектрической оси \mathbf{a} размером $2.0 \times 2.5 \times 0.5$ mm, помещались в криостат с температурной стабильностью 0.1 К. Эксперименты проводились на дифрактометре Siemens D500 (CuK_α -излучение), модернизированном для гониометрии монокристаллов. Сателлитные рефлексы фиксировались на плоскости ($hk0$) сканирование в режиме θ и по неискаженной сетке обратной решетки вдоль оси \mathbf{b}^* (\mathbf{q} -сканирование). Для изучения диффузного рассеяния записывались карты распределения интенсивности в широких областях обратной решетки.

2. Результаты и обсуждение

Температурное поведение интенсивностей брэгговского (400) и сателлитного (480) рефлексов в широкой температурной области структурных трансформаций представлено на рис. 1. При охлаждении ниже $T_c = 169$ К интенсивность рефлекса (400) начинает резко возрастать, а рефлекса (480) — резко падать. Интенсивности и формы рефлексов ниже T_c показали сильную зависимость от термической предыстории кристалла в области НСФ. При прохождении температурного интервала НСФ непрерывным охлаждением кристалла интенсивность рефлекса (400) возрастает спонтанно в сегнетофазе, а при последующем нагреве также спонтанно падает при ФП в НСФ при T_c . Величина температурного гистерезиса при этом совпадала со значением $\Delta T = 1.0$ К, полученным по скачку параметров ячейки

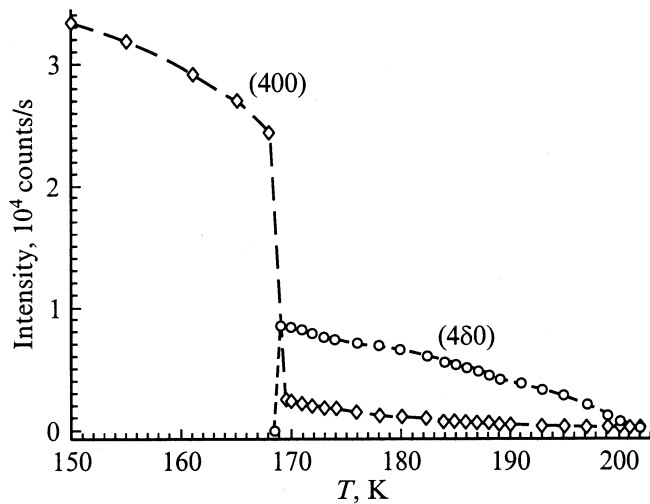


Рис. 1. Температурная зависимость пиковой интенсивности брэгговского (400) и спутникового (480) рефлексов. Приведенные данные получены в режиме охлаждения образца.

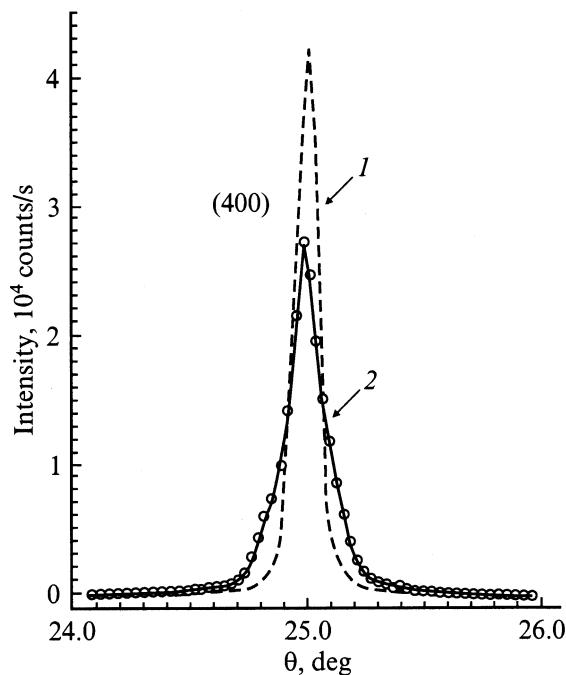


Рис. 2. Профиль брэгговского рефлекса (400) при $T = 167$ К. 1 — после процесса непрерывного охлаждения в температурном интервале НСФ, 2 — после охлаждения с отжигами в области НСФ. θ -сканирование проводилось параллельно оси \mathbf{b}^* .

при T_c [9]. Однако при охлаждении с термическими отжигами кристалла в области НСФ ФП при T_c становится размытым. На рис. 2 представлены интенсивности и профили рефлекса (400) в сегнетофазе при непрерывном и шаговом прохождении температурной области НСФ с остановками по 30 min каждые 3 К. Видно, что пиковая

интенсивность рефлекса (400) при шаговом прохождении области НСФ меньше, чем в случае непрерывного охлаждения, и рефлекс уширяется в направлении оси \mathbf{b}^* . Для выяснения природы этого явления детально изучены окрестности рефлекса (400). При этом, как представлено на рис. 3, зафиксированы диффузные тяжи в позициях, которые соответствуют спутным рефлексам в НСФ.

В тех экспериментах, в которых образец не охлаждался ниже $T_x = 161$ К, остаточные спутники были зарегистрированы во всем интервале температур 169–161 К и ФП НСФ-сегнетофаза при этом становился размытым. При охлаждении ниже 161 К и последующем нагреве спутники в интервале 161–169 К не фиксировались, а спонтанно появлялись в НСФ при $T_c = 169$ К. Итак, дифракционные данные показали, что ниже 161 К структурные модуляции исчезают. Для более детального исследования структурных перестроек сегнетофазы в окрестности $T_x = 161$ К проведены длительные температурные отжижки кристалла в области НСФ. Как известно, при температурных отжигках в области НСФ в кристалле индуцируются волны плотности дефектов (ВПД) [1,3]. Предварительные стабилизации кристалла в температурных точках НСФ сначала при $T_{st} = 181$ К в течение суток и затем в течение 6 часов при $T_{th} = 171$ К показали существование в области сегнетофазы наряду с сохранившимися спутниками дополнительные рефлексы в позициях, соответствующих волновым векторам $(\mathbf{q}_{st} - \mathbf{q}_{th})$ и $-(\mathbf{q}_{st} - \mathbf{q}_{th})$ (рис. 4). Наблюдение рефлексов в позициях, соответствующих суммам и разностям волновых векторов, указывает на образование по всему кристаллу модуляций с суперпо-

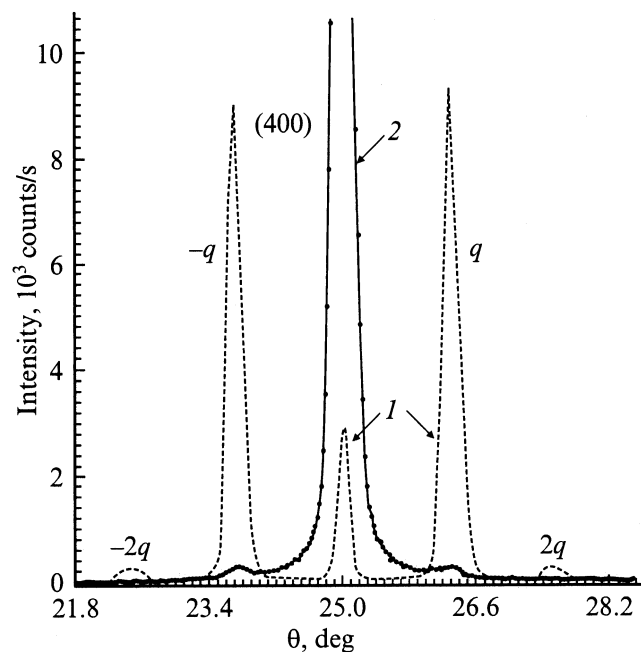


Рис. 3. Распределение интенсивности в окрестности рефлекса (400). 1 — в области НСФ при $T = 172$ К, 2 — в сегнетофазе при $T = 166$ К.

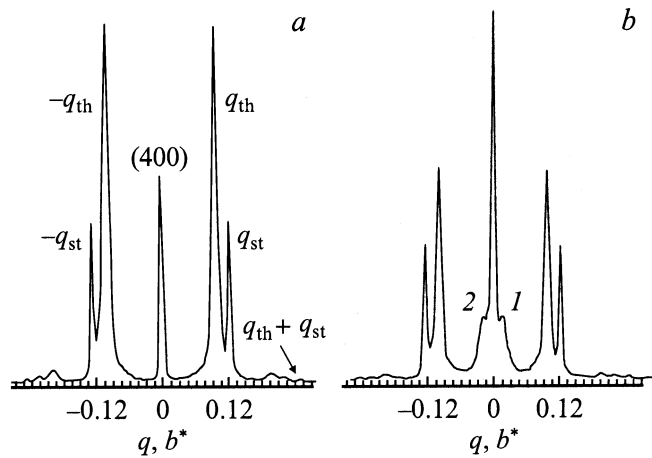


Рис. 4. Распределение интенсивности в окрестности (400) при индуцировании в кристалле ВПД путем температурной стабилизации в течение суток при $T_{st} = 182$ К и в течение 6 часов при $T_{th} = 171$ К. *a* — при 171 К, *b* — при 166 К; в сегнетофазе рядом с брэгговским рефлексом проявляются боковые пики, соответствующие $(q_{st} - q_{th})$ (1) и $(q_{th} - q_{st})$ (2).

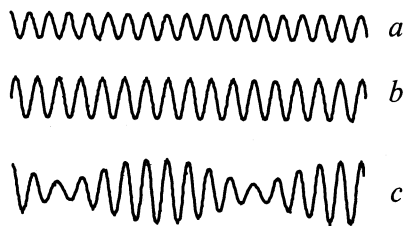


Рис. 5. Смещения атомов в результате суперпозиции модуляций. *a* — модуляции с волновым вектором q_1 ; $y_1 = A_1 \sin(q_1 x + \varphi_1)$; *b* — модуляции с волновым вектором q_2 ; $y_2 = A_2 \sin(q_2 x + \varphi_2)$; *c* — модуляции в результате наложения смещений атомов в волнах y_1 и y_2 .

зией сосуществующих волн модуляций [3]. На рис. 5 представлена модель образования новых модуляций (биений) в результате наложения волн с q_{st} и q_{th} .

Видно, что суперпозиционные модуляции по сравнению с исходными характеризуются большими амплитудами смещения в позициях со совпадающими фазами и меньшими смещениями атомов в окрестностях с противоположными по знаку фазами. Сохранение спутных рефлексов в кристаллах с ВПД ниже T_c указывает, что упорядочение дефектов в области НСФ индуцирует модуляции сегнетофазы. Спутники при охлаждении ниже T_c становятся метастабильными; при временных выдержках кристалла в сегнетофазе или при дальнейшем охлаждении они исчезают (рис. 6 и 7). Разупорядочение ВПД проявляется распадом остаточных спутников в диффузное рассеяние, которое (по времени и при охлаждении) перемещается к ближайшему брэгговскому пику, при этом интенсивность основного отражения возрастает. На рис. 6 и 7 показаны окрестность рефлекса

(400) при 165 и 159 К соответственно. В области выше T_x спутники сохраняются долгие времена, сравнимые с временами стабилизации в области НСФ (рис. 6), а при охлаждении ниже $T_x = 161$ К спутники трансформируются в диффузное рассеяние (рис. 7).

Модуляции НСФ тиомочевины, особенно вблизи T_c , характеризуются проявлением на дифракционных картинах спутников выше 1 порядка (на рис. 3 и 6 представлены возникающие спутники первого и второго порядков), поэтому правильное описание формы

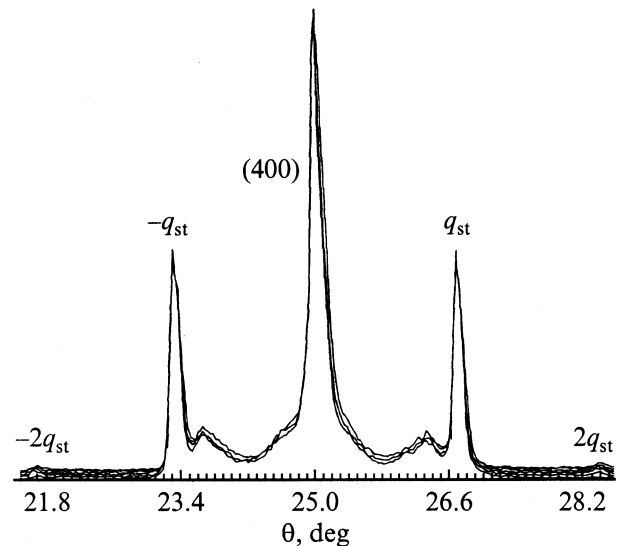


Рис. 6. Распределение рассеянной интенсивности в окрестности (400) при $T = 165$ К ($T > T_x = 161$ К) в случае кристалла с ВПД.

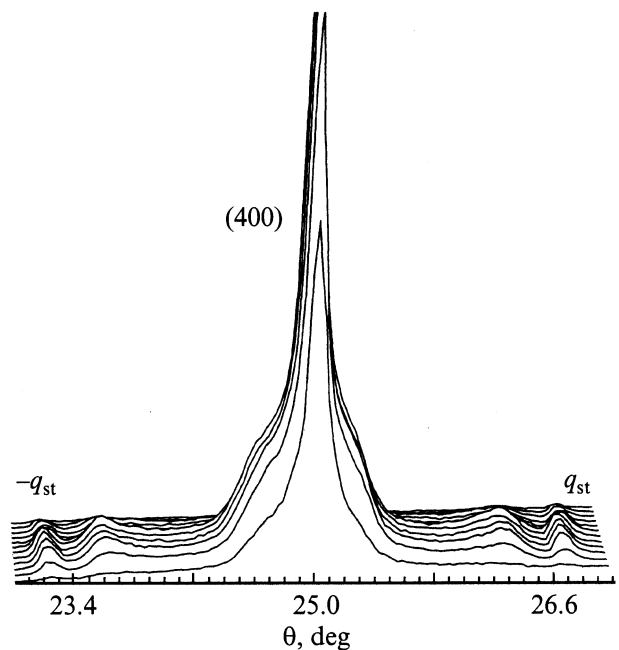


Рис. 7. Распределение рассеянной интенсивности в окрестности (400) при $T = 159$ К ($T < T_x = 161$ К) в случае кристалла с ВПД.

волны атомных смещений требует включения гармоник высших порядков волновых векторов [1]. Такие модуляции в окрестности T_c имеют доменоподобное строение, и на междоменных границах (солитонах) происходит сбой фазы модуляций. В модулированной фазе солитоны располагаются регулярно, их плоскости перпендикулярны вектору модуляции \mathbf{q} . При переходе в сегнетофазу солитонные границы частично аннигилируются, а частично переходят в границы между сегнетоэлектрическими доменами. Строение доменной границы зависит от величины смещений атомов в смежных доменах. Если смещения атомов больше амплитуд их тепловых колебаний, то для структуры характерны широкие междоменные границы (для устранения разрывов в кристаллической решетке). Рентгенограммы показали, что домены в сегнетофазе тиомочевины перпендикулярны направлению [010] и имеют толщину 2000–4000 Å, а междоменные стенки — около 1000 Å [8]. Поскольку при суперпозиции волн модуляций (рис. 5) увеличиваются амплитуды смещений атомов, находящихся в фазе, в кристалле с ВПД можно предположить образование более широких междоменных границ. Модулированное состояние структуры в широких междоменных границах кристаллов с ВПД проявляется более стабильным сохранением сателлитов при переходе в сегнетофазу. В отличие от модуляций в НСФ, на модуляции междвойниковых границ сегнетофазы действуют электрические поля доменов. Известно, что для тиомочевины приложение электрического поля приводит к исчезновению модуляций [10]. Можно предположить, что в кристаллах тиомочевины для остаточных междоменных модуляций критическими являются спонтанные электрические воздействия при 161 К. Сохранение сателлитов, характеризующих модулированное состояние структуры, при охлаждении кристалла до $T_x = 161$ К и исчезновение их при более низких температурах свидетельствуют о ФП модулированной–нормальной структура при T_x . Поскольку распределение интенсивности сателлитов и их метастабильные свойства при $T < T_c$ указывают на сохранение модуляций в части структуры, ФП при T_x происходит предположительно в двойниковых границах.

Итак, особенностью структуры $SC(NH_2)_2$ в температурной области сегнетофазы является сохранение модуляций после ФП НСФ–сегнетофаза при $T_c = 169$ К и их исчезновение ниже $T_x = 161$ К. Авторы склонны предположить, что трансформация модулированных междоменных границ в нормальные при T_x и приводит к аномалиям физических свойств, фиксированным в [4,5].

Авторы благодарны В.К. Магатаеву за предоставление кристаллов, И.М. Шмытько за предоставление криостата и С.С. Хасанову за помощь при исследовании кристаллов $SC(NH_2)_2$.

Список литературы

- [1] H.Z. Cummins. *Physics Reports* **185**, 211 (1990).
- [2] G. Andre, D. Durand, F. Denoyer, R. Currat, F. Mousa. *Phys. Rev.* **B35**, 2909 (1987).
- [3] Б.Ш. Багаутдинов, И.М. Шмытько. *Письма в ЖЭТФ* **59**, 3, 171 (1994).
- [4] McKenzie, J.S. Dryden. *J. Phys.* **C6**, 67 (1973).
- [5] J. Yoon, Y.J. Kwag, Y. Cho, S. Kwun. *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 327 (1993).
- [6] H. Mashiyama, M. Sakamoto, H. Nakamura, H. Kasano, T. Asahi, K. Hasebe, S. Kishimoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **60**, 1755 (1991).
- [7] K. Hamano, T. Sujiyama, H. Sakata. *J. Phys. Soc. Jap.* **59**, 4476 (1990).
- [8] J. Aoyama, S. Suzuki, M. Takagi. *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 3613 (1992).
- [9] И.М. Шмытько, Б.Ш. Багаутдинов, В.К. Магатаев *ФТТ* **38**, 7, 2228 (1996).
- [10] J.P. Jamet. *J. Phys. Lett. (Paris)* **42**, 123 (1981).