

ДИФРАКЦИОННЫЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА ОБРАЗОВАНИЯ ВОЛН ПЛОТНОСТИ ДЕФЕКТОВ В НЕСОРАЗМЕРНЫХ МОДУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУРАХ

Б.Ш.Багаутдинов, И.М.Шмытько

Институт физики твердого тела РАН

142432 Московская обл., Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 14 декабря 1993 г.

Рентгеновскими исследованиями на примере кристаллов тиомочевины впервые получены дифракционные свидетельства образования волн плотности дефектов в несоизмерных модулированных фазах. Установлено новое состояние модулированной структуры, характеризующееся суперпозицией нескольких волн модуляций вдоль одного кристаллографического направления.

Во многих кристаллах с несоизмерными фазами обнаружен эффект памяти, заключающийся в появлении температурных аномалий физических характеристик после длительной выдержки кристалла при постоянной температуре (T_0) внутри несоизмерной фазы [1-3]. Природу эффекта связывают с взаимодействием модуляций структуры с подвижными дефектами кристалла. При этом предполагается, что в процессе выдержки образца при постоянной температуре это взаимодействие приводит к периодическому изменению концентрации дефектов, названному волной плотности дефектов (ВПД), с периодом, равным периоду структурных модуляций в T_0 . При последующих температурных прохождениях кристалла вблизи T_0 ВПД осуществляет "захват" структурных модуляций, тем самым вызывая аномалии физических свойств [4].

Несмотря на хорошую теоретическую проработку модели волн плотности дефектов и успешное качественное объяснение на ее основе экспериментальных результатов, прямых структурных данных, подтверждающих существование ВПД, до сих пор не было [3]. В настоящей работе на примере кристаллов тиомочевины ($SC(NH_2)_2$) исследованы структурные аспекты эффекта памяти в несоизмерных фазах.

Выбор тиомочевины обусловлен детальным исследованием несоизмерных фаз в этих кристаллах различными методами. Модулированная структура $SC(NH_2)_2$ образуется в интервале температур 202-169 К между параэлектрической ($Pnma$) и сегнетоэлектрической ($P2_1ma$) фазами. Структура несоизмерной фазы характеризуется поворотами молекул $SC(NH_2)_2$ вокруг оси b с волновым вектором $q = \delta b^*$ ($\delta = 1/7 - 1/9$), что проявляется в рентгеновском эксперименте в виде сателлитных рефлексов вдоль направления $[010]$ [4].

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре $D500$ (SIEMENS) (CuK_{α} -излучение), снабженном гелиевым криостатом со стабилизацией температуры в интервале 4,2-300 К не хуже 0,1 К. Структурное состояние кристалла определялось по дифракционным сечениям окрестности узла обратной решетки (400) в направлении оси b^* .

Характерный вид распределения дифрагированной интенсивности вокруг узла (400) для заданной температуры T_0 внутри интервала несоизмерной фазы показан на рис.1а. Видно наличие структурного и сверхструктурных пиков, характеризующих модуляцию структуры вдоль направления b^* . Равновесные температурные зависимости волнового вектора и интенсивности структурных

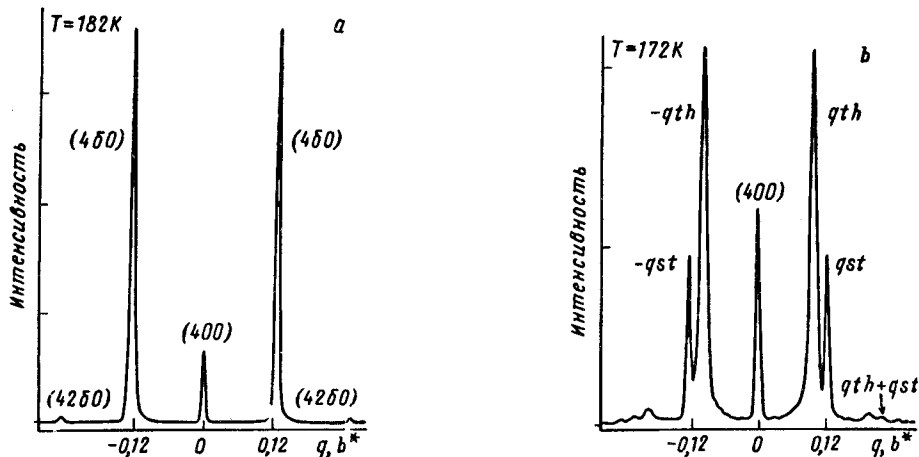


Рис.1. Дифрактограммы несоизмерно модулированного состояния тиюмофевитина при $T_0 = 182\text{ K}$ (а) и при $T = 172\text{ K}$ после термостабилизации в точке T_0 (182 K) (б)

и сверхструктурных рефлексов исследуемого кристалла, измеренные на основе полученных спектров, совпали с литературными данными [5]. В процессе последующей выдержки образца при постоянной температуре T_0 (равной в данном случае 182 K) в течение суток изменений в положении и форме рефлексов не происходило, что указывает на отсутствие заметных изменений структуры кристалла. Однако изменение температуры образца от T_0 внутри интервала существования несоизмерной фазы приводило к сильному изменению дифракционного изображения, выражавшемуся в расщеплении спутных рефлексов первого порядка на два пика, см. рис.1б. Последнее указывает на образование в кристалле двух сосуществующих волн модуляций вдоль [010].

Трансформация дифракционных спектров с изменением температуры кристалла после термостабилизации в T_0 показана на рис.2. На основе разложения таких спектров на составляющие было установлено, что в каждой температурной точке несоизмерной фазы, за исключением температуры термостабилизации, в образце сосуществуют волна модуляции с неизменным волновым вектором q_{st} (стабилизационная волна), соответствующим равновесному значению в точке термостабилизации в исходном кристалле, и волна модуляции, волновой вектор q_{th} которой меняется с температурой (равновесная волна). На рис.2 это отображается в том, что стабилизационные спутные рефлексы не изменяют своего положения при изменении температуры, в то время как равновесные сверхструктурные рефлексы с понижением температуры сдвигаются к структурному рефлексу как и в образце без предварительной термостабилизации.

Вне температурного интервала модулированной структуры ($T_c < T < T_i$), который независимо регистрировался по характерным изменениям параметров решетки, равновесные спутные рефлексы исчезают, в то время как стабилизационные пики сохраняются и вне этой области, см. рис.3¹⁾. Интенсивность их резко уменьшена, однако полуширина совпадает с полушириной в обла-

¹⁾ Значительное различие в интенсивностях брегговского пика отображает структурное различие парафазы ($T = 205\text{ K}$) и сегнетофазы ($T = 165\text{ K}$)

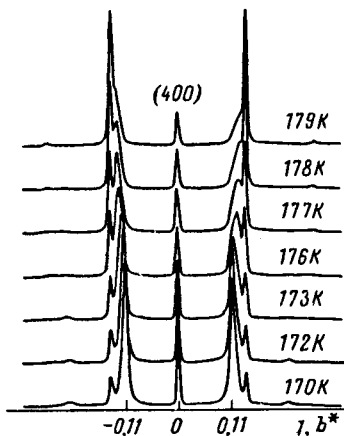


Рис.2

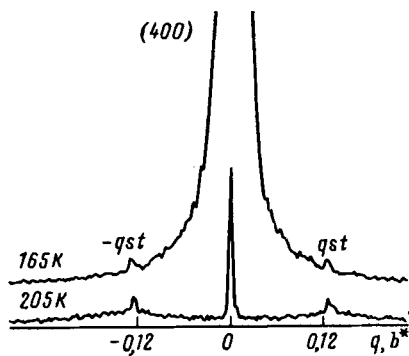


Рис.3

Рис.2. Температурная динамика дифракционных спектров после термостабилизации при $T_0 = 182\text{ K}$

Рис.3. Характерные дифрактограммы тиомочевины вне области несоразмерной фазы (162 K – сегнетофаза; 205 K – парафаза) после термостабилизации

сти несоразмерности, что указывает на большую ($> 1000\text{ \AA}$) пространственную протяженность стабилизационных модуляций в кристалле.

Сателлитные пики вне области несоразмерной фазы характеризуют модулированно-деформированное состояние кристалла с упорядоченными дефектами. Действительно, допуская образование волн плотности дефектов внутри несоразмерной фазы, мы должны допустить их сохранение какое-то время (определяемое диффузионной подвижностью) и вне области несоразмерности. В то же время рассеяние рентгеновских лучей на дефектах само по себе отдельных пиков не дает, если это не приводит к образованию новых фаз. Следовательно, сохранение стабилизационных сателлитных пиков обусловлено дифракцией на основной решетке кристалла, которая периодически искажена. Естественно предположить, что такими искажениями являются периодические деформации решетки, вызванные неравновесными для этих температур периодическим распределением дефектов в ВПД. Малая интенсивность стабилизационных пиков указывает на малую амплитуду этих деформаций. Таким образом, стабилизационные пики отображают волновое распределение дефектов и являются дифракционным свидетельством существования ВПД.

Во всей области своего существования стабилизационные пики имеют метастабильный характер. В области несоразмерной модулированной фазы их интенсивность при последующих выдержках кристалла вне T_0 перекачивается в равновесные сателлитные рефлексы, а вне области модуляций – в основной пик.

Анализ дифракционных картин позволяет сделать определенные заключения о структурном состоянии кристалла при сосуществовании нескольких модуляций в одном кристаллографическом направлении. При этом возможны две ситуации: или кристалл имеет доменоподобное строение, при котором в соседних доменах осуществляются разные волны модуляции, или осуществляется суперпозиция сосуществующих волн модуляций во всем объеме образца. Во втором случае на дифракционных картинах должны появиться дополнительные

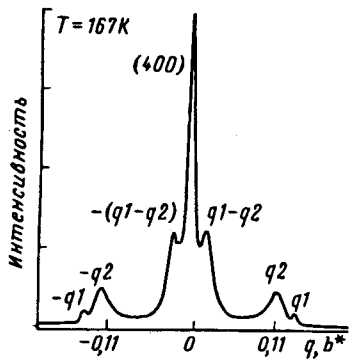


Рис.4. Дифрактограмма суперпозиционного модулированного состояния после индуцирования двух волн плотности дефектов

сателлитные рефлексы, характеризуемые суммарными ($q_{st} + q_{th}$) и разностными ($q_{st} - q_{th}$) волновыми векторами, что и регистрируется в эксперименте (рис.1b, рис.4). На рис.1b наряду с сателлитными рефлексами первого порядка зафиксированы рефлексы второго порядка, между которыми видны пики, соответствующие суммарному волновому вектору $q = (q_{st} + q_{th})$. Таким образом, полученные результаты однозначно указывают на обнаружение нового состояния несоизмеримых модулированных структур, характеризуемого суперпозицией нескольких волн модуляций в одном кристаллографическом направлении.

Отметим, что температурными отжигами в разных температурных точках внутри несоизмеримой фазы можно индуцировать в кристалле сложные модуляции, состоящие из нескольких стабилизационных волн. Суммарная модуляция структуры и в этом случае осуществляется через суперпозицию таких волн. В качестве примера на рис.4 показана дифрактограмма, на которой зафиксирована суперпозиция двух стабилизационных волн. Видно, что наряду со стабилизационными рефлексами, соответствующими волновым векторам q_1 и q_2 , вблизи структурного рефлекса образовались дополнительные пики, характеризующиеся разностным волновым вектором $q = (q_1 - q_2)$.

В заключение обратим внимание на то, что одновременное сосуществование нескольких волн модуляций во всем интервале несоизмеримости отличается от образования плато на температурном ходе волнового вектора, предполагаемого ранее и положенного в объяснение эффектов памяти в таких системах [4]. Эффект памяти согласно приведенным структурным данным отображает совпадение периодов сосуществующих модуляций структуры в окрестности температуры термостабилизации.

Авторы выражают благодарность В.К.Магатаеву за предоставленные для исследований кристаллы.

1. J.P.Jamet and P.J.Lederer, Phys. Lett. 44, L257 (1983).
2. H.-G.Unruh, J. Phys. C.16, 3245 (1983).
3. C.L.Folcia, M.J.Tello, J.M.Perez-Mato, and J.A.Zubillaga, Sol. St. Comm. 60, 581 (1986).
4. J.P.Jamet, Phase Transition 11, 335 (1988)
5. Y.Shiozaki, Ferroelectrics 2, 245 (1971).