

ДИСЛОКАЦИОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЫ И "ПЛАВАЮЩАЯ" ФАЗА В КРИСТАЛЛЕ NH_4HSeO_4

И.П.Александрова, Ю.Н.Москвич, О.В.Розанов,
А.Ф.Садреев, А.А.Суховский

По спектрам ЯМР ^{77}Se в NH_4HSeO_4 впервые наблюдалась нестабильность во времени несоразмерной фазы. Наблюдаемая неустойчивость вероятно обусловлена процессом дислокационного плавления данной фазы. Критическая температура этого процесса $T_{\text{кр}} = -2^\circ\text{C}$ интерпретируется как фазовый переход в "плавающую" фазу.

В кристалле NH_4HSeO_4 недавно была обнаружена несоразмерная (*IC*) фаза с модуляцией заселенности протонами двухминимумных потенциалов водородных связей ¹. Здесь мы впервые сообщаем об обнаружении между несоразмерной и параэлектрической фазами, новой фазы, вероятно соответствующей так называемой "плавающей" (floating) фазе. Кроме того, мы приводим интерпретацию нестабильности *IC*-фазы, обнаруженной в кристалле NH_4HSeO_4 ². В экспериментах был использован метод ЯМР высокого разрешения редких ядер ^{77}Se .

При охлаждении свободного (с незакрепленными концами) кристалла NH_4HSeO_4 от комнатной температуры со скоростью 0,2 град/мин наблюдается известная последовательность фазовых переходов: параэлектрическая (P) $T_i = -13^\circ\text{C} \Rightarrow$ несоразмерная (*IC*) $T_{c_1} = -24^\circ\text{C} \Rightarrow$ сегнетоэлектрическая (F) $T_{c_2} = -175^\circ\text{C} \Rightarrow$ низкотемпературная фазы ^{1, 3}. Однако, если в несоразмерной фазе кристалл выдерживается при постоянной температуре около 30 часов, спектр ЯМР начинает изменяться (рис. 1). Континуум частот, характерный для модулированных структур (заштрихован) распадается на отдельные линии, интенсивность которых постепенно уменьшается. Одновременно в спектре появляются новые линии интенсивность которых растет. Примерно через 2 часа временные изменения в спектре прекращаются. Анализ ориентационных зависимостей показал, что установившийся спектр состоит из линий ранее неизвестной кристаллографической модификации (обозначенной как фаза VI) и остаточного слабого спектра *IC*-фазы. Если после выдержки сразу охладить кристалл до температур соответствующих глубокой *F*-фазе или нагреть его до комнатной температуры, спектр двухфазной системы сохраняется во всей этой области, не претерпевая каких-либо изменений. При комнатной температуре спектр *P*-фазы постепенно восстанавливается. Но при повторении температурного цикла обнаруживаются эффекты "памяти": изменения в спектре *IC*-фазы развиваются уже после трехчасовой выдержки кристалла при постоянной температуре. В дальнейших циклах охлаждение – нагрев переход в *IC*-фазу уже не фиксируется, так как "распад" спектра начинается выше T_i . При этом интенсивность спектра VI модификации от цикла к циклу возрастает, а восстановление спектра *P*-фазы при комнат-

ной температуре происходит все медленнее (рис. 2). Важно отметить, что появление VI-фазы сопровождается помутнением образца. Приложение к образцу одноосного давления ~ 10 кт/см² вдоль оси *a* резко стимулирует описанный выше "распад" спектра сокращая время жизни IC-фазы до 3 часов в первом температурном цикле. Более низкие давления дают тот же результат.

Были проведены также эксперименты, в которых кристалл не бывший ранее в измерениях выдерживался при постоянной температуре выше точки перехода в IC-фазу. Неожиданным оказалось то, что временные изменения в спектре, соответствующие образованию VI-фазы и помутнение кристалла происходило и в этом случае. Эффект наблюдался только ниже некоторой пороговой температуры $T_f \approx -2^\circ\text{C}$. Температура T_f менялась в пределах нескольких градусов от образца к образцу. Измерения проводились под одноосным давлением, чтобы уменьшить время ожидания "распада" спектра и точнее определить T_f .

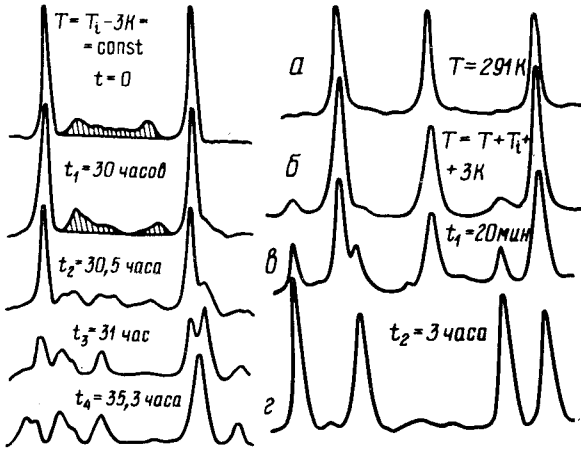


Рис. 1

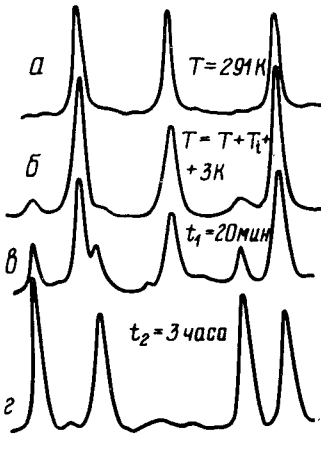


Рис. 2

Рис. 1. Изменения во времени спектра ⁷⁷Se в несоизмеримой фазе кристалла NH₄HSeO₄: *t* = 0 соответствует спектр, полученный сразу после достижения температуры $T = T_i - 3\text{K}$

Рис. 2. Спектры ЯМР ⁷⁷Se в кристалле прошедшем повторные температурные циклы: охлаждение ниже $T_i \leftrightarrow$ нагрев до комнатной температуры. К кристаллу приложена ускоряющая кинетику нагрузка, $p = 10$ кг/см²: *a* — восстановленный после выдержки при комнатной температуре спектр параэлектрической фазы; *б, в, г* — кинетика в спектре началась выше T_i . Хорошо виден рост линий фазы IV во временной шкале

В заключение добавим, что помутнение свободного образца возникает регионально, а в напряженном образце распространяется от плоскости приложения нагрузки.

Таким образом, термодинамическое состояние кристалла NH₄HSeO₄ оказывается нестабильным в области температур между сегнетоэлектрической фазой и T_f . Одним из наиболее простых объяснений неравновесных процессов в IC-фазе мог бы быть механизм диффузии примесей под действием локальных напряжений, вызванных волной модуляции⁴. Однако с этих позиций невозможно объяснить существование кинетических процессов выше T_i и явление помутнения кристалла. Это явление указывает на то, что процессы диффузии скоррелированы на пространственных масштабах порядка длины волны видимого света. Мы предполагаем, что спусковым механизмом неустойчивости являются процессы неконсервативного переползания дислокаций через сеть точечных дефектов под воздействием одноосного давления или за счет ростовых напряжений. Подтверждением этого механизма является то, что образцы, полученные в разных кристаллизациях несколько отличаются временем жизни IC-фазы и временем восстановления параэлектрической фазы.

В отличие от однородно упорядоченных кристаллов, в которых вклад дислокаций в термодинамику незначителен⁵, в кристаллах с пространственно-неоднородным параметром порядка, роль дислокаций или стенок может стать существенной⁶. Такая возможность была показана на примере модели ANNNI^{6,7}

$$\mathcal{H} = - \sum_{\mathbf{x}, \delta_1} I_1 (\vec{\delta}_1) \sigma_{\mathbf{x}} \sigma_{\mathbf{x} + \vec{\delta}_1} + \sum_{\mathbf{x}, \delta_2} I_2 (\vec{\delta}_2) \sigma_{\mathbf{x}} \sigma_{\mathbf{x} + \vec{\delta}_2}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\mathbf{x}} = \pm 1$, первый член описывает связи между ближайшими соседями, а второй — связи между соседями следующими за ближайшими.

Первоначально эта модель с конкурирующими взаимодействиями служила для описания несоразмерных структур. Затем Виллайн и Бак ⁶ показали, что для двумерного случая при условии $I_1 \approx 2I_2$, т. е. связи в разных координационных сферах близки друг к другу, выше IC -фазы существует так называемая "floating" ("плавающая") фаза. В этой фазе дальний порядок разрушен макроскопической плотностью дислокаций и стенок. Мы предполагаем, что ниже T_f существует именно такая фаза. Фаза VI нами интерпретируется как модификация вырастающая из дислокационного расплава. Отметим, что предложенный механизм мы рассматриваем как рабочую гипотезу, позволяющую связать между собой, описать ряд экспериментальных фактов.

Литература

1. Aleksandrova I.P., Rozanov O.V., Sukhovskiy A.A., Moskvich Yu.N. Phys. Lett., 1983, 95 A, 339.
2. Aleksandrova I.P., Moskvich Yu. N., Rozanov O.V., Sukhovskiy A.A. Ferroelectrics Lett., 1984, 1, 131.
3. Czaplak Z., Lis T., Sobczyk L. Phys. Stat. Sol., 1979, 51, 609.
4. Samet J.P., Lederer P. J. Physique Lettres, 1983, 44, L-257.
5. Ж.Фридель. Дислокации. М.: Мир, 1967. гл. 3.
6. Villain J.V., Bak P. J. Physique, 1981, 42, 657.
7. Rujan P., Selke W., Uimin G.V. Z. Phys., 1983, B53, 221.

Институт физики им. Л.В.Киренского
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
30 мая 1984г.
После переработки
13 июля 1984г.