

## ПЕРЕХОДНАЯ СТРУКТУРА В КРИСТАЛЛАХ ДИДЕЙТЕРОФOSФАТА КАЛИЯ (DKDP) В МОМЕНТ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

*О.П.Алешко-Ожевский*

Методом рентгеновской топографии с применением синхротронного излучения для кристаллов DKDP наблюдалась слоистая переходная структура в момент сегнетоэлектрического фазового перехода. Слои параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз с периодом 120 – 500 мкм возникали в направлении перпендикулярном тетрагональной оси. Возникновение структуры автор объясняет одновременным действием анизотропии спонтанного удлинения кристалла и эффекта уменьшения температуры фазового перехода при повышении давления.

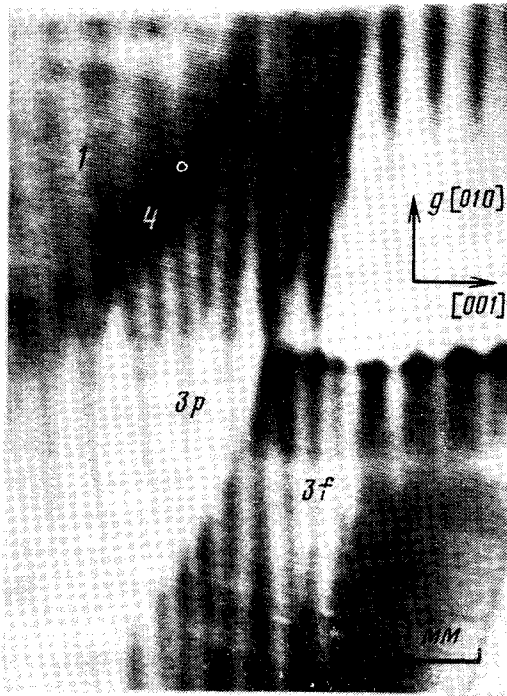
В последние годы не ослабевают интерес к изучению фазового перехода в кристаллах группы KDP. С помощью новых дифракционных методик<sup>1-7</sup> все с большей точностью исследуются скачки спонтанной поляризации, элементы доменной структуры, температурный гистерезис, параметры перехода, критические значения давления и поля и др. Однако нет никаких данных о структуре кристалла при температуре скачка перехода, остается непонятным механизм этого явления. Данная работа является попыткой прояснить эти вопросы. Наблюдение сегнетоэлектрического фазового перехода проводилось методом рентгеновской дифракционной топографии при использовании синхротронного излучения. Источником излучения служил накопитель электронов ВЭПП-3 (Новосибирск). Методика недавно описана в работе. Использовалась телевизионная техника с рентгеновским видеоконсом непрерывного действия. Наличие хорошей коллимации первичного пучка (угол сходимости  $\sim 0,5$  угл.сек), непрерывного спектра, высокой светосилы и использование пространственно чувствительных детекторов – все это предоставляло новые возможности для исследования механизма фазового перехода путем наблюдения динамики реальной структуры кристалла. Такие современные методы, как  $\gamma$ -дифрактометрия<sup>2</sup>, время-пролетная и двухкристалльная нейтронные дифрактометрии<sup>3,7</sup>, обычная рентгеновская дифрактометрия<sup>1,5</sup> существенно уступают использованной нами методике в светосиле. Кроме того, применение обычных детекторов, усредняющих в пространстве регистрируемое излучение, затрудняет обнаружение пространственных неоднородностей.

Исследовались образцы X-срезов кристаллов KDP и DKDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ). Температуры сегнетоэлектрического перехода равны, соответственно, 123 и 212 К. Размер образцов около  $10 \times 5 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>. Расстояние от образца до окна рентгеновского видеоконса достигало 300 мм.

При переходе из высокотемпературной параэлектрической фазы в низкотемпературную сегнетоэлектрическую тетрагональная элементарная ячейка получает ромбическое искажение кристалл спонтанно поляризуется в направлении тетрагональной оси (ось  $z$ ) и возникает одна или две системы доменов<sup>1</sup>. Наличие угла разориентации между противоположно заряженными ячейками приводит к двойникованию и к появлению на картине дифракции (топограмме) двух или трех изображений кристалла в сегнетофазе<sup>6</sup>. Для высокосовершенных кристаллов, как правило, наблюдается два изображения, которые обусловлены двумя системами противоположно заряженных доменов. Напряжения на границах доменов и доменные комплексы видны на топограммах X-срезов как полосы, параллельные оси  $z$ , пронизывающие всю толщину кристалла<sup>6</sup>.

Во время перехода в кристаллах DKDP мы наблюдали необычную картину. Изображения кристалла в сегнетоэлектрической фазе внезапно прорезались узкими белыми полосами, перпендикулярными оси  $z$  (рисунок,  $f$ ). Одновременно с этим на месте, соответствующем изображению кристалла в парафазе, появлялась та же картина, но контраст полос был обратный (рисунок,  $p$ ). Период полос составлял 500 – 120 мкм. Он уменьшался с ухудшением совершенства кристалла после ряда циклов фазового перехода и воздействия на кристалл

внешних электрических полей. При переходе из парафазы в сегнетофазу механизм перехода повторялся, но в этом случае "выпадающие" из среднего изображения области появлялись одновременно в виде периодических черных полос в двух изображениях, обусловленных двойникованием кристалла. После появления на изображении некоторого количества полос (иногда они покрывают все изображение) со стороны их распространения появлялся основной фронт фазового перехода (рисунок, 4), который, продвигаясь по кристаллу, "стирал" описанную периодическую структуру, оставляя за собой обычное изображение кристалла в сегнетофазе или парафазе.



Момент фазового перехода в X-срезе кристалла DKDP: 1 – часть кристалла, находящаяся в парафазе, 2 – часть кристалла, перешедшего в сегнетофазу (второе изображение находится вне окна видикона), 3 – область переходной структуры, содержащая чередующиеся слои параэлектрической (*p*) и сегнетоэлектрической (*f*) фаз, 4 – основной фронт фазового перехода. Рефлекс (200). Стрелками показано расположение кристаллографических осей и вектора дифракции *g*

Обнаруженная структура с периодичностью вдоль оси *z* в кристаллах DKDP существует только в период фазового перехода и исчезает тогда, когда кристалл переходит в параэлектрическое или сегнетоэлектрическое состояние. Анализ контраста в изображениях и исследование перехода с использованием рефлексов, в которых вектор дифракции располагался под углом к полосам структуры, позволили сделать предположение о модели. Переходная структура состоит из чередующихся слоев парафазы и сегнетофазы, причем в последней существуют домены обоих знаков. Механизм возникновения такой периодической структуры можно объяснить, воспользовавшись эффектом понижения температуры фазового перехода при повышении давления в кристалле и анизотропией спонтанного удлинения<sup>4</sup>. Локальное изменение давления (напряжения) происходит вблизи того места кристалла, где произошел фазовый переход. Максимальное значение спонтанного относительного удлинения вдоль тетрагональной оси обуславливает распространение слоя новой фазы перпендикулярно ей. Для рассмотрения механизма перехода предположим, что кристалл находится, например, в парафазе при температуре приближающейся к левому краю петли температурного гистерезиса. Если в каком-то месте произошел скачок в сегнетофазу, то возникает сегнетоэлектрический слой перпендикулярный оси *z*, а рядом – слой (зона) с повышенным давлением в котором переход задержится. Поскольку температурное поле в данном случае действующее по сравнению с полем напряжений, то незначительное понижение температуры кристалла приведет к появлению структуры из чередующихся слоев параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз. В случае, если кристалл однороден с точки зрения совершен-

тва и плоско параллелен, то должна наблюдаться структура с постоянным периодом. Подобные рассуждения относительно механизма перехода справедливы и для перехода из сегнетофазы в парафазу.

Исследование двух образцов  $X$ -среза кристаллов KDP не выявило наличия переходной структуры. В этом случа фронт фазового перехода уничтожил изображение кристалла в одной фазе, образуя другое без зоны промежуточной слоистой структуры. Возможно, что разрешение нашей телевизионной системы (20 — 40 мкм) не являлось достаточным в этом случае, и полосчатость маскировалась контрастом видимого фронта фазового перехода. Покосность и скачок параметра перехода<sup>7</sup>, и значение спонтанного относительного удлинения вдоль оси  $z$  (при атмосферном давлении, соответственно,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  для DKDP и KDP<sup>4</sup>) для кристаллов DKDP много выше, то и наблюдаемый эффект должен быть значительней.

Возникновение макроскопической фазовой структуры вблизи точки перехода ранее регистрировалось оптическими методами в кристаллах KDA<sup>8</sup> и в кристаллах кварца при  $\beta - \alpha$ -переходе<sup>9</sup>. При этом наблюдалась ячеистая структура с элементами вытянутыми вдоль оптической оси кристалла, что дает некоторое основание рассматривать их как зародыши доменов. В нашем случае, однако, чередующиеся слои двух фаз располагались перпендикулярно направлению доменных границ.

Автор приносит глубокую благодарность за помощь в обсуждении результатов А.Н.Зисману, Н.Р.Иванову и В.В.Гладкому.

#### Литература

1. Акназаров С.Х., Шабельников Л.Г., Шехтман В.Ш. ФТТ, 1975, 17, 30.
2. Pastie P., Bormarel J. J. Phys. C: Solid State Phys., 1979, 12, 1785.
3. Балагуров А.М., Датт И.Д., Савенко Б.Н., Шувалов Л.А. ФТТ, 1980, 22, 2735.
4. Зисман А.Н., Качинский В.Н., Стишов С.М. Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 172.
5. Зисман А.Н. Письма в ЖЭТФ, 1981, 34, 354.
6. Алешко-Ожевский О.П. Кристаллография, 1982, 27, вып.4.
7. Zeyen C., Meister H. Ferroelectrics, 1976, 14, 731.
8. Кириков В.А., Гладкий В.В., Магатаев В.К. Кристаллография, 1976, 21, 1212.
9. Шустин О.А., Черневич Т.Г., Иванов С.А., Яковлев И.А. Письма в ЖЭТФ, 1978, 27, 349.