

АКУСТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ K_2ZnCl_4

А. Н. Насыров, З. Тальчински,¹ А. Д. Караев,
Б. А. Агишев, Х. Шодиев

УДК 537.226.4

© 1993

Измерены скорости распространения продольных и сдвиговых упругих волн в монокристаллах K_2ZnCl_4 в интервале температур 100—300 К, включаящем в себя низкотемпературный фазовый переход при $T_0 = 145$ К. Показано, что при температуре T_0 кристалл K_2ZnCl_4 испытывает переход из сегнетоэлектрической в сегнетоэластическую фазу.

Кристалл K_2ZnCl_4 является представителем нового класса сегнетоэлектрических кристаллов со структурой β - K_2SO_4 . К этому классу сегнетоэлектриков относятся K_2SeO_4 , Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 , $(NH_4)_2ZnCl_4$ и другие соединения типа A_2BX_4 . Характерной особенностью кристаллов с общей формулой A_2BX_4 является последовательность структурных фазовых переходов (ФП) из исходной параэлектрической (N -фаза) в несоразмерную (I -фаза) при температуре T_i и затем в полярную сегнетоэлектрическую (F -фаза) фазу при T_c , причем симметрия указанного семейства кристаллов меняется от D_{2h}^{16} ($Pnam$) в исходной N -фазе до C_{2v}^9 ($Pna2_1$) в F -фазе. Заметим, что период кристаллической решетки в F -фазе всегда кратен периоду решетки N -фазы, но период решетки I -фазы не кратен периоду исходной фазы и меняется с температурой. В этой фазе кристаллическая решетка модулируется вдоль оси a волновым вектором $q = 1/3 \times (1 - \delta)a_0^*$, где a_0^* — период обратной решетки исходной фазы; δ — параметр несоразмерности, который меняется с температурой (так, например, для кристаллов K_2SeO_4 δ меняется от 0.07 при T_i до 0.02 вблизи T_c [1] и при I — F переходе скачком становится равным нулю).

Помимо этих тщательно исследованных ФП новый низкотемпературный ФП был обнаружен при изучении рамановского рассеяния в кристаллах Rb_2ZnCl_4 при температуре $T_0 = 74.6$ К [2]. Подобный переход обнаружен также в кристаллах K_2ZnCl_4 при температуре $T_0 = 145$ К [3].

Низкотемпературный ФП при T_0 в кристаллах K_2ZnCl_4 изучался многими методами [3–12]. Первые исследования показали, что ФП при T_0 имеет неэлектрическую природу. В частности, при этой температуре не наблюдается заметной аномалии диэлектрических свойств кристаллов K_2ZnCl_4 [3]. В дальнейшем было установлено, что ФП при T_0 носит сегнетоэластический характер. Так, например, в работах [5, 8] было показано, что при температуре T_0 сдвиговые компоненты упругих модулей обнаруживают сильную аномалию. Следует заметить, что в этих работах исследования проводились методом крутильного маятника [5] и обычным резонансным методом [8] и в температурной зависимости

¹ Институт физики университета им. А. Мицкевича. Познань, Польшая республика.

сдвиговых модулей упругости давали вклад комбинации упругих жесткостей c_{55} , c_{66} ; c_{44} , c_{66} ; c_{44} , c_{55} . Однако из анализа полученных результатов авторы [5, 8] пришли к выводу, что аномалия упругих свойств кристаллов K_2ZnCl_4 при $T_0 = 145$ К в основном связана со смягчением компоненты c_{55} тензора упругих жесткостей. Поэтому представлялось интересным уточнить предположение авторов о смягчении компоненты c_{55} другим независимым методом, в частности ультразвуковым методом, при котором упругие модули в температурные аномалии дают вклад в чистом виде.

В связи с этим в данной работе проводились измерения скоростей продольных и поперечных УЗВ в кристаллах K_2ZnCl_4 в интервале температур 100—300 К, включающем в себя температуру T_0 .

1. Методика измерений и экспериментальные результаты

Измерения скоростей продольных и поперечных УЗВ проводились в основном методом импульсной интерференции [13] на частоте 30 МГц с относительной точностью 10^{-4} . Некоторые измерения проводились также методом наложения импульсов [14] на частоте 10 МГц.

Измерения проводились на монокристаллических образцах, выращенных по методике, описанной в [15]. Образцы для исследования вырезались в виде параллелепипедов размерами $8 \times 8 \times 10$ мм, причем грани параллелепипеда были ориентированы вдоль основных кристаллографических направлений. Выбранная форма и ориентация образцов позволяли проводить все ультразвуковые измерения на одном и том же образце. Поверхность образцов полировалась с оптической точностью. Непараллельность граней не превышала 1 мкм.

Возбуждение продольных и поперечных УЗВ в образцах осуществлялось приклеенными к поверхности образцов пьезопластинами из ниобата лития соответствующих срезов. Пластины возбуждались на основной гармонике. В качестве акустической склейки использовалось масло ГКЖ. Все измерения проводились в интервале температур 100—300 К. Скорость изменения температуры не превышала 1 К/мин вдали и 0.1 К/мин вблизи температуры ФП.

Результаты измерений температурных зависимостей скоростей продольных и поперечных УЗВ представлены на рис. 1—3. Для скоростей приняты следующие обозначения: $v_1 = v_{11}$ — скорость продольной УЗВ, распространяющейся вдоль оси [100] ($q \parallel [100]$, $u \parallel [100]$); $v_5 = v_{31}$ — скорость поперечной волны, распространяющейся вдоль оси [001] с поляризацией вдоль оси [100] ($q \parallel [001]$, $u \parallel [100]$).

Из этих рисунков видно, что при температуре $T_0 = 145$ К скорости всех типов УЗВ претерпевают аномалии, причем характер аномалии зависит от типа и направления распространения УЗВ. Изменение скоростей продольных УЗВ, распространяющихся вдоль направления [010] при T_0 , составляет 0.3%, а вдоль [001] — менее 0.1%. Поперечная волна, распространяющаяся вдоль [001] с поляризацией вдоль [100], претерпевает сильную аномалию: скорость этой волны при T_0 меняется на 8—10%. В то же время скорости поперечных УЗВ v_4 и v_6 почти не меняются: при T_0 наблюдается слабое изменение наклона кривой температурной зависимости скоростей этих волн. Заметим, что аномальное уменьшение скорости v_5 начинается задолго до ФП на 17 К выше T_0 .

Из рис. 2 видно, что аномалия скорости УЗВ v_6 наблюдается и при $T = 210$ К. Эта аномалия незначительна и проявляет себя в виде небольшого изменения наклона температурной зависимости скорости этой УЗВ.

2. Обсуждение результатов

Как отмечалось в предыдущем разделе, наиболее сильная аномалия при температуре T_0 наблюдается для поперечных волн со скоростью v_5 . Скорость этой волны при T_0 меняется на 8—10%. Наблюдаемая аномалия связана со

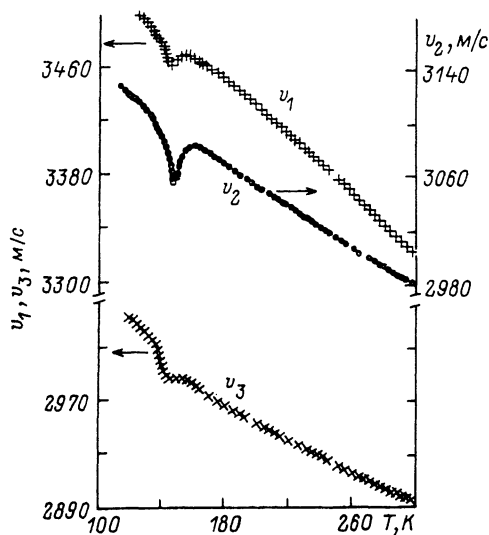


Рис. 1. Температурная зависимость скоростей продольных УЗВ в кристалле K_2ZnCl_4 .

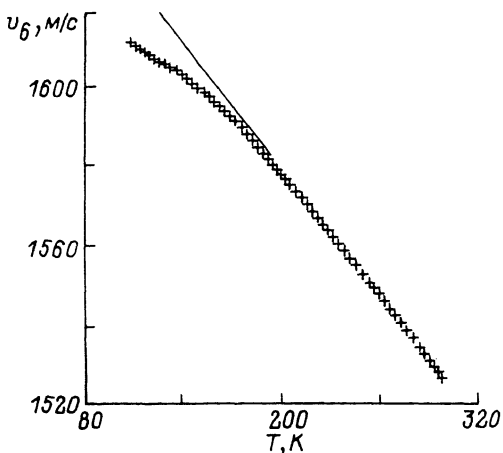


Рис. 2. Температурная зависимость скорости поперечной УЗВ v_6 в кристалле K_2ZnCl_4 .

структурным ФП при температуре T_0 [5, 8]. Действительно, резкое уменьшение скорости поперечной УЗВ v_5 при T_0 обусловлено уменьшением компоненты c_{55} тензора упругих жесткостей. Изменение c_{55} в свою очередь связано с возникновением спонтанной деформации u_5 . Спонтанная деформация должна приводить к изменению структуры и в соответствии с этим — симметрии кристалла. Согласно современным теоретическим представлениям [16, 17], спонтанная деформация типа u_5 должна приводить к снижению симметрии кристалла от ромбической с точечной группой $mm2$ до моноклинной с точечной группой m .

Такое изменение симметрии кристалла наблюдалось в Rb_2ZnCl_4 при $T_0 = 74.6$ К и интерпретировано Дворжаком и Киндом [18]. Ими было показано, что в кристаллах Rb_2ZnCl_4 при T_0 происходит ФП из сегнетоэлектрической в сегнетоэластическую фазу с изменением симметрии кристалла от $Pnam$ ($mm2$) до $Alal$ (m).

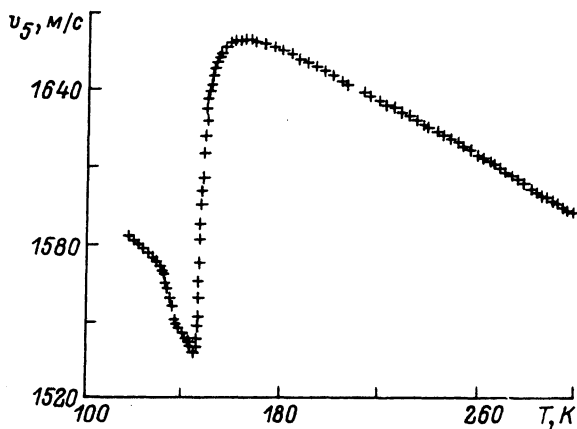


Рис. 3. Температурная зависимость скорости поперечной УЗВ v_5 в кристалле K_2ZnCl_4 .

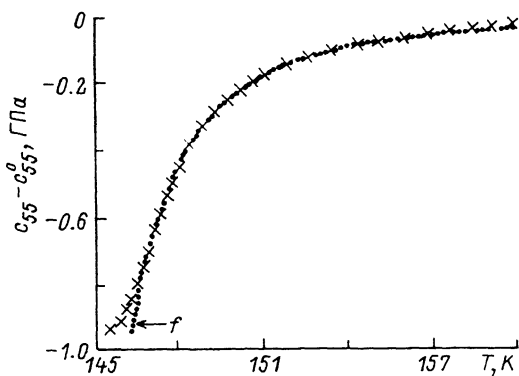


Рис. 4. Температурная зависимость изменения упругого модуля Δc_{55} .

Крестики — экспериментальные данные, точки — расчет по формуле $f = -4.5 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T - 142}{142} \right)^{-2.1}$.

ной группой m , одинаковой для этих кристаллов. Однако, согласно [19], пространственные группы K_2ZnCl_4 и Rb_2ZnCl_4 ниже T_0 не совпадают.

В результате указанного ФП в кристалле K_2ZnCl_4 должны образоваться домены. Под действием сдвиговой деформации междоменные стенки передвигаются, что должно сопровождаться резким увеличением затухания поперечной упругой волны с деформацией u_5 . Экспериментально это и наблюдается. Ниже T_0 затухание поперечной упругой волны со скоростью v_5 резко растет и измерение скорости этой волны ниже T_0 становится затруднительным. В связи с этим отметим, что к температурной зависимости скорости УЗВ v_5 ниже T_0 надо относиться с осторожностью.

С учетом плотности кристалла $\rho = 2290 \text{ кг/м}^3$ [20] по измеренным значениям скоростей поперечных и продольных УЗВ были рассчитаны значения всех диагональных компонент тензора упругих модулей кристалла K_2ZnCl_4 . Получены следующие значения упругих модулей при $T = 300 \text{ К}$ (в ГПа): $c_{11} = 25.24$, $c_{22} = 20.36$, $c_{33} = 19.2$, $c_{44} = 4.00$, $c_{55} = 5.80$, $c_{66} = 5.35$. Эти значения находятся в согласии с результатами работы [21], полученными из измерения бриллюэновского рассеяния света.

Представляется интересным сравнить экспериментальные результаты по изменению упругого модуля с температурой в области ФП с теоретическими предпосылками. При билинейной связи между параметром порядка и деформацией изменения соответствующей константы упругости подчиняются общему закону [22, 23]

$$c - c_0 = a \left(\frac{T - T_0^*}{T_0} \right)^{-\gamma}, \quad (1)$$

где T_0^* — температура Кюри—Вейсса.

На рис. 4 крестиками показана зависимость Δc_{55} от температуры, полученная экспериментально, а точками — теоретическая функция, рассчитанная по формуле (1). Удовлетворительное согласие с экспериментальными данными получено в области температур $147 < T < 157 \text{ К}$ для следующих значений параметров: $a = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ ГПа}$, $\gamma = 2.1 \pm 0.2$ и $T_0^* = 142 \text{ К}$. Аналогичные значения критического индекса и температуры Кюри—Вейсса получены в работе [8]. Как следует из теории среднего молекулярного поля, при билинейной связи между спонтанной деформацией с параметром порядка критический индекс равняется $\gamma = 1$. Но для этой величины согласие с экспериментом наблюдается только для узкой области температур $\sim 3 \text{ К}$ выше T_0 . Из такого сопоставления результатов эксперимента с предположением теории и факта, что при ФП скорость УЗВ v_5 не снижается

до нуля, а уменьшается лишь на 8—10%, можно заключить, что в кристаллах K_2ZnCl_4 ФП при $T_0 = 145$ К имеет несобственный характер и связь между параметром порядка и спонтанной деформацией является более сложной.

Как видно из рис. 2, кроме аномалии скорости ультразвука, связанной с ФП при $T_0 = 145$ К, наблюдается другая аномалия при $T \approx 210$ К в виде изменения наклона температурной зависимости скорости. Она проявляется в измерениях пьезоэлектрических констант и декремента затухания резонансных колебаний [24], а также сдвиговых модулей, проведенных методом крутильного маятника [5]. При этой же температуре наблюдается большой пик термолюминесценции [25]. Аномалию при 210 К можно, по-видимому, связывать с существованием точечных дефектов [24, 25].

Список литературы

- [1] Axe J. D., Iizumi Y., Shirane G. // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 22. P. 3408.
- [2] Francke E., Le Postollec M., Mathieu J. P., Poulet H. // *Solid State Commun.* 1980. V. 33. P. 155.
- [3] Флеров Л. Н., Кот Л. А. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. № 8. С. 2422—2428.
- [4] Мельникова С. В., Столовицкая И. Н., Давидова Т. Н., Анистаров А. Т. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 10. С. 2992—2999.
- [5] Шувалов Л. А., Гриднев С. А., Просолов Б. В., Санников В. Г. // *ФТТ*. 1984. Т. 26. № 1. С. 272—277.
- [6] Гриднев С. А., Просолов В. В., Санников В. Г., Шувалов Л. А. // *Изв. АН СССР. Серия физ.* 1984. Т. 48. С. 1238.
- [7] Tylczinski Z. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 81. P. 171.
- [8] Tylczinski Z. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 100. P. 57.
- [9] Milia F., Kind R., Slak J. // *Phys. Rev. B*. 1983. V. 27. P. 6662.
- [10] Quilichini M., Mathieu J. P., Le Postollec M., Toupry N. // *J. de Phys.* 1982. V. 43. P. 787.
- [11] Echegut P., Gervais F., Massa N. E. // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 30. P. 6039.
- [12] Sekine T., Takayama M., Uchinora K., Matsuura E. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1986. V. 55. P. 3903.
- [13] Williams J., Lamb J. // *J. Acoust. Soc. Amer.* 1958. V. 39. P. 308.
- [14] Papadakis E. P. // *Rev. Sci. Instr.* 1976. V. 47. P. 806.
- [15] Насыров А. Н., Тьльчински З., Караев А. Д., Гулямов Г. // *Изв. АН СССР. Серия физ.* 1990. Т. 54. С. 752.
- [16] Aizu K. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1972. V. 32. P. 1287.
- [17] Vadhawan V. K. // *Phase transitions*. 1982. V. 3. P. 3.
- [18] Dvorak V., Kind R. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1981. V. 107. P. K109.
- [19] Tylczinski Z., Savenko B. N., Sangaa D., Beskrovnyj A. I. // *Ferroelectrics*. 1990. V. 107. P. 310.
- [20] Mikhail I., Peters K. // *Acta Crystallogr. B*. 1979. V. 35. P. 1200.
- [21] Quilichini M., Dugautier C. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 80. P. 189.
- [22] Rewald W. // *Adv. Phys.* 1973. V. 22. P. 721.
- [23] Fossum J. D. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1985. V. 18. P. 5531.
- [24] Tylczinski Z. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 100. P. 69.
- [25] Deshmukh B. T., Bodadae S. V., Moharil S. V. // *Phys. State Sol. (a)*. 1986. V. 95. P. K145.

Самаркандский государственный университет
им. А. Навои

Поступило в Редакцию
10 декабря 1991 г.