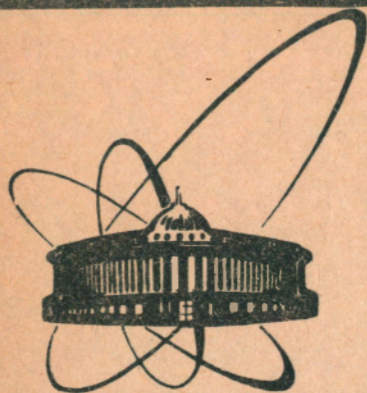


УО-95



сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна

T-931

P14-90-95

З.Тыльчински \*, А.М.Балагуров, А.И.Бескровный,  
Б.Н.Савенко, Д.Сангаа

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА  
В КРИСТАЛЛЕ  $K_2ZnCl_4$

\*Институт физики, Университет им. А.Мицкевича,  
Познань, Республика Польша

1990

## Введение

В кристаллах с общей формулой  $A_2BX_4$  наблюдается характерная последовательность фаз: 1-исходная ромбическая фаза  $R_{\text{пam}}$ , 2- несоизмеримая фаза с вектором модуляции  $\vec{k} = (1-\delta) \cdot \vec{a}^* / 3$ , 3-соизмеримая сегнетоэлектрическая фаза  $R_{\text{па}2}$ , с утроенной элементарной ячейкой вдоль оси  $a$  и спонтанной поляризацией вдоль оси  $c$ . Температуры фазовых переходов для кристалла  $K_2ZnCl_4$   $T_1 = 550$  К [1] и  $T_C = 405$  К [2,3]. Помимо этих тщательно исследованных фазовых переходов при изучении рамановского рассеяния в кристалле  $Rb_2ZnCl_4$  [4] был обнаружен новый низкотемпературный фазовый переход в сегнетоэлектрическую-сегнетоэластическую фазу. Вскоре подобный переход был обнаружен и в кристалле  $K_2ZnCl_4$ . Температура этого фазового перехода была определена на основании изучения теплового расширения [5], двулучепреломления [6], ЯКР [7], тензора сдвига [8,9] и пьезоэлектрических свойств и равна 145 К. С другой стороны, исследования с помощью рамановского рассеяния дали температуру 175 К [11,12] или 155 К [13]. Род этого фазового перехода также требует уточнения.

Кристаллические структуры и пространственные симметрии всех высокотемпературных фаз хорошо известны [14-17], достоверная же информация о симметрии низкотемпературной фазы (при  $T < T_0$ ,  $T_0 = 145$  К) до сих пор отсутствует. Из результатов ЯКР исследования [7] можно только предположить удвоение элементарной ячейки, а данные по упругим [8] и пьезоэлектрическим свойствам [10] позволяют предполагать моноклинную симметрию этой фазы с точечной группой  $m$  (плоскость симметрии перпендикулярна  $b$  оси).

Данная работа была предпринята с целью определения пространственной группы низкотемпературной фазы кристалла  $K_2ZnCl_4$  и исследования сегнетоэлектрических свойств с помощью нейтронной дифракции.

## Эксперимент

Кристаллы  $K_2ZnCl_4$  были выращены из водного раствора испарением при 300 К. Для очистки от посторонних примесей кристаллы подвергались трехкратной перекристаллизации. Прямоугольные образцы размером  $7 \times 7 \times 6 \text{ мм}^3$  для исследований были вырезаны из бездефектного монокристалла.

Измерения были проведены на нейтронном дифрактометре ДН-2 [18] на импульсном реакторе ИБР-2 Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. Применение на ДН-2 одномерного позиционно-чувствительного детектора и метода времени пролета позволяет одновременно регистрировать дифракционные данные в двумерном секторе обратного пространства. Измерения проведены при различных средних углах рассеяния ( $2\theta = 40^\circ, 90^\circ$  и  $140^\circ$ ), что позволяло оптимизировать условия по интенсивности и разрешению для разных интервалов  $d_{hkl}$  в пределах рабочего интервала длин волн от 0,8 до 12 Å. Разрешение дифрактометра по длине волны при  $\lambda = 3 \text{ Å}$  составляет около - 1%, а угловое разрешение изменяется в пределах от 0,5% до 1% в зависимости от  $2\theta$ .

Исследования проводились в температурном интервале от 80 К до 300 К как при нагреве, так и при охлаждении, на свежих кристаллах и на кристаллах после температурного отжига при 450 К в течение 5 часов. Стабильность поддержания температуры в криостате составляла 0,05 К, скорость изменения температуры не превышала 1 град/мин.

## Результаты и обсуждение

При сегнетоэлектрическом фазовом переходе с понижением симметрии от ромбической  $mm2$  до  $m$  в случае, если этот переход одновременно является сегнетоэластическим, возникает доменная структура, связанная с изменением формы элементарной ячейки [19]. На рис. 1 показано схематически, как изменяется элементарная ячейка при переходе по механизму чистого сдвига. При этом происходит расщепление узлов обратной решетки кристалла и, как следствие, расщепление дифракционного пика на компоненты, число которых определяется симметрией как пара- так и сегнетофазы [20]. Смещение

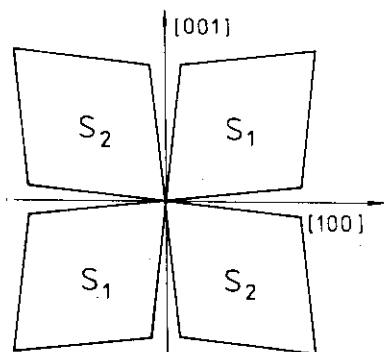


Рис. 1. Схема возникновения сегнетоэластических доменов в кристалле  $K_2ZnCl_4$  при фазовом переходе  $mm2 \rightarrow m$  по механизму чистого сдвига.

компонент по отношению к первоначальному положению исходного пика зависит от степени спонтанной деформации решетки кристалла, а интенсивность компонент зависит от суммарного объема, занятого в кристалле доменами соответствующего типа. К сожалению, слишком

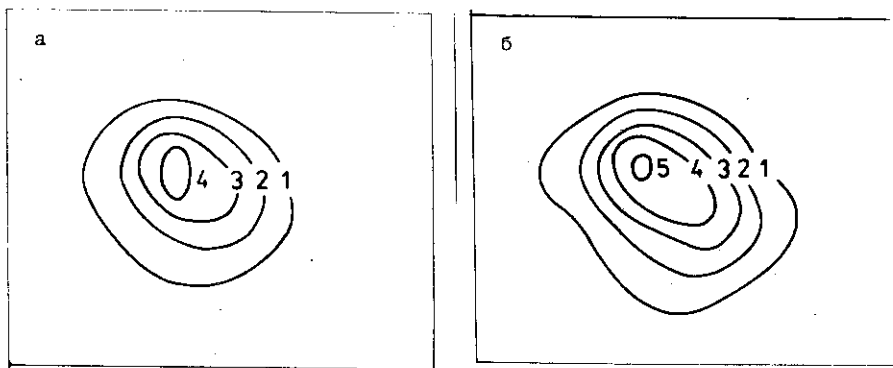


Рис. 2. Изолинии интенсивности для пика  $(12\ 0\ 0)$  кристалла  $K_2ZnCl_4$  при температурах  $T$ : а- 144 К, б- 120 К.

малая величина деформации решетки кристалла  $K_2ZnCl_4$  при этом фазовом переходе не позволила различить отдельные компоненты пиков на двумерных дифракционных спектрах. Тем не менее фазовый переход регистрируется по увеличению интенсивности пиков и деформации их формы ниже точки фазового перехода. На рис. 2 в качестве примера представлены двумерные картины распределения интенсивности в окрестности узла (12 0 0) для двух температур вблизи  $T_0$ .

Интегральные интенсивности некоторых пиков в зависимости от температуры показаны на рис. 3. Видно, что в точке фазового перехода интегральная интенсивность пиков резко увеличивается. Причиной увеличения является появление сегнетоэлектрических-сегнетоэластических доменов, что приводит к уменьшению экстинкции.

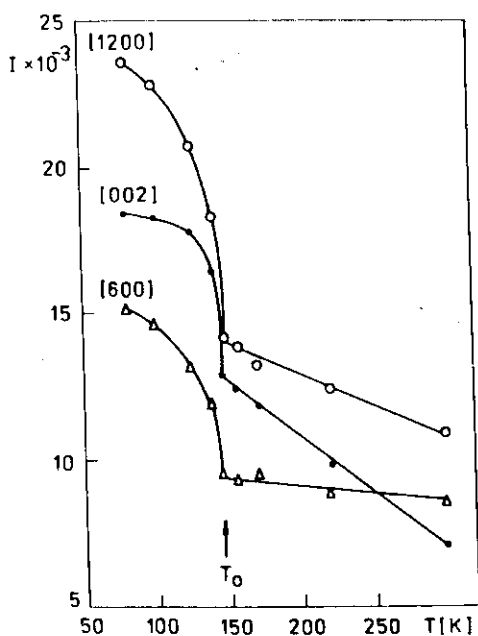


Рис. 3. Температурная зависимость интегральных интенсивностей некоторых пиков кристалла  $K_2ZnCl_4$  для сечений ( $a^*$ ,  $c^*$ ).

Таким образом, увеличение интенсивности является косвенным доказательством возникновения двух сегнетоэлектрических ориентаций со стенками, перпендикулярными плоскости (010), т.е. понижения симметрии от ромбической  $mm2$  до моноклинной  $m$ .

С уменьшением температуры размеры элементарной ячейки вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$  линейно уменьшаются (рис. 4), но при температуре фазового перехода  $T_0$  отчетливо видны аномалии в их поведении. Коэффициенты теплового расширения при 200 К равны  $\alpha_a = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  и  $\alpha_c = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  и находятся в очень хорошем согласии с данными работы [15].

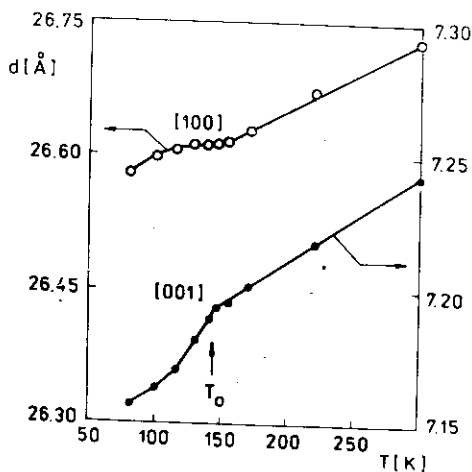


Рис. 4. Изменение параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки кристалла  $K_2ZnCl_4$  в зависимости от температуры.

На основе анализа пространственной группы  $R\bar{6}_3/mcm$ , являющейся подгруппой семейства кристаллов  $A_2BX_4$ , в работе [21] сделан вывод, что сегнетоэластическая фаза этих кристаллов может быть описана одной из следующих пространственных групп:  $Pb11$ ,  $A1a1$  или  $P1$ . В нейтронных исследованиях кристалла  $Rb_2ZnCl_4$  [22] было установлено, что симметрия низкотемпературной фазы —  $A1a1$ .

Исследуемый нами кристалл  $K_2ZnCl_4$  изоморфен кристаллу  $Rb_2ZnCl_4$ , и их симметрии в нормальной, несоизмеримой и сегнетоэлектрических фазах одинаковы [14-17]. Меньший ионный радиус щелочного иона приводит только к повышению температуры всех фазовых переходов. Можно, таким образом, ожидать, что у кристалла

$K_2ZnCl_4$  в сегнетоэластической фазе должны появиться, так же как у  $Rb_2ZnCl_4$ , дополнительные рефлексы, запрещенные в пространственной группе  $Pna2_1$ , в направлениях: (001) с  $l=2n+1$ , (0k0) с  $k=2n+1$  и (h01) с  $h=2n+1$ .

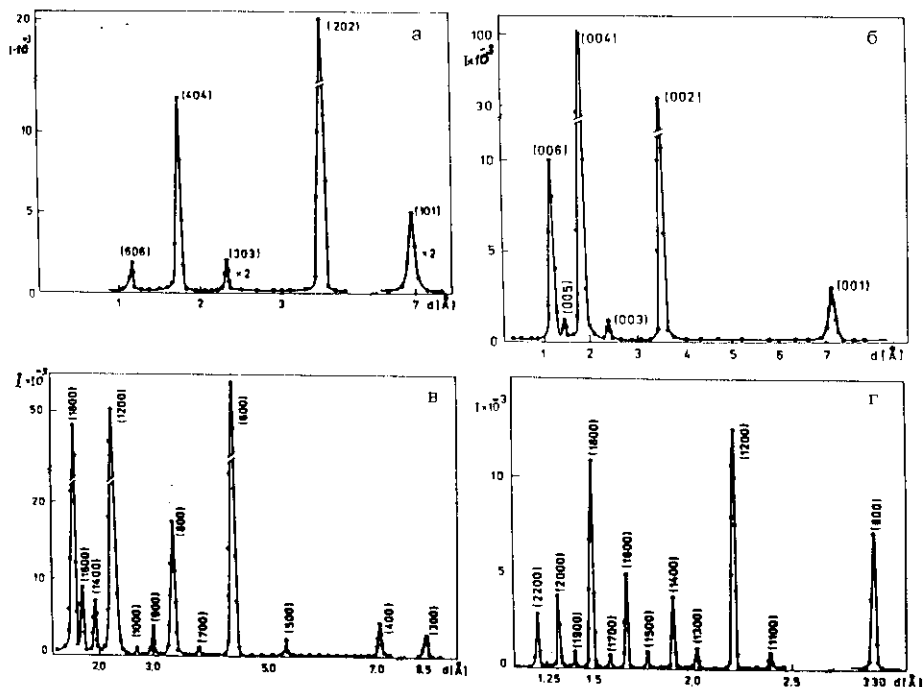


Рис. 5. Дифракционные спектры от кристалла  $K_2ZnCl_4$  при 100 К в некоторых направлениях: а - [101],  $2\theta = 40^\circ$ , б - [001],  $2\theta = 40^\circ$ , в - [100],  $2\theta = 40^\circ$ , г - [100],  $2\theta = 140^\circ$ .

Однако помимо нечетных рефлексов (0 0 1) и (h 0 1) мы неожиданно обнаружили нечетные рефлексы (h 0 0). Интенсивность этих пиков увеличивается с уменьшением температуры. Эксперименты повторялись на различных образцах с одинаковым результатом. Для иллюстрации на рис. 5 представлены дифракционные спектры, измеренные при 100 К для направления [1 0 1], [0 0 1] и [1 0 0] при углах рассеяния:  $2\theta = 40^\circ$  и  $140^\circ$ . Рис. 6 иллюстрирует положения рефлексов, измеренных в сечениях обратной решетки ( $a^*c^*$ ) и ( $b^*c^*$ ).

В направлении (h00) пики максимальной интенсивности

наблюдались для  $h=3 \cdot 2n$ . Это подтверждает тот факт, что основная кристаллическая структура, которая имеет место в высокотемпературной фазе с симметрией  $R\bar{3}m$ , относительно слабо искажена последовательностью фазовых переходов и элементарная ячейка в сегнетоэлектрической фазе в три раза увеличена по параметру  $a$  по

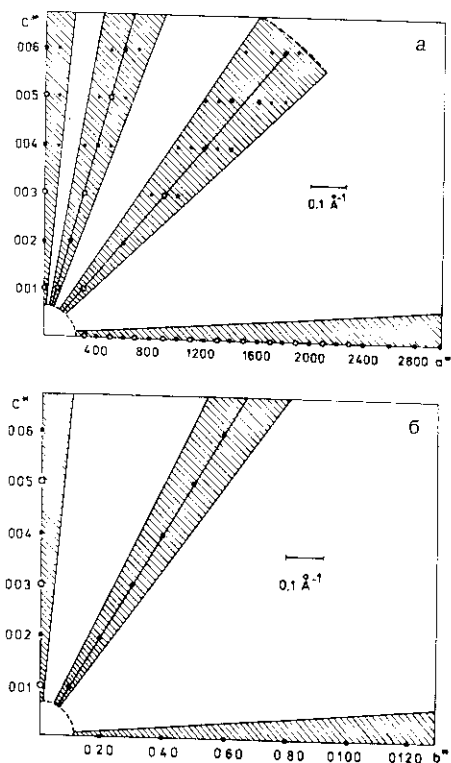


Рис. 6. Положения дифракционных пиков кристалла  $K_2ZnCl_4$  в обратном пространстве в секторах: а- ( $a^*, c^*$ ), б- ( $b^*, c^*$ ). Кружками обозначены запрещенные пики для симметрии  $R\bar{3}m$ , которые не существуют в высокотемпературной фазе.

отношению к исходной фазе. Нечетные рефлексы, которые наблюдались в направлении  $(h \ 0 \ 0)$  в низкотемпературной фазе, означают, что  $A1a1$  не может быть пространственной группой этой фазы, а это, в свою очередь, означает, что в этой фазе кристалл  $K_2ZnCl_4$  не изоструктурен  $Rb_2ZnCl_4$ .



Пока наши данные, так же как и результаты экспериментов по рамановскому рассеянию и измерению упругих констант, не позволяют однозначно определить пространственную группу сегнетоэлектрической фазы. Для получения однозначного результата необходимо получить дифракционные спектры в направлениях  $(h k 0)$  и  $(h k 1)$ . Кроме того, было бы интересно определить расщепление дифракционных спектров в координатах  $(\lambda, 2\theta)$ , появляющееся из-за наличия в сегнетоэлектрической фазе доменов, на дифрактометре с более высокой разрешающей способностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. K. Gesi, M. Iizumi. -J. Phys. Soc. Jpn., 1979, v.46, p.697.
- [2]. K. Gesi. -J. Phys. Soc. Jpn., 1978, v.45, p.1431.
- [3]. S. Sawada, T. Yamaguchi, N. Shibayama. -J. Phys. Soc. Jpn., 1980, v.48, p.1397.
- [4]. E. Francke, M. Le Postollec, J. P. Mathieu, N. Poulet. -Solid State Commun., 1980, v.33, p.155.
- [6]. С. В. Мельникова, И. Н. Столовицкая, Т. Н. Давыдова, А. Т. Анистратов. -ФТТ, 1985, т.27, с.2992.
- [7]. F. Milia, R. Kind, J. Slak. -Phys. Rev., 1983, v.B27, p.6662.
- [8]. Л. А. Шувалов, С. А. Гриднев, Б. Н. Прасолов, В. Г. Санников. -ФТТ, 1984, т.26, с.272.
- [9]. С. А. Гриднев, Б. Н. Прасолов, В. Г. Санников, Л. А. Шувалов. -Изв. АН СССР, сер. физ., 1984, т.48, с.1238.
- [10]. Z. Tylczynski. -Ferroelectrics, 1989, v.17, p.378.
- [11]. M. Qulichini, J. P. Mathieu, M. Le Postollec, N. Tourry. -J. Phys., 1982, v.43, p.787.
- [12]. P. Echegut, F. Gervais, N. E. Massa. -Phys. Rev., 1984, v.B30, p.6039.
- [13]. T. Sekine, M. Takayama, K. Uchinokura, E. Matsuura. -J. Phys. Soc. Jpn., 1986, v.55, p.3903.
- [14]. I. Mikhail, K. Peters. -Acta Cryst., 1979, v.B35, p.1200.
- [15]. K. Itoh, T. Kataoka, M. Matsunaga, E. Nakamura. -J. Phys. Soc. Jpn., 1980, v.48, p.1039.
- [16]. D. Kucharczyk, W. Paciorek, J. Kalicinska-Kurat. -Phase Transitions, 1982, v.2, p.277.
- [17]. M. Qulichini, G. Heger, P. Schweiss. -Ferroelectrics, 1988, v.79, p.177.

- [18] А. М. Балагуров и др. Сообщение ОИЯИ 3-84-291, Дубна, 1984.
- [19]. J. Toledano, P. Toledano. -Phys. Rev., 1980, v. B21, p. 1139.
- [20]. G. S. Parry. -Acta Cryst., 1962, v. 15, p. 596.
- [21]. V. Dvorak, R. Kind. phys. stat. sol.(b), 1981, v. 107, K109.
- [22]. M. Qulichini, J. Pannetier. -Acta Cryst., 1983, v. B39, p. 657.

Рукопись поступила в издательский отдел  
12 февраля 1990 года.