

УДК 537.226

© 1991

УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ ВЫШЕ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

З. Тильчински, А. Насыров, А. Д. Караев, Г. Гулямов

В кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ в интервале температур 290—430 К измерены скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль трех основных кристаллографических направлений. При температуре $T_1=406.2$ К наблюдаются скачкообразное изменение скоростей продольных ультразвуковых волн и минимум в скорости поперечных волн V_4 . В несоразмерной фазе критический индекс поперечных волн составляет $2\beta=0.63$. Фазовые переходы при $T_2=362$ и $T_3=323$ К проявляют себя в виде изменения наклонов температурных зависимостей скоростей поперечных волн V_4 и V_6 .

В последние годы привлекают к себе внимание многих исследователей кристаллы с общей формулой $A_2\text{BX}_4$ благодаря тому, что в этих кристаллах в широкой области температур существует несоразмерная фаза, а в низкотемпературной области — сегнетоэлектрическая или сегнетоэластическая фаза. Однако кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ среди кристаллов семейства $A_2\text{BX}_4$ занимают особое место. Вместо одной широкой несоразмерной фазы они имеют четыре фазы различной симметрии.

Существует следующая последовательность фазовых переходов: фаза I — орторомбическая $Pnam$, $Z=4$ [1], $T_1=406$ К; фаза II — несоразмерная с модуляцией вдоль оси a с волновым вектором $K_a=(1/4)(1-\delta) a^*$ [2], где δ — параметр несоразмерности, $T_2=362$ К; фаза III — орторомбическая $Pn2_1a$, $Z=16$ [1] или моноклинная $P112_1$, $Z=16$ [3], $T_3=319$ К; фаза IV — моноклинная $P11a$, $Z=16$ [1, 4], $T_4=265\div 273$ К [5, 6]; фаза V — со смешанной структурой, $Z=12, 14$ и 16 [2, 6, 7] или триклинной со структурой $P1$ [3], $T_5=250\div 270$ К [7, 8]; фаза VI — орторомбическая $Pna2_1$, $Z=12$ [1, 9]. Фаза VI является сегнетоэлектрической со спонтанной поляризацией вдоль оси c и соответствует фазе III других кристаллов семейства $A_2\text{BX}_4$. Заметим, что мнения различных авторов о температуре фазовых переходов при T_4 и T_5 , а также о симметрии фаз III и V расходятся.

Многие физические свойства кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ изучены разными методами. Упругие свойства этих кристаллов исследованы методом бриллюэновского рассеяния света в [10, 11], кроме того, измерена скорость распространения поперечных ультразвуковых волн V_4 [12]. В настоящей работе проведены ультразвуковые исследования кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$.

1. Методика эксперимента

Монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ были выращены методом медленного испарения из насыщенного водного раствора при температуре 300 К после его трехкратной рекристаллизации. Выращенные монокристаллы имели форму прямоугольных параллелепипедов, вытянутых вдоль оси c , ограниченных плоскостями (100) и (010).

Исследуемые образцы вырезались из однородных кристаллов в виде прямоугольных параллелепипедов, ориентированных вдоль кристаллографических осей a , b , c кристалла. В данной работе принята система кристаллографических осей, для которой постоянные решетки связаны соотношением $b > a > c$. Спонтанная поляризация в фазе VI направлена вдоль оси c . Измерения проводились на нескольких образцах каждой ориентации со средними размерами $8 \times 5 \times 5$ мм. Ультразвуковые волны (УЗВ) распространялись вдоль длинной стороны параллелепипеда, которая совпадала с одной из кристаллографических осей a , b и c . Заметим, что направления a , b , c в ромбических кристаллах являются особенными и вдоль них распространяются чисто упругие волны. УЗВ возбуждались с помощью пьезопластин из ниобата лития. В качестве склейки использовалось силиконовое масло или ГКЖ.

Измерения скоростей УЗВ проводились методами импульсной интерференции (поперечные волны частотой 30 МГц) и наложения импульсов (продольные волны частотой 10 МГц). Относительная точность измерения скоростей составляла $1 \cdot 10^{-4}$, а абсолютная точность — $2 \cdot 10^{-3}$. Измерения проводились в интервале температур 290—430 К. Скорость изменения температуры не превышала 1 К/мин вдали и 0.1 К/мин вблизи температуры фазового перехода (ФП). В фазах III и IV в поляризованном свете наблюдается доменная структура. Доменные стенки лежат вдоль направления $[010]$ и имеют ширину от 0.01 мм до нескольких миллиметров. С целью выяснения вопроса о влиянии доменной структуры были исследованы скорость распространения УЗВ в монодоменных и полидоменных кристаллах. Влияния доменной структуры на скорость распространения УЗВ не обнаружилось.

Исследованные кристаллы подвергались температурному отжигу при $T=430$ К в течение нескольких часов. Оказалось, что процесс отжига вызывает необратимое исчезновение доменной структуры в фазах III и IV. Отметим, что кристалл начинает разлагаться не при $T=423$ К, как отмечалось в [5, 13], а при $T=493$ К.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

По измеренным значениям скоростей продольных и поперечных УЗВ и известной плотности $\rho=1915$ кг/м³ кристалла были определены диагональные компоненты тензора упругих жесткостей кристаллов

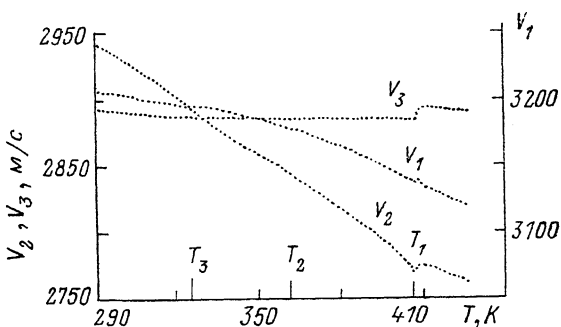


Рис. 1. Температурные зависимости скоростей продольных УЗВ в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$.

$(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ при комнатной температуре. Влияние недиагональных компонент не учитывалось, так как угол моноклинности близок к 90° . Было найдено, что величины упругих жесткостей составляют (в ГПа): $c_{11}=19.67$, $c_{22}=16.52$, $c_{33}=16.02$, $c_{44}=3.470$, $c_{55}=4.981$, $c_{66}=4.787$. Упругие свойства этого кристалла, как видно из приведенных выше величин упругих жесткостей, непосредственно отражают его псевдогексагональную симметрию — различие между c_{22} и c_{33} , так же как между c_{55} и c_{66} , не превышает 4 %.

На рис. 1 представлены результаты измерения температурной зависимости скорости продольных УЗВ, распространяющихся вдоль основных кристаллографических направлений [100], [010] и [001]. Видно, что при $T_1=406.2$ К наблюдаются характерные скачкообразные изменения скоростей всех трех продольных волн и что наибольшей аномалией, равной 0.35 %, характеризуется продольная волна, распространяющаяся вдоль направления [001]. Относительные изменения скоростей продольных волн в окрестности температуры T_1 показаны на рис. 2. Подобные аномалии наблюдались для кристаллов Rb_2ZnCl_4 , $\Delta V_3/V_3=1.4$ % [14] и 1.7 % [15], Rb_2CoCl_4 — 2.8 % [16] и K_2SeO_4 — 13 % [17].

Температурные зависимости скоростей продольных УЗВ в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ исследовались ранее методом бриллюэновского рассеяния света [10, 11]. На рис. 3 эти зависимости представлены для волн, распространяющихся вдоль кристаллографических осей [001] и [010] (штриховые линии). Там же приведены для сравнения результаты ультразвуко-

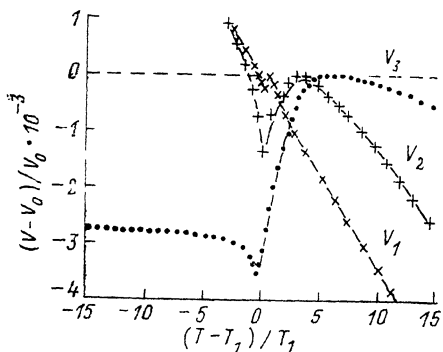


Рис. 2. Относительные изменения скоростей продольных УЗВ в окрестности температуры T_1 .

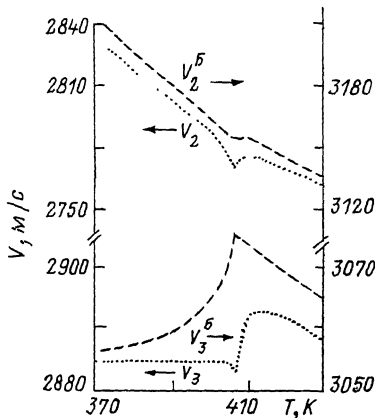


Рис. 3. Температурные зависимости скоростей продольных волн, полученные ультразвуковыми и бриллюэновскими (штриховые кривые) методами для направлений [001] и [010].

вых исследований, проведенных в данной работе (точки). Видно, что температурные зависимости, полученные двумя методами, отличаются друг от друга.

Из рис. 3 видно, что качественный ход температурных зависимостей упругих волн, измеренных на ультразвуковых (УЗ) и манделштамбриллюэновских (М—Б) частотах, одинаков, за исключением непосредственной близости T_1 . В этой области температур наблюдаются скачки скоростей V_2 и V_3 в УЗ измерениях. В то же время при М—Б измерениях скачок скорости V_2 сглаживается, а скачок скорости V_3 больше, чем для УЗ данных.

Известно, что частотная зависимость упругого модуля $C = \rho V^2$ обусловлена релаксацией параметра порядка [18]

$$C(\omega, T) = C^p - \frac{C^p - C_0(T)}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

где C^p — упругий модуль параэлектрической фазы или модуль, измеренный на бесконечной частоте; $C_0(T)$ — упругий модуль, измеренный на нулевой частоте, который должен совпадать с модулем, рассчитанным из термодинамической теории; τ — время релаксации параметра порядка.

Из формулы (1) видно, что по мере увеличения частоты упругих волн скачок в значении $C(T)$ при T_1 должен сглаживаться, что и наблюдается для упругих волн со скоростью V_2 . Однако расхождение температурных зависимостей скорости V_3 , а также количественное различие скоростей

упругих волн, полученные УЗ и М—Б методами, трудно объяснить формулой (1).

В качестве возможной причины можно указать малую точность измерений при М—Б экспериментах, которая составляет $\sim 1\%$ по сравнению с точностью УЗ измерений 10^{-3} — 10^{-4} . Кроме того, необходимо иметь в виду, что УЗ и М—Б измерения проводились на разных образцах.

Проанализируем экспериментальные результаты для скоростей V_2 и V_3 (рис. 3), считая, что связь между деформацией U и комплексным параметром порядка Q имеет вид

$$gUQQ^* + hU^2QQ^*, \quad (2)$$

где g и h — коэффициенты связи, не зависящие от температуры.

Известно [18], что первое слагаемое в (2) описывает скачок упругого модуля C (или скорости звука V) в точке ФП, в то время как второе слагаемое дает лишь изгиб температурной зависимости C (или V) в этой точке.

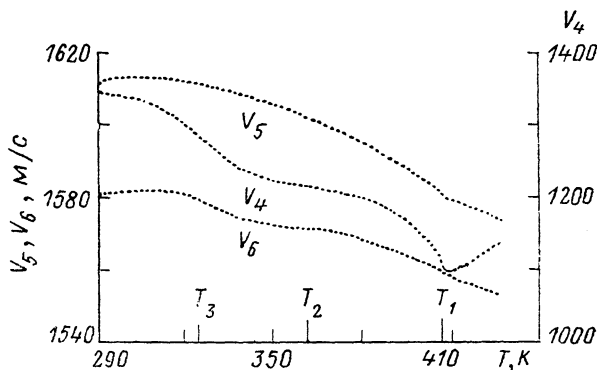


Рис. 4. Температурные зависимости поперечных УЗВ в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$.

Поскольку в эксперименте (рис. 3) наблюдались резкие понижения скоростей при ФП (несколько «размазанные» из-за наличия флуктуаций параметра порядка), то можно утверждать, что для деформаций U_2 и U_3 первое из слагаемых в (2) дает основной вклад во взаимодействии в отличие от предположения [11] о превалировании связи типа hU^2QQ^* .

При температуре T_2 ни одна из продольных волн не испытывает заметной аномалии, а при T_3 испытывает небольшую аномалию в виде изменения наклона температурной зависимости скорости только продольная волна, распространяющаяся вдоль направления $[100]$. Заметим, что скорость продольной волны V_3 , распространяющейся вдоль $[001]$, начиная с температуры $T=325$ К становится практически не зависящей от температуры. Этот результат согласуется с данными, полученными из бриллюэновского рассеяния света [11].

На рис. 4 приведены температурные зависимости скоростей трех поперечных УЗВ в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$. Видно, что волна со скоростью V_4 имеет характерные для всех кристаллов семейства $A_2\text{BX}_4$ широкий неглубокий минимум при фазовом переходе с температурой T_1 . Для других поперечных волн наблюдается только изменение наклона температурной зависимости их скоростей. Для этих волн взаимодействие может быть описано членом связи с наименьшей степенью в форме hU^2QQ^* . Смягчение компоненты c_{44} тензора упругих жесткостей C_{ij} , по-видимому, объясняется следующим образом. Все кристаллы семейства $A_2\text{BX}_4$ характеризуются наличием мягкой моды из ветви Σ_2 в центре зоны Бриллюэна [18]. Эта мода принадлежит к неприводимому представлению B_{3g} . Деформация сдвига U_4 также принадлежит к этому представлению. Благодаря билинейному взаимодействию между оптической и акустической модами [20] значение

c_{44} с понижением температуры до T_1 будет уменьшаться. Ниже температур T_1 c_{44} будет возрастать из-за «затвердевания» мягкой моды.

В фазе II (несоразмерной) температурная зависимость ΔC_{ii} может быть представлена в виде

$$\Delta C_{ii} = h_{ii} (T_1 - T)^{2\beta}, \quad i = 4, 5, 6.$$

Температурная зависимость ΔC_{ii} в несоразмерной фазе была определена путем экстраполяции изменения ΔC_{ii} с высокотемпературной области до области температур, включающей в себя несоразмерную фазу, как это показано на рис. 5 для c_{44} . Удовлетворительное согласие с экспериментальными данными получены для следующих значений параметров: ΔC_{44} для $h_{44} = 89 \cdot 10^6$, $2\beta = 0.64 \pm 0.02$ в области $T_1 - T < 30$ К; ΔC_{55} для $h_{55} = 4.1 \cdot 10^6$, $2\beta = 0.66 \pm 0.03$ в области $T_1 - T < 20$ К; ΔC_{66} для $h_{66} = 1.8 \cdot 10^6$, $2\beta = 0.6 \pm 0.1$ в области $T_1 - T < 8$ К.

Полученные значения критического индекса хорошо согласуются с результатами исследования теплового расширения этих кристаллов,

где было получено $2\beta = 0.63 \pm 0.05$ [21]. Заметим, что аналогичное значение для 2β было получено из ультразвуковых исследований, и для кристаллов Rb_2ZnCl_4 $2\beta = 0.62 \pm 0.05$ [22].

Для поперечной волны V_4 фазовые переходы при $T_2 = 362$ и $T_3 = 323$ К проявляют себя в виде минимума и максимума величины, производной

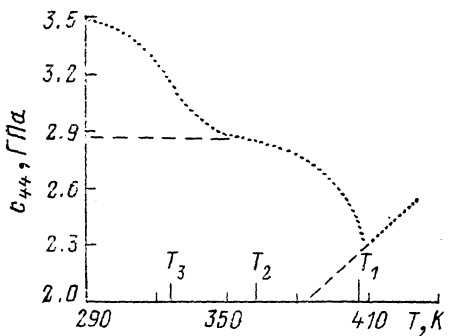


Рис. 5. Температурная зависимость компоненты упругой жесткости C_{44} .

от температуры скорости. Аналогичная, но менее выраженная зависимость наблюдается и для волны со скоростью V_6 (рис. 4). Однако волна со скоростью V_5 не испытывает никаких аномалий при этих температурах. Такие же изменения упругих свойств кристаллов $(NH_4)_2ZnCl_4$ были обнаружены исследованиями бриллюэновского рассеяния света [11].

Кратко остановимся на симметрии фазы III. Если она имеет симметрию $P112_1$, как предполагает Дегучи [3], то при температуре T_2 следует ожидать сильного смягчения константы c_{66} тензора упругих модулей, так как, согласно [23], переход в эту фазу должен носить сегнетоэластический характер. Такие изменения наблюдались, например, для кристаллов $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ [24]. Однако, несмотря на присутствие доменной структуры, поперечная волна V_6 не обнаруживает минимума. С другой стороны, если симметрия этой фазы ромбическая $Pn2_1a$ [1], то появление спонтанной поляризации вдоль направления b должно сопровождаться небольшой аномалией скорости V_6 , подобной аномалии V_5 для кристаллов Rb_2ZnCl_4 [25] и K_2ZnCl_4 [26]. Однако нам не удалось измерить поляризацию при чувствительности электрометра $1 \cdot 10^{-10}$ с. Не удалось измерить поляризацию и для фазы IV, хотя однозначно установлено, что симметрия этой фазы является моноклинной $P11m$.

Итак, существование при температуре T_2 изгиба на температурной зависимости скорости V_6 вместо хотя бы слабого минимума можно объяснить малостью спонтанной поляризации. Наличие доменной структуры в фазе III, которую, однако, нельзя переориентировать внешним напряжением, меньшим, чем напряжение разрушения кристалла, может свидетельствовать о растянутости фазового перехода при T_3 .

Авторы благодарны Н. К. Юшину за обсуждение результатов эксперимента.

- [1] Matsunaga H. // J. Phys. Soc. Jpn. 1982. V. 51. N 3. P. 864—872.
- [2] Sato T., Osaka T., Makita Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. N 6. P. 1907—1910.
- [3] Deguchi K., Motegi H., Nakamura E., Fukunaga H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 761—763.
- [4] Van Koningsveld H. // Acta Cryst. C. 1983. V. 39. N 1. P. 15—19.
- [5] Мельникова С. В., Искорнев И. М., Жеребцова Л. И., Ког Л. А., Анистратов А. Т. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 776—780.
- [6] Sato T., Endo M., Osaka T., Makita Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1982. V. 51. N 11. P. 3411—3412.
- [7] Warczewski J., Kucharczek D. // Phase transition. 1982. V. 2. P. 255—261.
- [8] Matsunaga H., Nakamura E. // J. Phys. Soc. Jpn. 1981. V. 50. N 9. P. 2789—2790.
- [9] Matsunaga H., Itoh K., Nakamura E. // Acta Cryst. B. 1982. V. 38. N 3. P. 898—900.
- [10] Smolensky G. A., Siny I. G., Prokhorova S. D., Kuzminov E. G., Mikvabia V. D., Laiho R. // Ferroelectrics. 1982. V. 36. N 2. P. 351—354.
- [11] Gillet A. M., Luspini Y., Hauret G. // Sol. Stat. Commun. 1987. V. 64. N 5. P. 797—799.
- [12] Osaka T., Ichikawa M., Makita Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 764—765.
- [13] Warczewski J., Broda H., Kusz J. // Acta Phys. Polon. a. 1981. V. 59. N 6. P. 791—795.
- [14] Hirotsu S., Toyota K., Hamano K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1979. V. 46. N 4. P. 1389—1390.
- [15] Maack H., Sorge G. // Ferroelectrics Lett. 1987. V. 7. N 1. P. 27—35.
- [16] Бржезина Б., Ванек И., Есаян С. Х., Караев А. Д., Леманов В. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. N 9. С. 2802—2807.
- [17] Rehwald W., Vonlanthen A., Kruger J. K., Wallerius R., Unruch H. G. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 20. P. 3823—3844.
- [18] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Соколов А. И., Юшин Н. К. // Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985.
- [19] Iizumi H., Ahe J. D., Shirane G., Shimaoka K. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 9. P. 4392—4411.
- [20] Rehwald W. // Adv. Phys. 1973. V. 22. P. 721—755.
- [21] Tylczynski Z., Piskunowicz P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 118. N 2. P. 441—446.
- [22] Matsuda T., Hata I. // Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 48. N 1. P. 157—159.
- [23] Saprial J. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 11. P. 5128—5140.
- [24] Sawada A., Sygiyama J., Wada M., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 49. Suppl. B. P. 89—91.
- [25] Леманов В. В., Есаян С. Х., Караев А. Д. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1683—1689.
- [26] Hirotsu S., Toyota K., Hamano K. // Phys. Lett. A. 1980. V. 32. N 1. P. 32—34.

Государственный университет
им. А. Навои
Самарканд

Поступило в Редакцию
30 июля 1990 г.
В окончательной редакции
21 июня 1991 г.