

УДК 537.94

©1994

О ВЛИЯНИИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$

А.В.Китык

Изучено влияние гидростатического давления на температурные зависимости скоростей продольных и поперечных ультразвуковых волн кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ в области фазовых переходов. Получены барические зависимости температур фазовых переходов. Показано, что фазовый переход из исходной в несоизмерную фазу при возрастании давления смещается нелинейно в область высоких температур, тогда как два низкотемпературных перехода, между которыми сосуществуют сверхструктуры с различными периодами, смещаются в область низких температур. При этом температурная область сосуществования сверхструктур сужается и исчезает в тройной точке с координатами ($P_k = 196$ МПа, $T_k = 249.5$ К).

К настоящему времени накоплены достаточно обширные и в значительной мере противоречивые сведения о природе последовательных фазовых переходов в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$. Уже первые радиоспектроскопические исследования [1,2] показали, что выше 266 К в этих кристаллах должна реализовываться несоизмерная фаза. Этот вывод вначале был подтвержден прямыми структурными исследованиями [3], однако последующие аналогичные измерения, проведенные другими авторами [4,5], указали на нетривиальную последовательность фазовых переходов в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$, резко отличающуюся от иных соединений группы A_2BX_4 (например, Rb_2ZnCl_4 , K_2ZnCl_4 , K_2SeO_4 и др.).

Оказалось, что указанные кристаллы претерпевают последовательность пяти фазовых переходов. Исходная параэлектрическая фаза (ространственная группа симметрии $Pnma (D_{2h}^{16})$) существует выше $T_i \approx 400$ К. Ниже этой температуры, согласно данным последних рентгеноструктурных исследований [5], реализуется несоизмерная фаза с волновым вектором модуляции $k_0 = (1/4 - \delta)a^*$, где $\delta \ll 1$ — параметр несоизмерности, $a^* = 2\pi/a$ — период обратной решетки. Дальнейшее понижение температуры сопровождается следующими фазовыми переходами: $T_c = 364$ К — в соразмерную орторомбическую фазу с учетверенным периодом элементарной ячейки вдоль a -оси ($k_c = a^*/4$), при $T = 317$ К в моноклинную соразмерно-модулированную фазу с волновым вектором $k_{c1} = a^*/4$, при $T_2 = 276$ К [5] ($T_2 = 271$ К [4]) — в фазу с сосуществующими соразмерными сверхструктурами с различными волновыми векторами, главным образом с $k'_{c2} = a^*/4$ и $k''_{c2} = 2a^*/7$, и,

наконец, при $T_3 = 268 \text{ K}$ [5] ($T_3 = 266 \text{ K}$ [4]) — в несобственную сегнетоэлектрическую фазу с утроенным периодом элементарной ячейки вдоль a -оси ($k_{cz} = a^*/3$) и спонтанной поляризацией, параллельной c -оси [6]. Низкотемпературная полярная фаза в этих кристаллах полностью аналогична сегнетоэлектрической фазе, которая имеет место в кристаллах K_2ZnCl_4 и K_2SeO_4 . Она принадлежит к пространственной группе $Pna2_1$ (C_{2v}^9) [4,5].

В области указанных фазовых переходов ранее проводились исследования диэлектрических свойств [5,6], оптического двуупреломления [7,8] и манделштам-бриллюэновского рассеяния света [9]. В работах [7,8] были также выполнены поляризационно-оптические наблюдения двойниковой структуры. Настоящая работа фактически является продолжением предыдущих экспериментальных исследований и ставит своей целью изучить влияние гидростатического давления на фазовые переходы в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ исходя из результатов акустических измерений.

Кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ легко получают из водного раствора соединений NH_4Cl и ZnCl_2 , взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения растворителя при постоянной температуре. Установка выращенных кристаллов в кристаллографической системе координат проводилась рентгеновским методом. При этом в исходной парафазе оси выбирались так, что $a = X = 9.274 \text{ \AA}$, $b = Y = 12.620$ и $c = Z = 7.211 \text{ \AA}$. В общепринятой международной классификации такая установка отвечает пространственной группе симметрии $Pnat$, причем $b \approx \sqrt{3}c$, a — псевдогексагональная ось. Для исследований использовались образцы размерами $\sim 4 \times 4 \times 4 \text{ mm}$, грани которых были ориентированы перпендикулярно кристаллографическим направлениям.

Скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн ($f = 10 \text{ MHz}$) определялись эхо-импульсным методом, подробно описанным в [10]. Ультразвуковые волны возбуждались преобразователями из LiNbO_3 . Абсолютная точность ультразвуковых измерений, как обычно, составляла $\sim 0.5\%$, а относительная $10^{-4} - 10^{-5}$. Исследования проводились в процессе медленного охлаждения образцов со скоростью $0.1 - 0.2 \text{ K/min}$ при постоянном гидростатическом давлении. Последнее создавалось при помощи специально сконструированной камеры высокого давления. В качестве передающей жидкости использовалась смесь бензина и силиконового масла в соотношении 1:1.

На рис. 1,2 приведены температурные зависимости скоростей продольной ультразвуковой волны V_3 ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, \mathbf{q} — волновой вектор ультразвуковой волны, \mathbf{E} — ее поляризация) и поперечной ультразвуковой волны V_4 ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$) при различных гидростатических давлениях в области высоких температур. Видно, что скорость продольной волны V_3 скачкообразно уменьшается в области фазового перехода из исходной в несоразмерную фазу (рис. 1, вставка). Дальнейшее понижение температуры приводит к возрастанию величины скорости этой ультразвуковой волны. Температурная зависимость скорости поперечной ультразвуковой волны V_4 характеризуется лишь изломом в

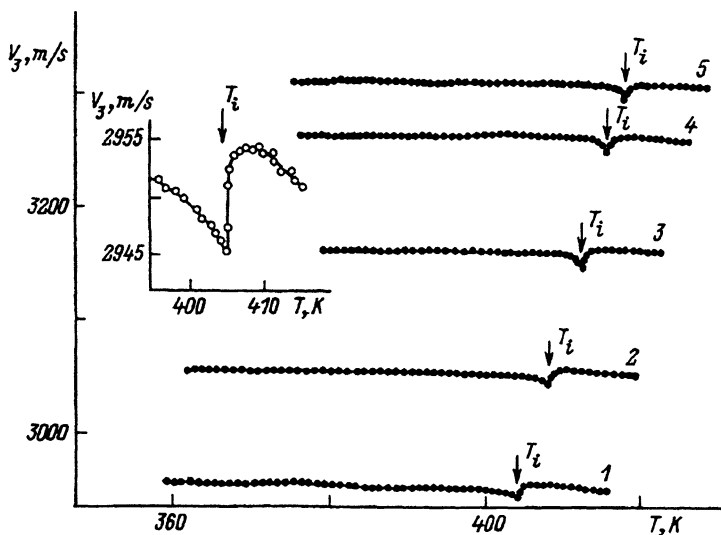


Рис. 1. Температурные зависимости скорости продольной ультразвуковой волны V_3 .

P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 125, 3 — 275, 4 — 435, 5 — 525. На вставке детально показана зависимость $V_3(T)$ в области T_i при $P = 0.1$ МПа.

области T_i , причем зависимость $V_4(T)$ в исходной фазе при приближении к T_i имеет нелинейный характер. Такое поведение свидетельствует о значительном вкладе флуктуаций в упругие свойства и хорошо согласуется с результатами оптических исследований [7]. Под влиянием гидростатического давления аномалии температурных зависимостей скоростей обеих ультразвуковых волн смещаются в область высоких температур. При этом их характер практически не изменяется.

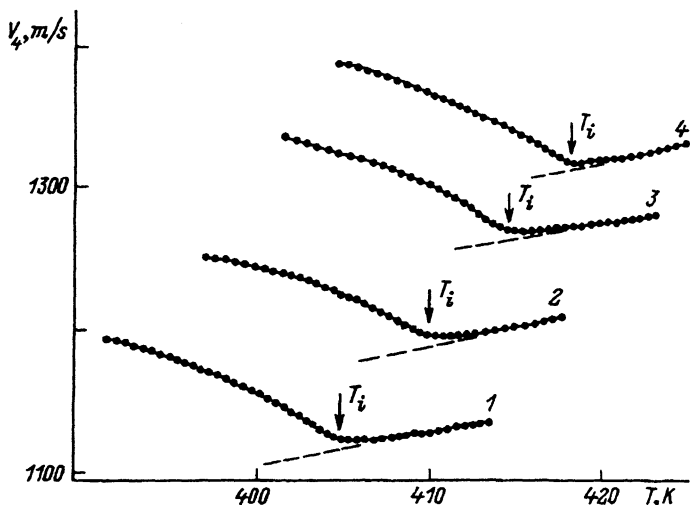


Рис. 2. Температурные зависимости скорости поперечной ультразвуковой волны V_4 .

P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 145, 3 — 325, 4 — 525.

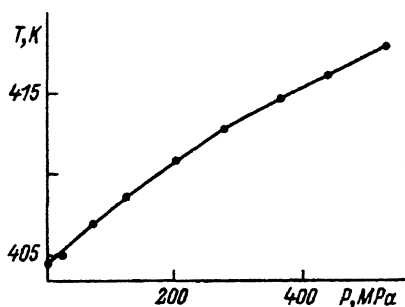


Рис. 3. Барическая зависимость температуры фазового перехода исходная-несоразмерная фаза.

Полученная из акустических исследований барическая зависимость температуры перехода исходная-несоразмерная фаза приведена на рис. 3. Из этого рисунка следует, что зависимость $T_i(P)$ в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ существенно нелинейна в области 0.1–550 МПа, а барический коэффициент сдвига температуры перехода $dT_i/dP = 25 \text{ K/GPa}$ при $P = 250 \text{ МПа}$. К сожалению, фазовые переходы при T_c и T_i никоим образом не проявляются в температурных зависимостях скоростей как продольных, так и поперечных ультразвуковых волн. Попытка обнаружить эти переходы в температурных зависимостях скоростей квази-продольных волн V_7 ($\mathbf{q} \parallel [101]$; $\mathbf{E} \parallel [101]$) и V_8 ($\mathbf{q} \parallel [011]$; $\mathbf{E} \parallel [011]$) подобно тому, как это было сделано в [9], также не привела к успеху. По этой причине в настоящей работе не была определена область существования несоразмерной фазы на фазовой P, T диаграмме. Что касается объяснения аномального поведения упругих свойств в области перехода парафаза-несоразмерная фаза, то оно, как обычно, непосредственно следует из свободной энергии, включающей в себя перекрестные члены ангармонического взаимодействия компонент деформаций U_j с мягкой модой. Исходя из условий симметрии, свободную энергию запишем в виде

$$F = F_Q + F_{Q,U},$$

$$F_Q = \omega_k^2 Q_k Q_k^* + \frac{1}{2} B (Q_k Q_k^*)^2 + \dots,$$

$$F_{Q,U} = \sum_{i=1}^3 a_i U_i(q) Q_k Q_{k-q}^* + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^6 b_j U_j^2 Q_k Q_k^*, \quad (1)$$

где $\omega_k^2 = A_0(T - T_0) + hq^2$ — квадрат частоты мягкой моды, Q_k — ее нормальная координата.

Проводя над (1) обычные преобразования (см., например, [11,12]), получаем следующие выражения для изменений скоростей V_3 и V_4 в области перехода из пара- в несоразмерную фазу

$$\Delta V_3 = b_3 |Q_k^*|^2 - \frac{a_i^2 |Q_k|^2}{\omega_A^2 (1 + \omega^2 \tau_A^2)}, \quad (2)$$

$$\Delta V_4 = b_4 |Q_k|^2, \quad (3)$$

где $|Q_k|^2 = A_0(T - T_0)/B$ — равновесное значение амплитуды параметра порядка, $\Omega = qV = 2\pi f$ — частота ультразвука, $\omega_A^2 = 2A_0(T - T_0) + hq^2$ и τ_A — частота и время релаксации амплитудона.

Из выражения (2) следует, что скорость продольной ультразвуковой волны должна испытывать скачкообразное уменьшение при $T = T_i$ на величину $\Delta V \sim a_i^2/2B$ и далее возрастать при понижении температуры пропорционально квадрату амплитуды параметра порядка. Изменения же скорости поперечной ультразвуковой волны V_4 ниже T_i , согласно (3), содержат лишь вклад квадрата амплитуды параметра порядка, что должно приводить к излому ее температурной зависимости в области T_i . Сравнивая выражения (2), (3) и экспериментальные результаты (рис. 1,2), следует указать на хорошее качественное согласие между ними.

Рассмотрим теперь поведение упругих свойств в области низкотемпературных фазовых переходов кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$. Температурные зависимости скоростей поперечных ультразвуковых волн V_4 , V_5 ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$) и V_6 ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$) приведены на рис. 4–6 соответственно. Видно, что при атмосферном давлении скорости всех ультразвуковых волн испытывают отчетливое температурное аномальное поведение в области температур фазовых переходов $T_2 \approx 270$ и $T_3 \approx 265.6$ К. Последнее выражается в скачках и изломах на соответствующих температурных зависимостях. Под влиянием гидростатического давления температуры фазовых переходов T_2 и T_3 линейно смещаются в область низких температур с барическими коэффициен-

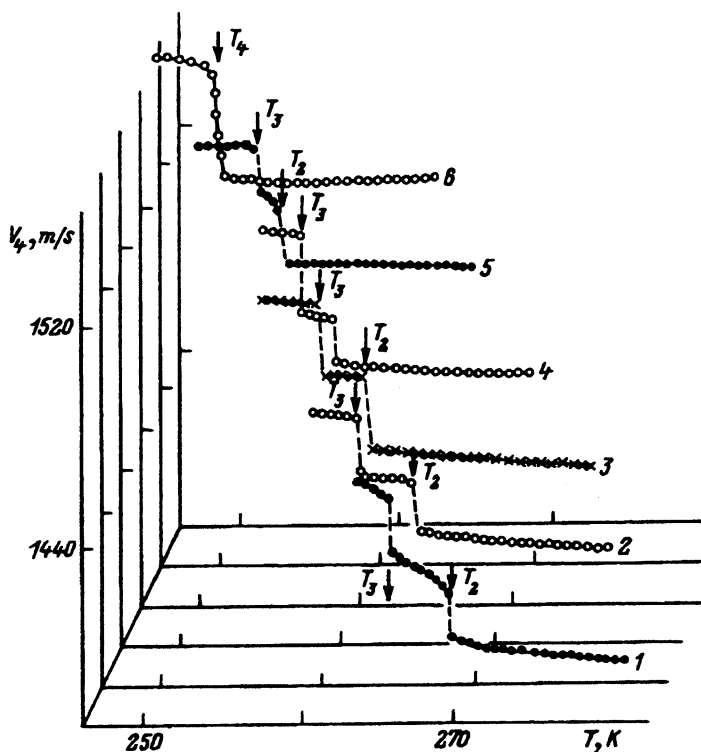


Рис. 4. Температурные зависимости скорости поперечной ультразвуковой волны V_4 .

P , МПа: 1 — 0,1, 2 — 35, 3 — 75, 4 — 115, 5 — 155, 6 — 197.

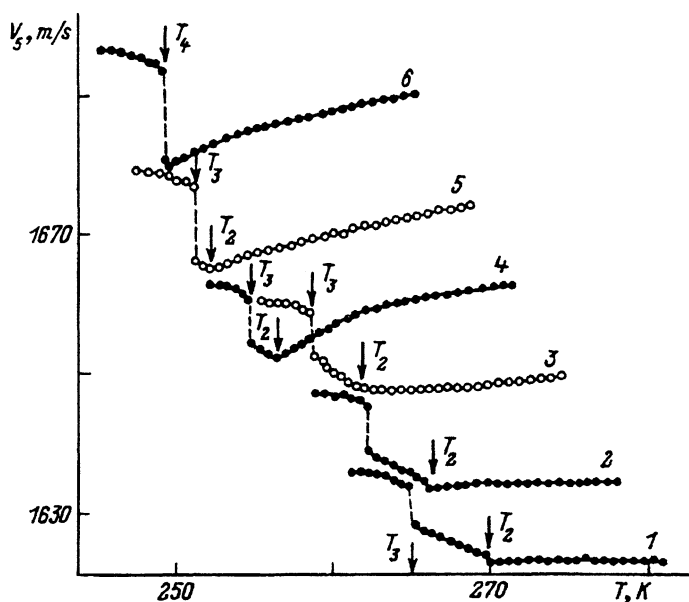


Рис. 5. Температурные зависимости скорости поперечной ультразвуковой волны V_5 .

P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 35, 3 — 75, 4 — 125, 5 — 165, 6 — 197.

тами сдвига $dT_2/dP = -105$ и $dT_3/dP = -83$ K/GPa. При этом область фазы с сосуществующими сверхструктурами ($T_3 < T < T_2$) сужается и исчезает при $P \geq P_k = 196.0$ МПа. Выше P_k в температурных зависимостях всех скоростей наблюдается лишь единственная скачкообразная аномалия в области непосредственного фазового перехода из соразмерно-модулированной фазы $k_{c1} = a^*/4$ в несобственную сегнетоэлектрическую фазу с $k_{c3} = a^*/3$ при $T = T_4$. Фазовая P, T диаграмма кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ для этой области температур и давлений приведена на рис. 7. Видно, что линии фазовых переходов $T_2(P)$ и $T_3(P)$ сливаются в тройной точке ($P_k, T_k = 249.5$ K) в одну линию переходов $T_4(P)$.

Объяснение поведения скоростей ультразвуковых волн в области низкотемпературных фазовых переходов и тройной точки в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ представляет собой довольно сложную задачу. Трудность ситуации здесь заключается в сложном характере трансформации структуры от фазы с $k_{c1} = a^*/4$ выше T_2 к фазе с сосуществующими сверхструктурами с $k'_{c2} = a^*/4$ и $k''_{c2} = 2a^*/7$ ($T_3 < T < T_2$) и, наконец, к полярной фазе с волновым вектором сверхструктуры $k_{c3} = a^*/3$ ниже T_3 . В качестве метода в нашем случае в принципе можно было бы взять за основу подход, предложенный в работе [13] для объяснения аномалий диэлектрических свойств в кристаллах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{XCl}_4$ ($X = \text{Zn}, \text{Co}$). Последний, однако, предвидит знание функций, характеризующих относительные объемы сосуществующих сверхструктур в конкретном образце, получаемых обычно непосредственно из нейтронных или рентгеноструктурных исследований. Отсутствие таких све-

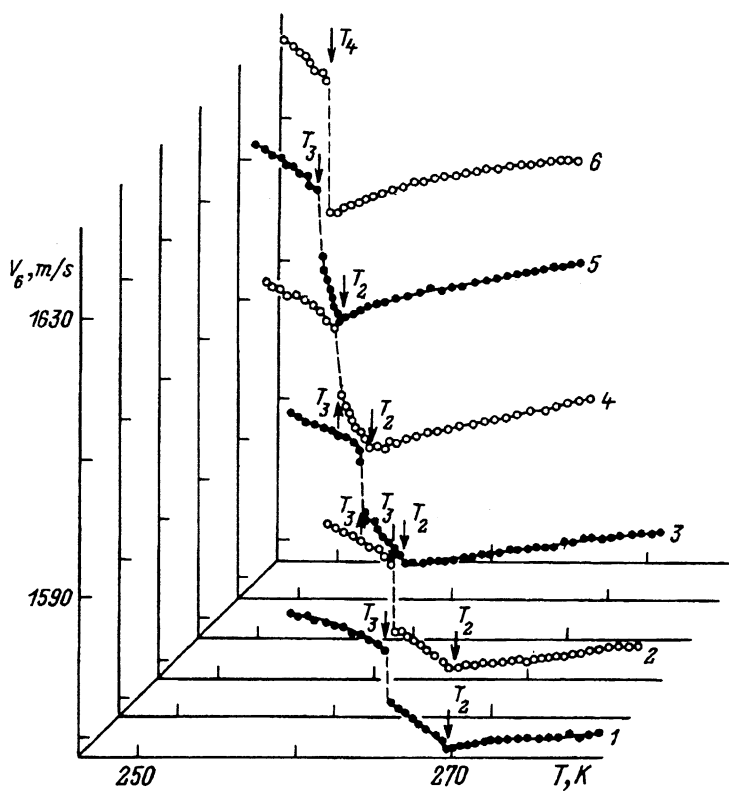


Рис. 6. Температурные зависимости скорости поперечной ультразвуковой волны V_6 .

P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 25, 3 — 75, 4 — 125, 5 — 165, 6 — 197.

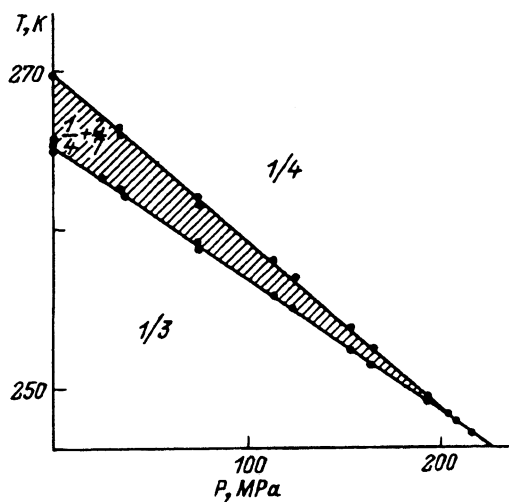


Рис. 7. Фрагмент фазовой P - T диаграммы кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$.

Заштрихованный участок соответствует области сосуществования сверхструктур с $k'_{c2} = a^*/4$ и $k''_{c2} = 2a^*/7$.

дений делает практически невозможным количественные расчеты аномалий скоростей ультразвука в области низкотемпературных фазовых переходов.

В заключение дадим сравнение полученных результатов в настоящей работе с диэлектрическими исследованиями под влиянием гидростатического давления в изоструктурных кристаллах Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 и K_2ZnCl_4 , проведенных ранее в [14]. Такое сравнение указывает на общую тенденцию изменения температур фазовых переходов в присутствии гидростатического давления. В частности, температура перехода парафаза-несоразмерная фаза при возрастании давления повышается, тогда как полярная фаза смещается в низкотемпературную область. Обнаруженное сходство, видимо, отражает общий механизм фазовых переходов для всех кристаллов указанной группы.

Список литературы

- [1] Belobrova I.A., Moskalev A.K., Bizukina N.V. et al. // *Solid State Commun.* 1980. V. 33. N 11. P. 1101-1102.
- [2] Aleksandrova I.P., Moskalev A.K., Belobrova I.A. // *J. Phys. Soc. Jap.* V. 49. Suppl. B. P.86-88.
- [3] Misul S.V., Belobrova I.A. // *Phys. Status Solidi (a)*. 1982. V. 70. N 2. P. K167-K170.
- [4] Warczewski J., Broda H., Kucharchyk D. // *Phase Transitions*. 1981. V. 2. N 2. P. 131-140.
- [5] Sato T., Osaka T., Makita Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1984. V. 53. N 6. P. 1907-1910.
- [6] Sato T., Endo M., Osaka T., Makita Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1982. V. 51. N 11. P. 3411-3412.
- [7] Мельникова С.В., Анистратов А.Т. // *Препринт ИФ СО АН СССР*. Красноярск, 1981. № 171ф. 17 с.
- [8] Влох О.Г., Китык А.В., Половинко И.И. // *УФЖ*. 1986. Т. 31. № 7. С. 1051-1054.
- [9] Luspin Y., Hauret G. // *Solid State Commun.* 1989. V. 69. N 12. P. 1187-1189.
- [10] Papadakis E.P. // *J. Acoust. Soc. Am.* 1967. V. 42. N 5. P. 1045-1051.
- [11] Есаян С.Х. // *Препринт ЛФТИ*. Л., 1985. № 963-964.
- [12] Lemanov V.V., Esayan S.Kh. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 73. N 1/2. P. 125-144.
- [13] Folcia C.L., Perez-Mato J.M. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. N 13. P. 8499-8506.
- [14] Gesi K. // *Ferroelectrics*. 1985. V. 64. N 1/4. P. 97-106.

Львовский государственный
университет им.И.Франко

Поступило в Редакцию
31 мая 1993 г.