

УДК 536.413.2

©1995

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ $Rb_2ZnBr_4$ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

А.У.Шелег, Е.М.Зуб

Институт физики твердого тела и полупроводников  
Академии наук Белоруссии,  
220072, Минск, Белоруссия.  
(Поступила в Редакцию 11 апреля 1995 г.)

Рентгенографическим методом проведены исследования параметров кристаллической решетки и параметра несоизмерности  $\delta$  в окрестности фазового перехода несоизмерная-соизмерная фаза (НСФ) кристаллов  $Rb_2ZnBr_4$  в зависимости от температуры и  $\gamma$ -облучения. Показано, что в области перехода НСФ в температурной зависимости параметров решетки  $b$  и  $c$  наблюдаются аномалии, а также гистерезис параметра  $b$  и температуры перехода  $T_c$ . Установлено, что параметр несоизмерности  $\delta = 0.06$  и не зависит от температуры. Исследование влияния  $\gamma$ -излучения на характеристики несоизмерной фазы показало, что с ростом дозы облучения параметр несоизмерности и температура фазового перехода  $T_c$  увеличиваются.

Кристаллы  $Rb_2ZnBr_4$  относятся к хорошо известной группе сегнетоэлектриков типа  $A_2BX_4$ , у которых фазовый переход из парафазы в сегнетоэлектрическую фазу происходит через промежуточную несоизмерную фазу. В  $Rb_2ZnBr_4$  несоизмерная фаза с волновым вектором модуляции  $q_i = (1/3 - \delta)c^*$  существует в интервале температур  $T_i = 347\text{ K} - T_c = 200\text{ K}$  [1]. По сравнению с другими представителями этой группы кристаллы  $Rb_2ZnBr_4$  имеют характерные особенности поведения физических свойств в области существования несоизмерной фазы. Согласно данным нейтроно- и рентгенографических исследований [2-4], волновой вектор модуляции структуры  $q_i = \gamma c^*$  для  $Rb_2ZnBr_4$  в отличие от других кристаллов этого семейства не зависит от температуры во всей области существования несоизмерной фазы, и только вблизи перехода в интервале  $(T_c + 10)\text{ K}$  происходит резкое изменение параметра  $\delta$ . Кроме того, как установлено в [2], в этом же интервале температур в  $Rb_2ZnBr_4$  помимо сверхструктурной модуляции с волновым вектором  $q_i = \gamma c^*$  ( $\gamma = 5/17$ ), существующей во всей области несоизмерной фазы, возникают еще две модулированные волны с  $\gamma = 11/37$  и  $7/23$ .

Как показано в [1,5,6], в кристаллах  $Rb_2ZnBr_4$  при атмосферном давлении помимо переходов при  $T_i = 347$  и  $T_c = 200\text{ K}$  в области низких температур наблюдаются еще три фазовых перехода при  $T_3 = 108\text{ K}$ ,

$T_4 = 80$  К и  $T_5 = 50$  К. Следует подчеркнуть, что температуры этих переходов, так же как  $T_i$  и  $T_c$ , в различных работах на несколько градусов отличаются друг от друга, что вполне объяснимо состоянием исследуемых образцов. Все эти особенности физических свойств вызывают у многих исследователей повышенный интерес к изучению различными методами природы и механизма образования модулированной структуры в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{ZnVg}_4$ .

В настоящей работе приводятся результаты прецизионных рентгенографических исследований кристаллографических параметров  $b$  и  $c$  и параметра несоизмерности  $\delta$  кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnVg}_4$  в области фазового перехода несоизмерная-соизмерная фаза в зависимости от температуры и  $\gamma$ -облучения.

Рентгенографические исследования монокристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnVg}_4$  проводились на двухкристальном рентгеновском дифрактометре TUR-M62 в  $\text{CuK}\alpha$ -монохроматическом излучении с использованием гониометра SG-9 и низкотемпературной рентгеновской камеры фирмы «Rigaku». В качестве монохроматора использовалась монокристаллическая пластинка германия с плоскостью среза (111). При исследовании температурных зависимостей параметров решетки проводилась поточечная съемка профилей интенсивностей рефлексов 0.12.0 и 0.0.10. Время экспозиции в каждой точке было 10 с, шаг угла поворота детектора —  $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ . Температура образца задавалась блоком регулировки, выполненным на основе регулятора температуры ВРТ-3. Охлаждение образца осуществлялось контактным методом. Температура контролировалась медьконстантановой термопарой с использованием вольтметра В7-34. Эта система позволяла задавать и поддерживать температуру с точностью до 0.1 К в области температур 90–320 К. Перед каждой съемкой образец термостатировался 10–15 мин при заданной температуре. Измерения дифракционных углов проводились через каждые 1–2 К. Точность определения параметров составляла  $\pm 0.0002 \text{ \AA}$ .

Монокристаллы  $\text{Rb}_2\text{ZnVg}_4$  выращивались нами из водных растворов солей методом испарения при температурах 298–299 К. Образцы для исследований приготавливались из выращенных монокристаллов в виде плоскопараллельных пластинок размером  $5 \times 5 \times 2$  мм, рабочими плоскостями которых служили естественные грани роста (0k0) и (00l). Для снятия напряжений образцы перед измерениями подвергались отжигу при температуре  $\sim 350$  К в течение 10–12 ч. Облучение кристаллов проводилось при комнатной температуре на  $\gamma$ -установке от источника  $\text{Co}^{60}$  с мощностью в зоне облучения  $\sim 300$  Р/с.

На рис. 1 представлена температурная зависимость параметра решетки  $b$ . Измерения проводились в режиме нагрева и охлаждения в окрестности фазового перехода  $T_3 = 108$  К. Видно, что при температуре перехода наблюдается аномалия в виде небольшого излома в зависимости  $b = f(T)$ , а гистерезис отсутствует. Известно, что при понижении температуры в кристалле  $\text{Rb}_2\text{ZnVg}_4$  в направлении оси  $b$  при температуре  $T_3 = 108$  К происходит переход из параэлектрического состояния в антисегнетоэлектрическое, которое сохраняется до 80 К [1]. Аномалия в температурной зависимости параметра  $b$  и отражает этот переход.

В кристаллах с несоизмерными фазами в результате взаимодействия модулированной волны с дефектами кристаллической решетки происходит изменение характера температурной зависимости физиче-

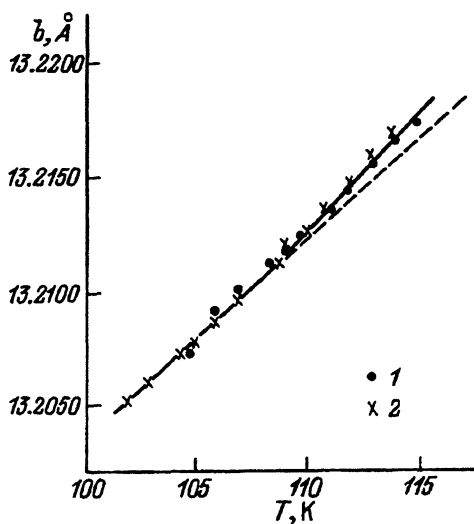


Рис. 1. Температурная зависимость параметра решетки  $b$   $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  в окрестности  $T_3 = 108$  К. 1 — нагревание, 2 — охлаждение.

ских свойств кристаллов, особенно ярко проявляющееся в области фазовых переходов. В связи с этим представляло значительный интерес выяснить влияние  $\gamma$ -облучения как на кристаллографические параметры в области фазового перехода, так и на температуру перехода.

На рис. 2 представлена температурная зависимость параметра кристаллической решетки  $b$  (при выборе осей  $b > a > c$ ) в области фазового перехода несоизмерная-соизмерная фаза как для необлученных образцов (I), так и для подвергнутых  $\gamma$ -облучению дозами  $D = 10^6$  (II) и  $10^7$  Р (III). Измерения проводились как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения. Как видно из рисунка, в области перехода несоизмерная-соизмерная фаза наблюдается резкое изменение параметра решетки. Кроме того, проявляется четкий температурный гистерезис параметра решетки, что находится в согласии с характером перехода I рода несоизмерная-соизмерная фаза [3,7]. Петля гисте-

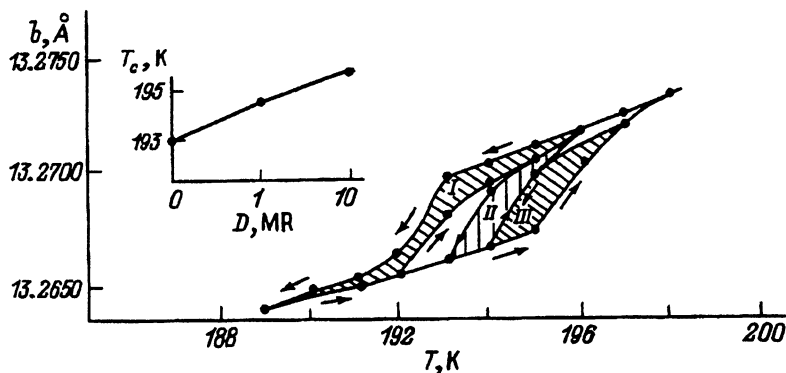


Рис. 2. Температурная зависимость параметра решетки  $b$   $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  в области фазового перехода несоизмерная-соизмерная фаза для  $\gamma$ -облученных образцов различной дозой.

$D$  (Р): I — 0, II —  $10^6$ , III —  $10^7$ . На вставке приведена зависимость температуры перехода  $T_c$  от дозы  $\gamma$ -облучения.

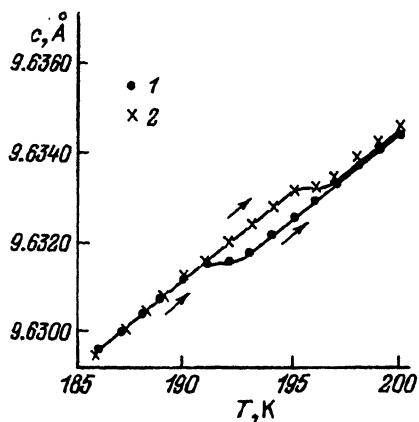


Рис. 3. Температурная зависимость параметра решетки  $c$   $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  в области фазового перехода несоизмерная-соизмерная фаза.  
 1 — для необлученных образцов, 2 — для облученных дозой  $D = 10^7 \text{ R}$ .

резиса параметра  $b$  с ростом дозы облучения смещается в сторону больших температур. На вставке на рис. 2 приведена дозовая зависимость температуры фазового прехода  $T_c$ , определенная по середине участка максимального изменения параметра решетки  $b$  в режиме нагревания. Аналогичные исследования, но только в режиме нагревания были проведены и для параметра  $c$  (рис. 3). Видно, что для необлученных образцов в температурной зависимости  $c = f(T)$  в окрестности температуры  $T \sim 193 \text{ K}$  наблюдается аномалия в виде «полочки» (постоянство параметра). В облученных дозой  $10^7 \text{ R}$  образцах аномалия проявляется при температуре  $T \sim 196 \text{ K}$ , т.е. облучение  $\gamma$ -квантами приводит к повышению температуры фазового перехода. Таким образом, в температурных зависимостях параметров решетки  $b$  и  $c$  в окрестности фазового перехода несоизмерная-соизмерная фаза наблюдаются аномалии различного характера. Вдоль оси  $b$  параметр решетки в окрестности фазового перехода резко изменяется, в то время как вдоль оси  $c$  практически остается постоянным в интервале нескольких градусов.

По положению спутников в дифракционных спектрах, полученных при разных температурах образцов кристалла  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ , определены параметр несоизмерности  $\delta$  и его температурная зависимость. На рис. 4,а приведены температурные зависимости интенсивностей спутниковых рефлексов соизмерной и несоизмерной фаз  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ . На рис. 4,б представлена температурная зависимость параметра  $\delta$  в окрестности температуры  $T_c$  для образцов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ , необлученных и облученных дозой  $10^6 \text{ R}$ . Видно, что  $\delta$  не зависит от температуры как для необлученных, так и для облученных образцов, однако облучение приводит к увеличению параметра  $\delta$ , т.е. уменьшению волнового вектора модуляции и увеличению периода модулированной волны. Интенсивность спутника соизмерной фазы с ростом температуры уменьшается, а несоизмерной растет. Из этого рисунка видно, что в интервале температур  $\sim 20 \text{ K}$  ниже температуры фазового перехода несоизмерная-соизмерная фаза  $T_c$  наблюдается одновременное появление спутников как соизмерной, так и несоизмерной фазы. Происходит сосуществование двух фаз в достаточно большом интервале температур. Поэтому температуру фазового перехода несоизмерная-соизмерная фаза необходимо определять по исчезно-

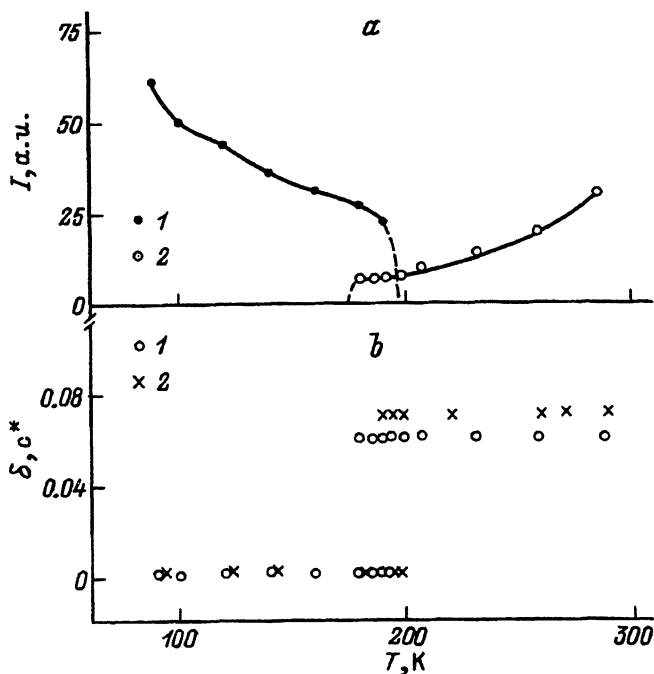


Рис. 4. а) Температурная зависимость интенсивностей спутников соразмерной (1) и несоизмерной (2) фаз для необлученных образцов. б) Изменение параметра несоизмерности  $\delta$   $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  в зависимости от температуры и  $\gamma$ -облучения для необлученных образцов (1) и для образцов, облученных дозой  $10^6$  R (2).

вению (при нагревании) или по появлению (при охлаждении) спутников соразмерной фазы. Следует отметить, что для образцов, облученных  $\gamma$ -квантами, интервал сосуществования двух фаз несколько меньше, чем для необлученных.

В режиме нагревания спутники соразмерной фазы в случае необлученных образцов исчезают при  $T = 196$  K, а в режиме охлаждения появляются при  $T = 193$  K, в случае образцов, облученных дозой  $10^6$  R, они исчезают при  $T = 199$  K и появляются при  $T = 196$  K соответственно, т.е. наблюдается небольшой гистерезис температуры фазового перехода  $T_c$ , а ее величина, как видно из приведенных данных, при облучении кристаллов увеличивается. Полученные нами результаты по температурной зависимости параметра несоизмерности для необлученных образцов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  близки к результатам [1]. Однако по нашим данным значение параметра несоизмерности  $\delta = 0.06$ , в то время как в [1]  $\delta = 0.04$ . Это, вероятнее всего, можно объяснить состоянием образцов, т.е. различной их дефектной структурой. Тем более что при облучении дозой  $10^6$  R, как нами показано,  $\delta$  увеличивается до 0.07, а интенсивность спутников несоизмерной фазы уменьшается. При дозе  $D = 10^7$  R спутник несоизмерной фазы исчезает, в то время как спутник соразмерной фазы наблюдается при всех дозах облучения, и интенсивность его не зависит от величины дозы.

Таким образом, показано, что в области перехода несоизмерная-соизмерная фаза в  $\text{Rb}_2\text{ZnVg}_4$  наблюдается небольшой температурный гистерезис параметра решетки  $b$  и температуры перехода  $T_c$ . Установлено, что в достаточно большом интервале температур ниже температуры фазового перехода  $T_c$  в  $\text{Rb}_2\text{ZnVg}_4$  наблюдается сосуществование соизмерной и несоизмерной фаз. Облучение образцов  $\gamma$ -квантами приводит к увеличению параметра несоизмерности  $\delta$  и температуры фазового перехода несоизмерная-соизмерная фаза  $T_c$ .

#### Список литературы

- [1] Ueda T., Iida S., Terauchi H. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 12, 3953 (1982).
- [2] Iizumi M., Gesi K. J. Phys. Soc. Jap. **52**, 7, 2526 (1983).
- [3] De Pater C.J., Axe J.D., Currat R. Phys. Rev. **B19**, 9, 4684 (1979).
- [4] Hogervorst A.C.R., de Wolf P.M. Solid State Commun. **43**, 3, 179 (1982).
- [5] Namoto K., Atake T., Chaudhuri B.K., Chihara H. J. Phys. Soc. Jap. **52**, 10, 3475 (1983).
- [6] Yamaguchi T., Sawada S., Takashige M., Nakamura T. Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L57 (1982).
- [7] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М. (1983). С. 218.