

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК В КРИСТАЛЛАХ $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ В ОБЛАСТИ LOCK-IN-ПЕРЕХОДА ПРИ ОДНООСНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЯХ

© Б.Ш.Багаутдинов, В.В.Гладкий, В.А.Кириков, И.М.Шмытько

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия  
(Поступила в Редакцию 30 октября 1995 г.)

Рентгеновскими исследованиями установлено, что одноосные механические напряжения в кристаллах  $\text{RbZnCl}_4$  приводят к повышению температуры lock-in-превращения и способствуют депиннингованию солитонов.

Тетрахлорцинкат рубидия ( $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ) ниже  $T_i = 303$  К переходит из высокотемпературной фазы, описываемой пространственной группой  $Pm\bar{c}n$  ( $b > c > a$ ), в несоизмеримо модулированную структуру с волновым вектором модуляции  $\mathbf{q} = (1/3 - \delta)\mathbf{c}^*$ , где  $\delta$  — параметр несоизмерности,  $\mathbf{c}^*$  — вектор обратной решетки [1]. Несоизмеримые модуляции структуры обусловлены вращением тетраэдров  $\text{ZnCl}_4^{-2}$  вокруг оси  $c$  и смещением ионов  $\text{Rb}^+$  вдоль оси  $a$  [2]. Ниже  $T_c = 194$  К в результате lock-in-превращения несоизмеримая фаза переходит в сегнетоэлектрическую ( $P2_1cn$ ) с вектором поляризации вдоль оси  $a$  и утроением периода решетки вдоль оси  $c$  исходной высокотемпературной фазы [3]. Согласно теории lock-in-переходов, несоизмеримая фаза при температурах, близких к  $T_c$ , характеризуется доменоподобной структурой, где соизмеримые области отделены друг от друга регулярно расположенными квазидоменными стенками — солитонами [4]. Существование в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  солитонов было подтверждено прямыми электронно-микроскопическими исследованиями [5,6]. При этом было показано [5], что плотность солитонов зависит от температуры и от качества исходного образца. В [7] было выдвинуто предположение о том, что плотность солитонов также изменяется под действием одноосных механических напряжений. Такое заключение было сделано на основе изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon_a$  кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в окрестности  $T_c$  в процессе одноосных механических нагружений.

В настоящей работе приводятся результаты рентгеновских исследований структурных особенностей lock-in-перехода в тетрахлорцинкате рубидия, на основе которых сделано заключение о депиннинговании солитонов под действием механических напряжений.

Исследовались монокристаллические образцы  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в форме параллелепипедов размером  $3 \times 2.5 \times 2 \text{ mm}$ , ориентированных своими ребрами вдоль кристаллографических осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  соответственно. Образцы вырезались из одного большого монокристалла, выращенного из водного раствора выпариванием при  $T = 297 \text{ K}$ .

Эксперимент проводился на рентгеновском дифрактометре D-500 (Siemens) ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Механические нагрузки на образцы осуществлялись в приставке, размещаемой в шахте гелиевого криостата [8]. Сжатие образцов осуществлялось в направлении оси  $b$  (компонента нагружения  $\sigma_{yy}$ ). Температура в термостате регулировалась с точностью  $\pm 0.1 \text{ K}$ .

Структурное состояние солитонной решетки оценивалось по изменению формы спутных рефлексов и по изменению параметра несоизмерности  $\delta$ , который вблизи  $T_c$  предполагался пропорциональным плотности солитонов. Значения  $\delta$  определялись по значениям межплоскостных расстояний для отражений (200) основной и  $(20 - (2/3 + \delta))$  модулированной решетки (рис. 1).

## 2. Результаты и обсуждение

Для выявления структурных особенностей, возникающих при механических воздействиях на кристалл, предварительно были проведены измерения температурного поведения параметра несоизмеримости в окрестности  $T_c$  при охлаждении и нагреве механически свободного кристалла. Эволюция профиля спутного рефлекса  $(20 - (2/3 + \delta))$  с температурой в окрестности  $T_c$  представлена на рис. 2. Обработка этих дифракционных спектров показывает, что переход из несоизмеримой фазы в соизмеримую и обратно осуществляется с температурным гистерезисом  $\Delta T = 1.5 \text{ K}$ , что примерно согласуется с данными по диэлектрической проницаемости [7]. Непосредственному переходу несоизмеримой фазы в соизмеримую при охлаждении и обратно при

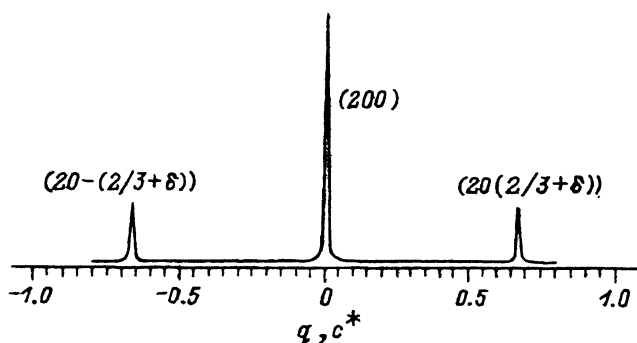


Рис. 1. Пример дифрактограммы, используемой для определения параметра несоизмеримости.  $T = 180 \text{ K}$ .

<sup>1</sup> Спутный рефлекс  $(20 - (2/3 + \delta))$  выбран потому, что первый порядок  $(20 - (1/3 + \delta))$  погашен из условий симметрии.

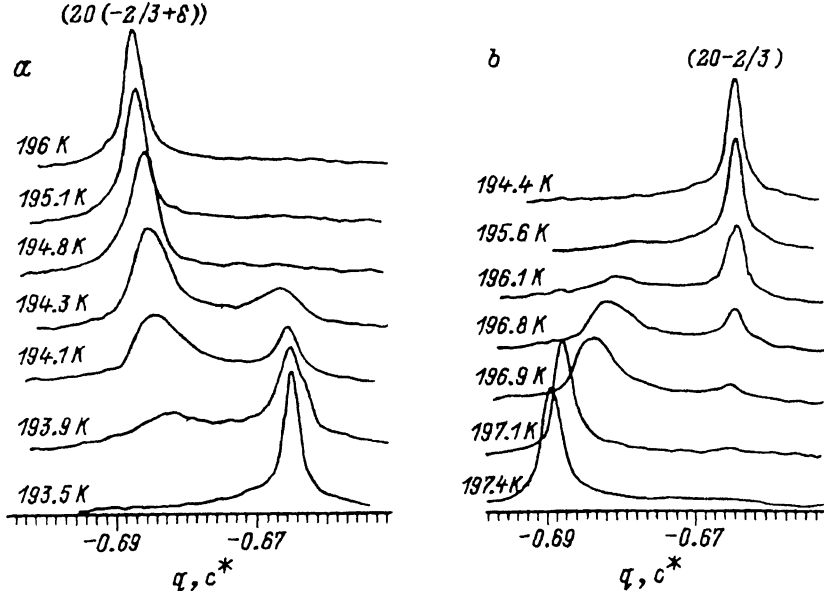


Рис. 2. Температурная эволюция дифракционных спектров в области двухфазного состояния для механически свободного кристалла.  
 а — в режиме охлаждения, б — в режиме нагрева.

нагреве предшествует область сосуществования фаз. Уширенный характер сосуществующих сателлитных рефлексов указывает на то, что эти фазы случайно распределены по образцу, образуя микродоменную блочную структуру.

Для выявления устойчивости модулированной структуры в области lock-in-превращения были проведены измерения характеристик сверхструктурных отражений в процессе длительных выдержек кристалла при нескольких фиксированных температурах вблизи  $T_c$ . Для температур, при которых наблюдается только одна фаза, выдержки в течение десятков часов не приводили к заметным изменениям ни в положении, ни в профилях сателлитных рефлексов, что указывало на относительно стабильное структурное состояние модуляций. При температурах выдержки в области двухфазности происходят релаксационные перестройки структуры с характерными временами релаксации порядка часа (рис. 3). Полученный результат, по-видимому, отображает процессы исчезновения (в цикле lock-in-перехода) и зарождения (при обратном превращении) солитонов, которые требуют определенного времени [9].

Для изучения влияния одноосного сжатия на параметры модулированной структуры регистрировались дифракционные спектры в зависимости от уровня механической нагрузки. Нагружение образцов осуществлялось при температурах, близких к  $T_c$ . На рис. 4,а представлены такие спектры для предварительно отожженного при комнатной температуре образца, который подвергался сжатию при  $T = 195.9$  К. Смещение рефлекса несоизмеримой фазы к положению будущего соизмеримого рефлекса отображает уменьшение параметра несоизмеримости  $\delta$  под действием механических напряжений. Поскольку в струк-

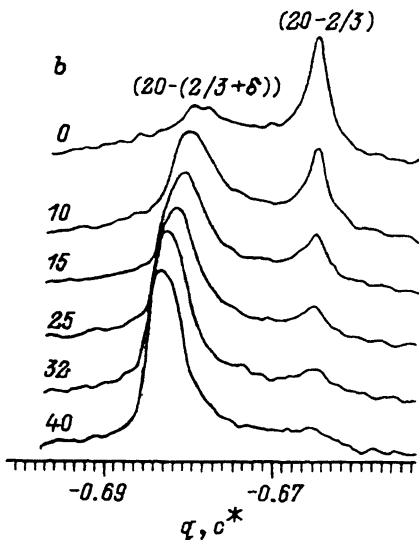
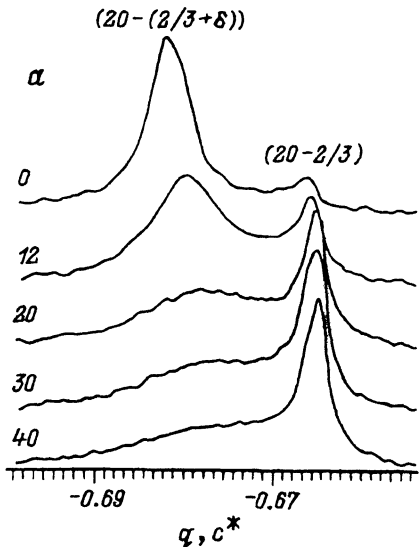


Рис. 3. Временная эволюция дифракционных спектров в области двухфазного состояния для механически свободного кристалла.

*a* — ниже  $T_c$ , *b* — выше  $T_c$ . Цифры около кривых — время в минутах.

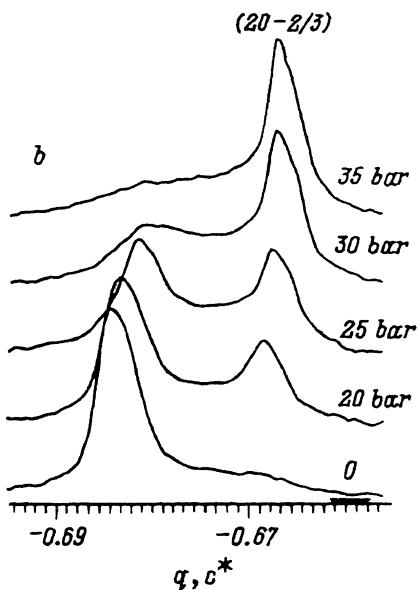
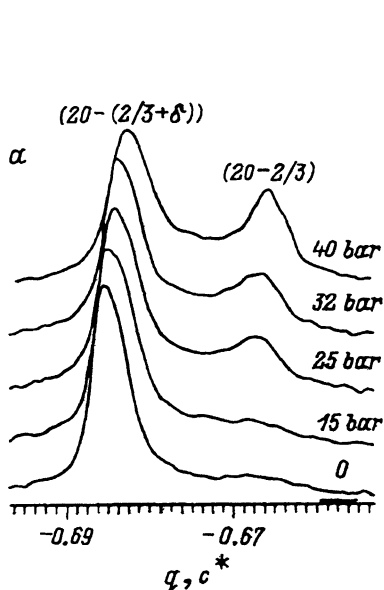


Рис. 4. Трансформация дифракционных спектров в зависимости от уровня механической нагрузки для  $T = 195.9$  (*a*) и  $194.9$  К (*b*).

турной модели солитонной решетки расстояние между солитонными стенками  $l$  определяется соотношением  $l = c/6\delta$ , уменьшение параметра несоизмеримости указывает на уменьшение плотности солитонов. Простая обработка приведенных спектров показывает, что при сжатии среднее расстояние между солитонами увеличивается от  $l \cong 115 \text{ \AA}$  для механически свободного кристалла до  $l \cong 128 \text{ \AA}$  при нагрузке 40 бар. Полученный результат является прямым подтверждением сделанного на основе измерений  $\epsilon_a$  предположения об уменьшении плотности солитонов при сжатии  $\sigma_{yy}$  [7].

Наряду со смещением рефлекса от несоизмеримой фазы наблюдаются его расширение и одновременное появление широкого пика соизмеримой фазы. Широкий профиль рефлекса соизмеримой фазы можно связать с малыми пространственными размерами фазы на этапе образования. Более сложная ситуация с объяснением уширения рефлекса от несоизмеримых модуляций. Здесь возможно несколько причин: уширение за счет неоднородной деформации солитонной решетки, уширение за счет сужения солитонных стенок и уширение за счет уменьшения областей когерентного рассеяния солитонной подрешетки. Проведенные эксперименты, к сожалению, не позволяют установить конкретный механизм уширения. Однако, поскольку образование протяженных участков соизмеримой фазы в несоизмеримой матрице сопровождается нарушением дальнего порядка несоизмеримой фазы, можно предположить, что это уширение обусловлено уменьшением областей когерентного рассеяния.

Начиная с момента появления соразмерной фазы, увеличение напряжения сжатия приводило к пропорциональному росту интенсивности сателлитного пика соизмеримой фазы, что является указанием увеличения суммарного объема соизмеримых микродоменов. Однако после достижения нагрузки  $\sigma_{yy} = 40 \text{ бар}$  дальнейшее увеличение напряжения  $\sigma_{yy}$  вплоть до критических нагрузок, при которых происходило растрескивание образца ( $\sim 60 \text{ бар}$ ), не приводило к существенному изменению в профиле сателлитных рефлексов (эффект насыщения).

Увеличение доли соизмеримой фазы на начальных этапах нагружения может быть обусловлено как повышением температуры фазового перехода в поле механических напряжений, так и переходом кристалла в равновесное состояние за счет депиннингования, аналогично тому, что происходит в механически свободном кристалле в процессе выдержки в двухфазной области (рис. 3). Эффект насыщения однозначно указывает на существование депиннигующего действия механических напряжений.

Для установления факта простого повышения температуры превращения под действием одноосных механических напряжений был осуществлен эксперимент с нагружением кристалла при температуре более близкой к  $T_c$  ( $T = 194.9 \text{ K}$ ). Трансформация спектров в зависимости от уровня механической нагрузки в этом случае показана на рис. 4, б. Видно, что уже при напряжениях порядка  $\sigma_{yy} = 35 \text{ бар}$  на дифрактограммах остается только сателлитный рефлекс от соизмеримых модуляций структуры. Это означает, что в кристалле при сжатиях  $\sigma_{yy}$  наряду с депиннигующим эффектом осуществляется и повышение  $T_c$ .

Как показали длительные выдержки образца при постоянном уровне нагрузки, двухфазные состояния, создаваемые механическими воз-

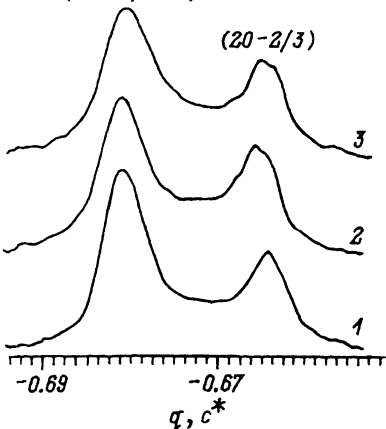
$(20-2/3)$  $(20-(2/3+\delta))$  $(20-2/3)$  $(20-(2/3+\delta))$ 

Рис. 5. Вид дифракционного спектра во времени при механических нагрузках на образец  $\sigma_{yy} > 40$  бар.  $T = 195.9$  К  
 $t$  (h): 1 — 0, 2 — 3, 3 — 13.

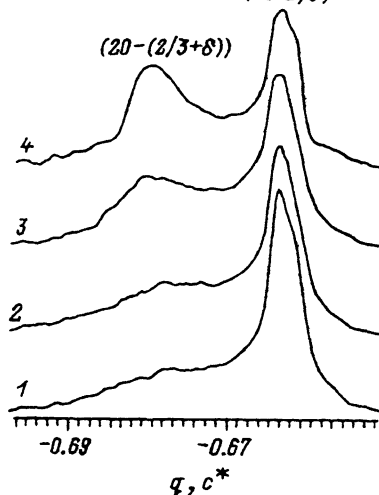


Рис. 6. Временная эволюция дифракционных спектров в режиме нагрева после снятия одноосных механических напряжений.  $T = 195.9$  К.  
 $t$  (h): 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3.5.

действиями, стабильны во времени. Кроме того, структурные состояния, созданные в процессе нагрузки, также оказываются стабильными. Так, после снятия напряжения в профиле сосуществующих в двухфазном состоянии сателлитных рефлексов не выявляется никаких изменений даже после выдержки механически свободного образца в течение 10 h (рис. 5). Причину такой стабильности двухфазного состояния в процессе и после нагружений можно связать с депиннингованием солитонной решетки в поле механических напряжений.

Для выявления структурных процессов под действием механических напряжений в режиме нагрева предварительно охлажденный ниже  $T_c$  образец нагружался до  $\sigma_{yy} = 30$  бар, а затем нагревался до температуры  $T = 195.9$  К, которая соответствует двухфазному состоянию механически свободного кристалла. В сжатом состоянии кристалл при этой температуре оставался в соизмеримой фазе. После снятия нагрузки образец постепенно в течение нескольких часов переходил в равновесное двухфазное состояние (рис. 6).

Если в цикле охлаждения после снятия нагрузки структурное состояние кристалла не изменялось, то при снятии нагрузки в режиме нагрева протекают структурные процессы, после завершения которых в кристалле наряду с соизмеримой реализуется несоизмеримая фаза. Различие релаксационных процессов после снятия нагрузки в режиме охлаждения и нагрева наглядно подчеркивает, на наш взгляд, депиннигующее действие механических нагрузок в режиме охлаждения и повышение  $T_c$  в режиме нагрева. Протекание структурных перестроек после снятия нагрузки в режиме нагрева означает возврат кристалла в равновесное состояние, отвечающее понижению  $T_c$ .

Полученные результаты позволяют выдвинуть гипотезу о природе депиннигования под действием ориентированных механических напряжений. Действительно, переход в равновесное состояние под

действием механических нагрузок, как отмечалось, сопровождается уменьшением плотности солитонов. Это означает, что происходит не просто срыв солитонов с пиннингующих центров, а и их уничтожение. Поскольку по разные стороны от солитонной стенки направления поляризации кристаллических ячеек противоположны, сложно представить уничтожение солитона внутри солитонной решетки без нарушения ее когерентности, так как области с разными поляризациями должны как-то примыкать друг к другу. Более естественным является выход солитона на поверхность кристалла или межзеренную границу. В обычных кристаллах перемещение отдельных кристаллических плоскостей в поле механических напряжений осуществляют дислокации. Можно предположить, что и в случае солитонной решетки выход солитонов на межзеренные границы или поверхность образца в поле механических напряжений также осуществляют дефекты солитонной решетки типа дислокаций. В таком предположении обнаруженный эффект депиннигования отображает наличие таких «дислокаций» в подрешетке солитонов. Одноосное сжатие в этом случае приводит к пластической деформации солитонной подрешетки и как следствие к уменьшению солитонов за счет выхода «дислокаций» на поверхность образца или на межзеренные границы. В такой модели депиннигование обусловлено не срывом солитонов, а срывом «дислокаций» с пиннингующих центров.

Работа поддержана грантом ИНТАС-93-3230, проектом РФФИ № 94-02-04826 и частично проектом РФФИ № 93-02-14163.

#### Список литературы

- [1] Gesi K., Iizumi M. J. Phys. Soc. Jap. **46**, 697 (1979).
- [2] Lu H.M., Hardy J.R. Phys. Rev. **B45**, 14, 7609 (1992).
- [3] Cummins H.Z. Phys. Rep. **185**, 211 (1990).
- [4] Bak P. Rep. Prog. Phys. **45**, 587 (1982).
- [5] Bestgen H. Solid State Commun. **58**, 3, 197 (1986).
- [6] Tsuda R., Yamamoto N., Yagi K. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 6, 2057 (1988).
- [7] Гладкий В.В., Кириков В.А., Желудев И.С., Гаврилова И.В. ФТТ **29**, 6, 1690 (1987).
- [8] Боровиков В.В., Круц Л.С., Медько Г.С., Новомлинский А.А., Рязанкин Г.А., Шмытько И.М. Приборный комплекс для низкотемпературных исследований при внешних воздействиях. Препринт ИФТТ АН СССР. Черногоровка (1984).
- [9] Hamano K., Sakata H., Ema K. J. Phys. Soc. Jap. **54**, 5, 2021 (1985).