

## МНОГОВОЛНОВЫЕ МОДУЛИРОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ TMA-ZnCl<sub>4</sub>

Б.Ш.Багаутдинов, В.В.Гладкий\*, С.Н.Каллаев\*, В.А.Кириков\*,  
И.М.Шмытько

Институт физики твердого тела РАН  
142432 Черногловка, Россия

\*Институт кристаллографии РАН  
117333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 декабря 1993 г.

Рентгеновскими исследованиями показано, что в кристаллах TMA-ZnCl<sub>4</sub> одноосное механическое напряжение индуцирует структурные состояния с сосуществованием нескольких волн модуляций в одном кристаллографическом направлении. При этом, в зависимости от температуры, приложения нагрузки возможны как суперпозиция нескольких волн модуляций во всем объеме, так и доменоподобное строение образца.

Кристаллы тетрахлорцинкат-тетраметиламмония  $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$  (TMA-ZnCl<sub>4</sub>) имеют  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-типа структуру в исходной высокотемпературной фазе (пространственная группа *Pmcn*) ( $b > c > a$ ) и при атмосферном давлении претерпевают пять структурных фазовых переходов *Pmcn* – несоразмерная фаза – *P2<sub>1</sub>cn* – *P112<sub>1</sub>/n* – *P12<sub>1</sub>/c1* – *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>* соответственно при 23; 7; 3,4; -92; -112°С. Единственная полярная фаза *P2<sub>1</sub>cn* справа по температурной оси граничит с несоразмерной фазой и слева – с сегнетоэластической *P112<sub>1</sub>/n*. В несоразмерной фазе модуляции характеризуются волновым вектором  $q_1 = (\frac{2}{5} + \delta)c^*$ , где  $\delta$  – параметр несоразмерности,  $c$  – параметр исходной фазы. В полярной фазе спонтанная поляризация направлена вдоль оси  $a$  и параметр элементарной ячейки вдоль оси  $c$  в пять раз больше, чем в исходной фазе ( $q_2 = \frac{2}{5}c^*$ ). В сегнетоэластической фазе происходит утроение ячейки вдоль оси  $c$  ( $q_3 = \frac{1}{3}c^*$ ).

Известно, что кристаллическая решетка в этих кристаллах чувствительна к внешним воздействиям. В частности, гидростатическое давление  $p > 1$  кбар приводит к исчезновению полярной фазы [1]. В работе [2] измерениями диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации было показано, что полярная фаза также полностью исчезает при одноосных сжатиях кристалла в направлениях, перпендикулярных спонтанной поляризации. При этом оказалось, что критические механические нагрузки  $\sigma_{кр}$  приблизительно в 40 раз меньше  $p_{кр}$ .

В настоящей работе изучены структурные аспекты влияния механических одноосных напряжений на фазовую диаграмму TMA-ZnCl<sub>4</sub> в области существования полярной фазы.

Для проведения исследований из монокристалла TMA-ZnCl<sub>4</sub> были вырезаны пластины размерами  $2 \times 3 \times 3,5$  мм, ориентированные своими гранями вдоль кристаллографических осей  $a, b, c$ , соответственно. Эксперимент проводился на рентгеновском дифрактометре D-500 (SIEMENS) (CuK $\alpha_1$ -излучение). Для меньшего радиационного повреждения образцов измерения проводились при

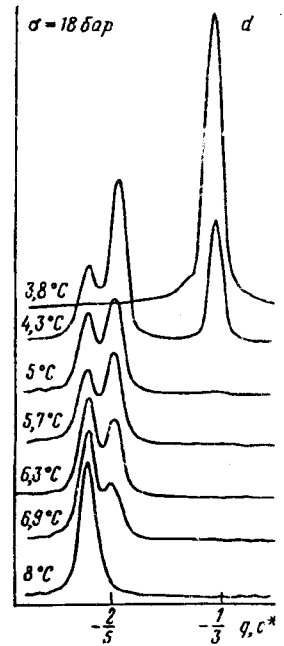
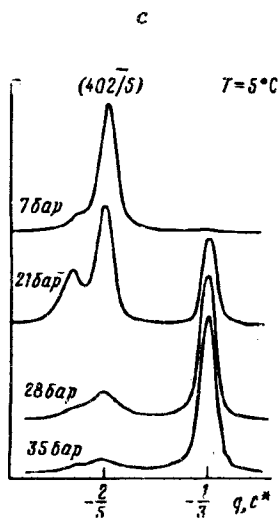
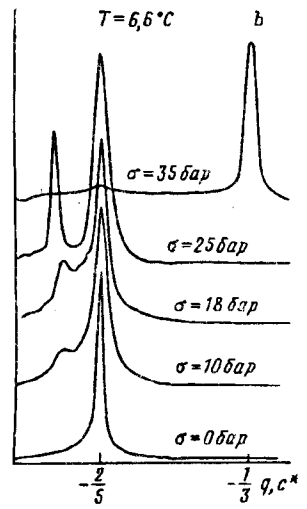
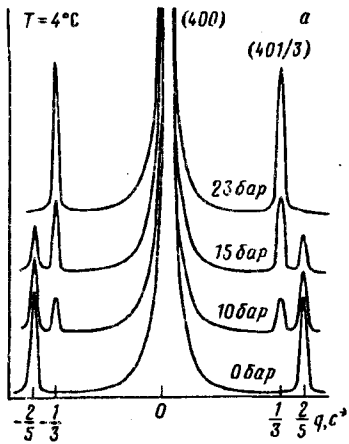


Рис.1. Трансформация дифракционных спектров полярной фазы TMA-ZnCl<sub>4</sub> при механических нагрузках в низкотемпературной (а), и высокотемпературной (б), среднетемпературной областях (с) и при изменении температуры в режиме постоянной нагрузки (д)

низких дозах излучения (20кВ×8 мА). Механические воздействия на образец осуществлялись вдоль оси *b* ( $\sigma_{yy}$ -напряжение) в специальной приставке, размещаемой в криостате. Температура и величина сжатия кристалла регулировались с точностью 0,1°C и 0,5бар, соответственно. Структурное состояние кристалла оценивалось по профилю и положению сателлитных рефлексов, сопровождающих в модулированных фазах брегговские отражения (200) и (400).

Для выявления структурных особенностей эффекта подавления сегнетоэлектричества одноосное механическое напряжение прикладывалось в разных температурных точках полярной фазы, а также проводилось прохождение температурного интервала, включающего полярную фазу, при постоянной нагрузке на кристалл.

Обнаружено, что одноосное механическое напряжение существенно изменяет модуляционное состояние кристалла в температурной области полярной фазы. В зависимости от температуры, при которой прикладывалось механическое напряжение, и от величины сжатия кристалла на дифракционных картинах узлового ряда  $[h0\bar{l}]$  (рис.1) наблюдаются разные сочетания сосуществующих сателлитных рефлексов. При сжатии кристалла в низкотемпературной части полярной фазы при  $T = 4^\circ\text{C}$  (рис.1а) наряду с исходными сателлитами в позициях  $q_2 = \frac{2}{5}c^*$  на дифрактограмме появляются сателлиты в позициях  $q_3 = \frac{1}{3}c^*$ . С увеличением сжатия кристалла интенсивность сателлитных рефлексов полярной фазы перекачивается в сателлиты, соответствующие модуляциям с  $q_3 = \frac{1}{3}c^*$ , то есть сегнетоэластическая компонента модуляций увеличивается за счет полярной, и этот процесс заканчивается полным исчезновением сателлитов полярной компоненты при  $\sigma_{yy} > 23$  бар.

Экспериментальные результаты при сжатии кристалла в верхней части полярной фазы в температурной точке  $T = 6,6^\circ\text{C}$  представлены на рис.1б. Видно, что сжатие кристалла в этом случае приводит к появлению на дифрактограмме дополнительного сателлита, соответствующего модуляциям в несоразмерной фазе ненапряженного кристалла. С увеличением сжатия сателлит несоразмерной компоненты модуляций увеличивается по интенсивности и его центр тяжести смещается, что означает увеличение параметра несоразмерности в решетке. При критических напряжениях  $\sigma_{yy} > 33$  бар в кристалле и при этой температуре остается фактически только сегнетоэластическая компонента модуляций с  $q_3 = \frac{1}{3}c^*$ .

Дифрактограммы при сжатии кристалла в среднетемпературной области полярной фазы представлены на рис.1с. В этом случае наблюдается сосуществование сателлитов в позициях  $(\frac{2}{5} + \delta)c^*$ ,  $\frac{2}{5}c^*$ ,  $\frac{1}{3}c^*$ , то есть одноосное механическое напряжение кристалла индуцирует многоволновые модуляции структуры, характеризующиеся сосуществованием с исходным сателлитом полярной фазы сателлитных рефлексов, соответствующих несоразмерной и сегнетоэластической фазам. При увеличении сжатия кристалла интенсивность сателлита полярной компоненты сначала перекачивается в сателлиты двух других компонент модуляций, а при значениях  $\sigma_{yy} > 33$  бар фактически остается только низкотемпературная сегнетоэластическая компонента модуляций.

Многоволновые модулированные состояния, характеризуемые на дифрактограммах сосуществованием нескольких сателлитных рефлексов, наблюдаются также в кристалле в режиме  $\sigma_{yy} = \text{const}$  при прохождении температурного интервала полярной фазы, см. рис.1д.

Важно отметить, что во всех рассмотренных случаях наблюдаемые при сжатии кристалла изменения сателлитных рефлексов обратимы, что проявляется в восстановлении исходного состояния при уменьшении и снятии нагрузки на образец. При этом полученные результаты не связаны с неоднородностью

распределения нагрузки или температуры по кристаллу, что подтверждается неизменным отношением интенсивностей сосуществующих сателлитных рефлексов для разных рентгенографируемых участков (размером  $\sim 100$  мкм) образца. Таким образом, одноосные механические напряжения в области полярной фазы в кристалле TMA-ZnCl<sub>4</sub> преобразуют исходные модуляции с  $q_2 = \frac{2}{5}c^*$  в модулированное состояние с несколькими компонентами, а именно,  $q_1 = (\frac{2}{5} + \delta)c^*$ ,  $q_2 = \frac{2}{5}c^*$  и  $q_3 = \frac{1}{3}c^*$ , соответствующими несоразмерной, полярной и сегнетоэластической фазам в ненапряженном кристалле.

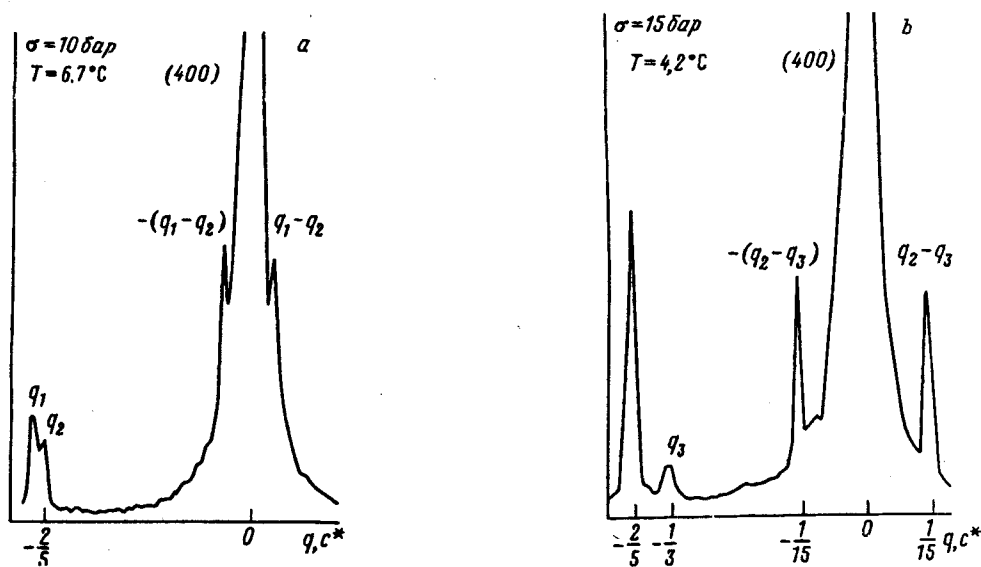


Рис.2. Дифракционные спектры, отображающие суперпозицию волн модуляций несоразмерной и полярной (а), полярной и сегнетоэластической фаз (б)

При сосуществовании сателлитных рефлексов на дифрактограммах наблюдаются две разные ситуации, указывающие на различную природу реализации в кристалле многоволновых модуляций. На рис.2 представлены дифрактограммы, на которых при сосуществовании сателлитных рефлексов  $q_1 = (\frac{2}{5} + \delta)c^*$ ,  $q_2 = \frac{2}{5}c^*$  и  $q_3 = \frac{1}{3}c^*$  наблюдаются также дополнительные сателлитные рефлексы, соответствующие волновым векторам модуляций  $q_1 - q_2 = \delta c^*$  (рис.2а) и  $q_2 - q_3 = \frac{1}{15}c^*$  (рис.2б), соответственно. Эта ситуация реализуется при деформировании кристалла в высокотемпературной и среднетемпературной областях полярной фазы. Обнаружение разностных волновых векторов в обратном пространстве однозначно указывает на то, что модуляция структуры в этом случае характеризуется суперпозицией волн сосуществующих  $q$ -компонент. Эффект подавления сегнетоэлектричества при сжатии кристалла в такой ситуации заключается в уменьшении амплитуды модуляции полярной компоненты вплоть до ее исчезновения, поскольку интенсивности сателлитов разных компонент определяются амплитудами участвующих в суперпозиции волн.

В случае сжатия в низкотемпературной области полярной фазы (рис.1а) разностные волновые векторы не зафиксированы. Можно предположить, что в

этом случае кристалл состоит из чередующихся областей (доменов) с различными векторами модуляций. Эффект подавления полярной фазы при сжатии кристалла в этом случае объясняется уменьшением объемной доли доменов этой фазы и полным их исчезновением при критических напряжениях. Вопрос об энергетической целесообразности реализации при одноосных механических напряжениях суперпозиционного или доменного строения многоволновых модулированных состояний требует дополнительных исследований.

Часть работы выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-02-14163).

- 
1. H.Z.Cummins, *Phys. Rep.* **185**, 211 (1990).
  2. С.Н.Каллаев, В.В.Гладкий и др., *ЖЭТФ* **98**, 1804 (1990).