

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ СОИЗМЕРИМАЯ – НЕСОИЗМЕРИМАЯ – СОИЗМЕРИМАЯ ФАЗА В α -ZnP₂ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.У.Шелег, В.В.Зарецкий

Рентгенографическим методом в α -ZnP₂ обнаружена интересная последовательность фазовых переходов (ФП). Показано, что эта последовательность ФП связана с найденной в α -ZnP₂ модулированной структурой, которая представляет собой солитонную решетку.

1. В последнее время экспериментально обнаружено, что в некоторых областях температур и давлений многие кристаллы спонтанно проявляют периодическую модуляцию¹, период которой бывает как кратен (соизмеримая фаза) так и не кратен (несоизмеримая фаза) периоду исходной решетки. Проблема несоизмеримых фаз и фазовых переходов соизмеримая – несоизмеримая фаза недавно стала объектом интенсивного изучения^{2, 3}. В большинстве случаев переходы из соизмеримой в несоизмеримую фазу происходят путем образования регулярного ряда доменных стенок (солитонов) незначительной ширины l_0 , разделяющие почти соизмеримые области^{4, 5}. Изучение этих переходов главным образом вызвано тем, что до сих пор не все известно о механизме образования солитонов, о их динамических и структурных характеристиках. В предлагаемом сообщении представлены экспериментальные результаты по исследованию ФП и модулированных структур (солитонов), обнаруженных в α -ZnP₂.

2. При детальном рентгенографическом исследовании монокристаллов α -ZnP₂ нами обнаружена необычная последовательность ФП (рис. 1), которые на температурной зависимости параметров решетки проявляются в виде сдвоенных изломов, между которыми параметры решетки не изменяются, а интенсивности дифракционных рефлексов рентгеновских лучей в точках аномалий имеют минимумы (рис. 2). Наблюдается небольшой гистерезис (рис. 1). Аналогичные ФП были обнаружены нами и в моноклинном β -ZnP₂. Наблюдаемые ФП в α -ZnP₂ по характеру изменения параметров решетки с температурой близ-

ки к переходам второго рода, в то же время переходы сопровождаются заметным гистерезисом, характерным для ФП первого рода. Это не позволяет однозначно отнести исследуемые переходы ни к ФП первого рода, ни к ФП второго рода. В последние годы, однако, экспериментально обнаружены объекты, проявляющие аналогичное поведение ^{7, 8}. В этих переходах параметр порядка и связанные с ним величины меняются непрерывно, в то же время ФП сопровождаются заметным гистерезисом. Объяснение этому явлению до сих пор не найдено, однако универсальность такого поведения позволила авторам работы ⁴ сделать предположение о том, что оно является общим свойством переходов между соизмеримыми и несоизмеримыми фазами. Таким образом, на основе анализа характера аномалий измеренных нами параметров можно предположить, что ФП в α -ZnP₂ связаны с последовательной сменой сверхструктур, проходящих через несоизмеримое состояние. Для проверки этого предположения был предпринят поиск модулированных структур.

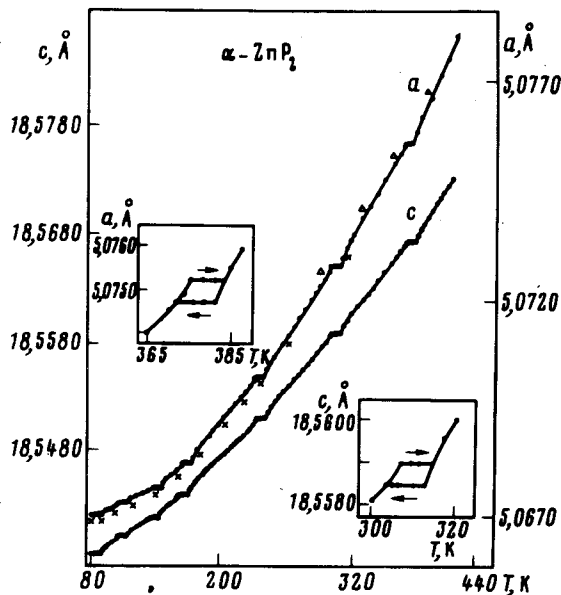


Рис. 1. Температурная зависимость параметров решетки тетрагонального ZnP₂ (x — данные работы ¹³, Δ — данные работы ¹²)

3. Рентгеновские исследования сверхструктуры проводились на аппаратуре и гониометре, описанных в работе ⁶. Чувствительность регистрирующей аппаратуры составляла 3 — 10 имп/сек. Это позволило обнаружить в α -ZnP₂ от плоскости 00l рефлексy 001, 002, 003, 005, 006, 007, 009, 00.10, 00.11, 00.13, 00.15, 00.17, 00.18 и 00.19, которые запрещены в этой структуре вследствие наличия винтовой симметрии четвертого порядка. Вблизи запрещенных рефлексов с четными индексами были обнаружены дополнительные сверхструктурные рефлексy (CP). Характерно, что наблюдалось небольшое расщепление этих рефлексов. С целью выяснения природы обнаруженных CP были проведены температурные исследования их положения и интегральные интенсивности CP в области температур 80 — 500 К. Температурный шаг измерений составил ~ 3 К. На рис. 3 представлена температурная зависимость интегральной интенсивности CP и периода модуляции сверхструктуры, рассчитанного по формуле $\Delta\theta = \lambda/2l \cos\theta$ ⁹. Как видно из рис. 3, период модуляции сверхструктуры с температурой уменьшается, а температурные области аномалий в виде изломов на кривых $l = f(T)$, $J_{cp} = f(T)$ совпадают с температурными областями аномалий, наблюдаемых на температурных зависимостях параметров решетки α -ZnP₂. Это свидетельствует о том, что обнаруженные ФП в α -ZnP₂ связаны с наличием модулированной структуры, которая исчезает при $T \sim 385$ К. Очень большой период модуляции ($l = 630$ Å при $T = 80$ К) является характерным для решетки солитонов ¹⁰, и рост интенсив-

ности CP в области температур 172 – 307 К можно объяснить увеличением их плотности 11 , а резкий спад (рис. 3) – разрушением солитонной решетки.

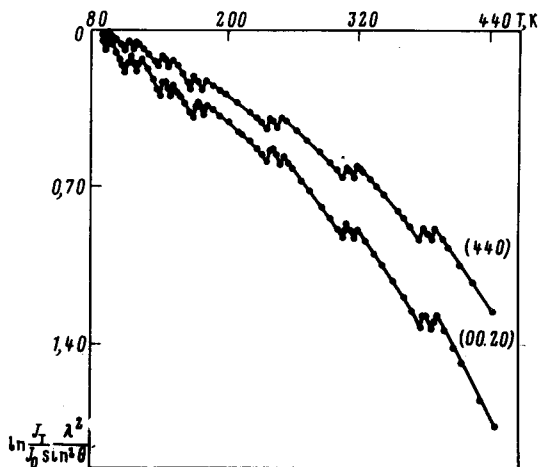


Рис. 2. Температурная зависимость $(\ln J_T / J_0) (\lambda^2 / \sin^2 \theta)$ для рефлексов (440) и (00.20) α - ZnP_2

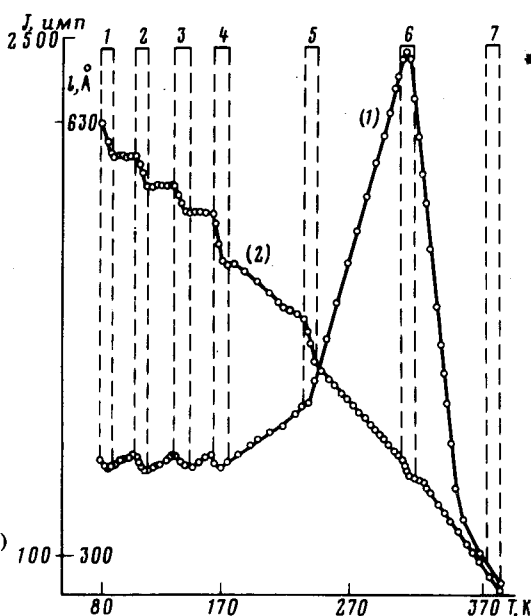


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности CP (1) и периода модуляции сверхструктуры (2) тетрагонального ZnP_2 . (Площадки 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 соответствуют температурным областям, где период решетки α - ZnP_2 не изменяется)

4. Анализ температурных зависимостей $l(T)$ и $J_{cp}(T)$ позволил сделать нам следующие выводы.

а) В областях между площадками 1, 2, 3, 4 (рис. 3) существует соизмеримая фаза, в которой солитоны закреплены барьером Пайерлса 3 , а расстояние между ними не изменяется (рис. 3). Увеличение интенсивности CP в этих областях вероятнее всего связано с увеличением размеров солитонов $^{3, 11}$.

б) В областях площадок 1, 2, 3 и 4 существует несоизмеримая фаза, в которой солитоны не закреплены $^{2, 3, 11}$. В районе этих площадок с ростом температуры наблюдается уменьшение расстояния между ними (т. е. периода сверхструктуры) и, соответственно, увеличение плотности солитонов.

в) Исходя из определения дьявольской лестницы $^{1-3}$, можно предположить о наличии неполной дьявольской лестницы в интервале температур 80 – 172 К, так как переходы между соизмеримыми фазами происходят не скачкообразно, а через несоизмеримое состояние, которое занимает температурный интервал ~ 8 К.

г) В температурных областях между площадками 4, 5, 6 и 7 наблюдается плавное уменьшение периода сверхструктуры в отличие от вышеуказанных областей, где период модуляции не изменяется. В данном случае в этих областях также существует соизмеримое состояние, только здесь область изменения $l(T)$ представляет собой последовательность дискретных соизмеримых конфигураций, переход между которыми сопряжен с преодолением потенциальных барьеров. Предполагается, что в этих областях существует полная дьявольская лестница 3 .

Литература

1. Aubry S. J. Phys. (France), 1983, 44, 147.
2. Joos B., Bergersen B., Gooding R.J., Pliscke M. Phys. Rev., 1983, B27, 467.
3. Bak P. Rep. prog. phys., 1982, 45, 587.

4. *Unruh H.-G.* J. Phys. C: Solid State Phys., 1983, **16**, 3245.
5. *Blinc R.* Phys. scr., 1982, T1, 138.
6. *Шелег А.У., Зарецкий В.В.* ФТТ, 1983, **25**, 10, 3174.
7. *Hamano J.* Phys. Soc. Jap., 1980, **49**, 2276.
8. *Mashiyama H.* J. Phys. Soc. Jap., 1982, **51**, 2538.
9. *Ханачев Ю.П., Кузнецов Г.Ф.* Кристаллография, 1983, **28**, 1, 27.
10. *Palatnik L.S.* Thin Solid Films, 1980, **66**, 3.
11. *Люксютов И.Ф.* УФЖ, 1983, **26**, 9, 1281.
12. *Sheleg A.U., Peljo E., Suortti P.* Phys. Stat. Sol., 1980, **A63**, 751.
13. *Sheleg A.U., Kutas A.A., Tekhanovich N.P.* Phys. Stat. Sol., 1980, **A58**, K179.

Институт физики твердого тела
и полупроводников
Академии наук Белорусской ССР

Поступила в редакцию
7 января 1984 г.