

# 杂质对 $K_2ZnCl_4$ 晶体无公度结构 相变的影响\*

张存洲 张光寅 俞 平

南开大学物理系,天津 300071 天津大学物理系,天津 300072

1991年7月5日收到

对  $K_2ZnCl_4$  铁电晶体在无公度-公度转变的相变点附近的孤子行为进行了研究。发现在相变点附近杂质使介电函数明显偏离居里-外斯定律,并导致介电峰值的明显下降;同时还发现杂质对升温相变点  $T^{\uparrow}$  较之对降温相变点  $T^{\downarrow}$  有更大的影响,这与  $Rb_2ZnCl_4$  等晶体中的情况恰好相反。采用朗道自由能理论可较好地描述杂质在相变点附近对介电函数的影响。分析表明滞后效应主要决定于杂质的钉扎作用,但并不否定晶格的派尔斯畸变势的影响,特别是在较纯的样品中更是如此。

PACC: 3119;3241

## 一、引 言

铁电晶体  $A_2BX_4$  ( $A = K, Rb, (NH_4), N(CH_3)_4$ ;  $B = Zn, Se, Be, Cu, Co$ ;  $X = Cl, Br, O$ ) 随温度的变化经历了正常相-无公度相-公度相的转变。在公度相中晶格常数三倍于正常相  $c$  轴的晶格常数  $C_0$ , 自发极化沿  $a$  轴方向 (本文采用正常相空间群  $P_{mc21}$ ,  $b > c > a$ )。在无公度相中存在无公度调制波, 这表现在 X 射线衍射的超结构点随温度的连续变化上。对铁电  $A_2BX_4$  类晶体几乎所有的性质 (如电学、光学、力学、晶格动力学、X 射线衍射及中子衍射、布里渊散射、核磁共振等) 进行了实验研究后, 人们又集中对相变机制进行研究。

介电函数  $\epsilon_0$  在无公度-公度相变 (又称 lock-in 相变) 中存在热滞后效应<sup>[1]</sup>。由于无公度调制波在靠近 lock-in 相变点时发生严重畸变, 形成多孤子晶格, 因此孤子在相变中的行为令人关注。通常认为热滞后效应与孤子被钉扎相关联, 目前对钉扎的机制有两种观点: 一种是杂质钉扎<sup>[2]</sup>, 另一种观点认为由于晶格的派尔斯畸变势<sup>[3]</sup>, 造成了孤子的钉扎行为。近几年陆续报道了用电子显微镜观察到晶体中的孤子<sup>[4]</sup>, 其结构形态及随温度的变化与理论预言的孤子动力学过程一致, 但对孤子钉扎的机制尚不能很好地解释。

杂质对相变的影响已有许多报道<sup>[5-9]</sup>, 在本工作中, 我们发现在  $K_2ZnCl_4$  晶体中与  $Rb_2ZnCl_4$  等晶体类似, 在相变点附近杂质使介电函数明显偏离居里-外斯定律, 同时还发现杂质对升温相变点  $T^{\uparrow}$  较之对降温相变点  $T^{\downarrow}$  有更大的影响, 这与  $A_2BX_4$  类晶体中正

\* 国家自然科学基金资助的课题。

离子杂质的情况恰好相反。此外,分析还表明,在 lock-in 相变中的滞后效应主要与杂质作用有关,但并不排除晶格的派尔斯畸变势的影响,特别是在较纯的样品中更是如此。

## 二、实 验

介电常数的测量结果如图 1 所示。采用 CTE-1 型 C-V 特性仪测量样品的电容。样品厚为 1.5mm,面积为 25mm<sup>2</sup>,表面镀上电极。温度控制采用 DWT-702 型控温仪,控温精度为 0.1°C。

经过多次循环进行升温、降温的测量,升降温速率为 0.2°C/min。这一过程相当于对

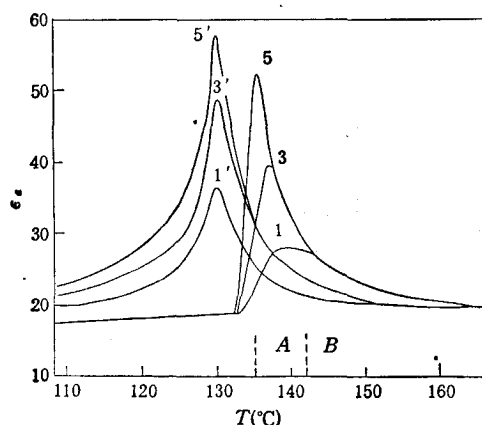


图 1  $K_2ZnCl_4$  晶体在 lock-in 相变点附近介电函数  $\epsilon'$  随温度的变化 1, 3, 5 为升温曲线; 1', 3', 5' 为降温曲线; 数字对应升降温次数

晶体进行了升温退火处理。我们已经证实了退火时晶体中被除去的杂质为  $OH^-$ , 并研究了  $OH^-$  杂质含量随退火时间的变化<sup>[10]</sup>。从图 1 的介电曲线中可看到存在明显的滞后效应。随着杂质含量的减小(对应升温、降温循环 1, 2, 3, 4, … 次), 升温相变点  $T_c^+$  降低, 降温相变点  $T_c^-$  几乎不变, 同时介电峰逐渐升高。介电峰的高度与测量时所施加电场的频率还有关系, 在这里频率为 1MHz。我们还进行了 1kHz 频率的测量, 结果介电峰值在升温时为 70 左右, 降温时为 80 左右。与前人的结果一样, 降温后介电峰拖了个很长的尾部。

升温后介电常数在 lock-in 相变点之上分为 A、B 两个区域。在区域 A, 介电常数不满足居里-外斯定律, 且随杂质增多变化显著, 并导致介电峰的明显下降。在区域 B, 介电常数满足居里-外斯定律, 基本上与杂质无关。

## 三、结果分析与讨论

### 1. 杂质对介电函数的影响

$K_2ZnCl_4$  晶体与其它多数  $A_2BX_4$  类晶体一样, 在高温相具有  $\beta-K_2SO_4$  结构。单胞由四个  $ZnCl_4^{2-}$  四面体和八个  $K^+$  离子组成, 无公度相中  $K^+$  离子的位移造成无公度调制波。在晶体生长中引入的  $OH^-$  杂质通常位于间隙(如缺陷)中, 杂质对无公度调制波的作用可用随机电场来描述。当靠近 lock-in 相变点时, 无公度调制波发生畸变, 每个畸变的调制波就是一个孤子。在无公度铁电体中, 孤子是被反向极化畴分开的, 电场对孤子的作用相当于在孤子上产生一个压力, 换言之, 对应某些畴的扩大, 而另一些畴则减小。

介电函数随杂质浓度的变化与晶体加上偏压电场的变化类似, 这说明将杂质作为内场来处理是可行的。当存在电场的情况下需考虑电场引入的附加势能。Blinc 和 Prelosk 等人<sup>[2]</sup>把杂质作为随机内场, 计算了 lock-in 相变点附近的介电行为。如前所述, 电场对

孤子的作用相当于产生一个压力,在电场存在的情况下,以孤子坐标表示的平均自由能为

$$F = \frac{1}{x_+ + x_-} [2F_0 + ae^{-bx_+} + ae^{-bx_-} + cE(x_- - x_+)],$$

其中  $x_+$ ,  $x_-$  表示孤子间的距离,即具有正极化和负极化的公度区域的宽度。 $F_0$  为每单位表面的孤子能,由各向异性项和 Lifshitz 项之差给出。等号右端第二、三项为孤子间的排斥相互作用,第四项为电场对孤子的作用。

对上式求微商并解耦合方程,全部推导过程与文献[11]相同,但采用不同的近似条件,得到以下结果:

(1)  $b\Delta x < 1$ , 对应孤子畸变较小的情况,系统对电场为线性响应,这时得到介电极化率  $\Delta\chi \propto 1/\Delta T$ , 其中  $\Delta T = T - T_c^0$ 。

(2)  $b\Delta x > 1$ , 对应孤子畸变较大的情况,这时电场的作用变得更加重要,在电场的作用下,  $x_-$  增大直至饱和,得到介电极化率

$$\Delta\chi \propto \frac{x_- E}{(\Delta T^*)^2}, \quad \Delta T^* = T - T_c^0 - \frac{cEx_-}{2\mu}.$$

与实验结果进行比较,  $b\Delta x > 1$  对应介电函数曲线的区域 A, 这时杂质电场与介电函数的大小及相变点的位置有关,杂质越多, 电场越强,介电函数越小, 相变点的温度越高。 $b\Delta x < 1$  对应介电函数曲线的区域 B, 这时介电函数的大小与杂质电场无关,满足居里-外斯定律。

如将杂质分布考虑进去,设杂质的等效随机电场具有高斯型分布,宽度为  $\sigma_E$ , 同样的推导过程可以得到类似的结果。这时介电函数的峰值为

$$\epsilon_{\max} = \epsilon_{\infty} + \frac{n_s P_c}{\pi \epsilon_0 \sigma_E},$$

其中  $n_s$  为相变点处的孤子密度,  $P_c$  为相变点处的极化强度。经过相变点之后有

$$\Delta\epsilon = \frac{P_c}{\pi \epsilon_0 \sigma_E} n'_s,$$

$n'_s$  为对应温度处的孤子密度,所以杂质分布越宽,介电函数的值越小。

以上结果表明了对  $OH^-$  杂质,采用朗道自由能模型得到的结论与实验结果一致。

## 2. 不同杂质对滞后效应的不同影响

在  $K_2ZnCl_4$  晶体中,每个孤子的调制结构的位相改变为  $\pi/3$ ,每六个孤子的位相改变为  $2\pi$ 。当 lock-in 相变发生时,六个孤子成核并长大,在公度相中形成线性缺陷。这样一种缺陷已在实验中通过电子显微镜看到<sup>[4]</sup>(见图 2)。我们的实验结果表明  $OH^-$  杂质在晶体中形成的电场对由孤子形成的线性缺陷将产生较大的影响,正如前人所观察到的那样,除了阻碍线性缺陷的形成和移动外,还会造成缺陷的变形,形成奇异缺陷<sup>[12]</sup>。

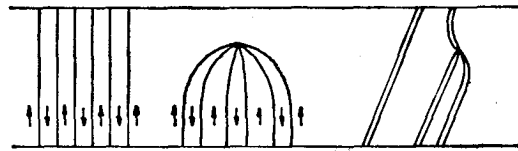


图 2 孤子的各种形态

经加热后在短时间内晶体中的  $\text{OH}^-$  形成分散状态, 这样的杂质形成的电场具有局域性. 实验表明孤子的宽度约为  $10\text{nm}$ , 接近相变点时孤子间距在数十个纳米到上百个纳米变化. 每  $2\pi$  位相变化的六个孤子的尺寸远大于杂质势的有效作用范围, 这六个孤子在局域杂质势中的能量改变较小, 可以自由移动. 这可能是孤子湮没过程不受负离子杂质影响的一个因素.

应当指出,  $\text{OH}^-$  杂质对  $T_c^0$  影响不大, 而对  $T_h^0$  影响较大, 这与通常情况下正离子杂质作为替位式杂质的影响作用恰好相反, 如:

(1) 在  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  中引入  $\text{K}^+$  离子, 或在  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  中引入  $\text{Rb}^+$  离子, 形成混晶  $(\text{Rb}_x\text{K}_{1-x})_2\text{ZnCl}_4$ , 热滞后范围、相变峰及自发极化的产生温度随杂质强烈变化<sup>[3]</sup>. 分析该文的结果可发现当杂质浓度小于 6% 时,  $T_h^0$  几乎与正离子杂质浓度无关, 如图 3 所示.

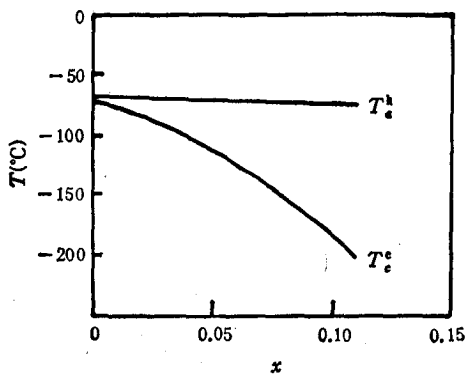


图 3  $(\text{Rb}_x\text{K}_{1-x})_2\text{ZnCl}_4$  混晶  $T_h^0$  和  $T_c^0$  随杂质含量  $x$  的变化<sup>[3]</sup>

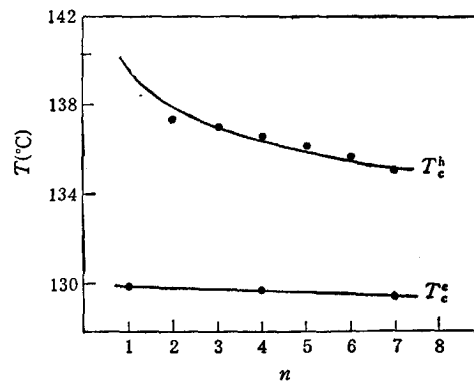


图 4  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  晶体  $T_h^0$  和  $T_c^0$  随退火次数  $n$  的变化 退火次数增加, 杂质含量减少

(2) 用各种方法生长  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  晶体的实验<sup>[7]</sup>. 用胶体法生长的纯晶体  $T_h^0 = 72^\circ\text{C}$ ,  $T_c^0 = 80^\circ\text{C}$ , 与胶体中生长的掺  $\text{Mn}^{2+}$  的晶体比较,  $T_h^0 = 69^\circ\text{C}$ ,  $T_c^0 = 107^\circ\text{C}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  离子造成  $T_c^0$  的移动  $27^\circ\text{C}$  远大于  $T_h^0$  的移动  $3^\circ\text{C}$ .

(3) Strukov 等人用  $\gamma$  射线辐照了  $\text{AFB}((\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4)$  晶体<sup>[13]</sup>.  $T_h^0 - T_c^0$  从  $0.2^\circ\text{C}$  变到  $0.4^\circ\text{C}$  左右. 其中  $T_h^0$  的变化约为  $0.2^\circ\text{C}$ ,  $T_c^0$  的变化约为  $0.4^\circ\text{C}$ .

我们有趣地指出正离子杂质主要影响  $T_c^0$ , 负离子杂质主要影响  $T_h^0$ , 也许这是一个规律. 当然还有待于进一步的实验与理论证明.

### 3. 晶格钉扎势对热滞后的作用

已有众多的实验结果说明了杂质的存在造成晶体 lock-in 相变具有较大的热滞后, 但这并不能说明热滞后完全是杂质钉扎造成的. 理论表明在理想晶体(无杂质和缺陷)的情况下, 晶格钉扎势(即派尔斯势)能对孤子造成钉扎. 孤子在晶格中移动时, 当孤子中心落在晶格点上, 可称之为奇型孤子; 当孤子中心落在两晶格点之间时, 可称之为偶型孤子. 理论计算表明这两种类型的孤子存在能量差  $|F_o - F_e|$ . 当孤子宽度窄到几个单胞的宽度时, 就有可能吸附在晶格上, 减缓系统达到平衡的过程. 图 4 为晶体中杂质含量对滞后宽度  $\Delta T = T_h^0 - T_c^0$  的影响, 杂质含量越多, 热滞后宽度越大, 这已为众多实验所证明.

但是, 我们的结果显示了杂质含量的减少造成的热滞后宽度的减少并不趋于零。晶体相变点的热滞后与重结晶次数的关系也证实了这一点(参见文献[14]中图5)。Hamano 等人进行了 10 次重结晶实验<sup>[15]</sup>, 将热滞后由 2K 降到 0.2K, 由此得到的晶体极纯, 仍未能完全消除热滞后, 所以内在机制可能在这里发挥作用。

- [1] K. Hamano, Y. Ikeda, T. Fujimoto, K. Ema and S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Japan*, 49(1980), 2278.
- [2] P. Prelovšek and R. Blinc, *J. Phys. C*, 17(1984), 577.
- [3] P. Bak, *Rep. Prog. Phys.*, 45(1982), 588.
- [4] K. Tsuda, N. Yamamoto and K. Yagi, *Acta Cryst.*, A44(1988), 864.
- [5] K. Hamano, K. Ema and S. Hirotsu, *Ferroelectrics*, 36(1981), 343.
- [6] H. Mashiyama, S. Tanisaki and K. Hamano, *J. Phys. Soc. Japan*, 51(1982), 2538.
- [7] B. Jannot *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24 Supp. 24-2(1985), 753.
- [8] A. Kassiba *et al.*, *Phys. Rev.*, 40(1989), 54.
- [9] E. B. Kolomeisky, *Ferroelectrics*, 105(1990), 131.
- [10] 张存洲、俞平、张万林、张光寅, 红外研究, 8 (1989), 171.
- [11] P. Prelovšek, *J. Phys.*, 16(1983), 3257.
- [12] H. Sakata and K. Hamano, *J. Phys. Soc. Japan*, 58(1989), 3461.
- [13] B. A. Strukov, J. Kobayaski and Y. Useu, *Ferroelectrics*, 64(1985), 373.
- [14] K. Deguchi, S. Sato, K. Hirono and E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan*, 53(1984), 2790.
- [15] K. Hamano *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24 Supp. 24-2(1985), 796.

## EFFECT OF IMPURITIES ON INCOMMENSURATE PHASE TRANSITION OF $K_2ZnCl_4$ CRYSTAL

ZHANG CUN-ZHOU      ZHANG GUANG-YIN

*Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071*

YU PING

*Department of Physics, Tianjin University, Tianjin 300072*

(Received 5 July 1991)

### ABSTRACT

The soliton behavior of  $K_2ZnCl_4$  crystal near commensurate-incommensurate phase transition point is investigated by dielectric measurement. It is found that the dielectric curve deviate from Curie-Weiss law and the dielectric peak value decrease with the increasing of the impurities. The influence of impurities on phase transition point  $T_c^h$  in heating run is larger than phase transition point  $T_c^c$  in cooling run. This phenomenon is contrary to the case of  $Rb_2ZnCl_4$  crystal. The linear and nonlinear response of a multisoliton lattice is well described by a Landau-type theory. Analysis shows that the thermal hysteresis is mainly determined by the action of impurities, but this does not imply that the Peierls lattice pinning potential may not play any role in the thermal hysteresis.

**PACC:** 3119; 3241