

RENTGENOWSKIE BADANIA TOPOGRAFICZNE KRYSZTAŁÓW FERROELEKTRYCZNYCH K_2ZnCl_4

R. Belka¹, J. Gronkowski^{2*}, M. Lefeld-Sosnowska², M. Suchańska¹,
E. Wierzbicka^{2,3}, W. Wierzchowski³ i K. Wieteska⁴

¹Samodzielny Zakład Telekomunikacji i Fotoniki, Wydział Elektrotechniki, Informatyki i Automatyki
Politechniki Świętokrzyskiej, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, PL 25-314 Kielce, Polska

²Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Hoża 69, PL 00-681 Warszawa, Polska

³Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, PL 01-919 Warszawa, Polska

⁴Instytut Energii Atomowej, PL 05-400 Otwock-Świerk, Polska

Keywords: crystal growth, incommensurate phases, ferroelectrics, K_2ZnCl_4

*) e-mail: Jerzy.Gronkowski@fuw.edu.pl

Wstęp

Kryształy ferroelektryczne o ogólnym wzorze A_2MX_4 , gdzie A oznacza jon metalu alkalicznego lub kation organiczny, M – metal (Zn, Cu, Co, Mn, Cd, Hg, Fe), a X – chlorowec lub tlen, stały się w ostatnich 30 latach obiektem badań wielu grup naukowców. Przyczyną tego zainteresowania są ich charakterystyczne, liczne przemiany fazowe oraz występowanie w szerokim zakresie temperatury faz współmiernie i niewspółmiernie modulowanych. Wpływają one wyraźnie na fizykochemiczne własności kryształów, które ponadto z uwagi na prostotę i niski koszt hodowli oraz optyczną przezroczystość mogą znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i techniki, m.in. w optoelektronice. Przykładem kryształu tej grupy jest badany kryształ K_2ZnCl_4 (KZC), który wyróżnia się m.in. szerokim zakresem występowania fazy niewspółmiernej, ferroelektrycznością w temperaturze pokojowej oraz względnie dużą trwałością.

Struktura i fazy niewspółmierne KZC

Za fazę wyjściową kryształów KZC uznaje się powszechnie strukturę rombowa o grupie przestrzennej $Pnma$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej o parametrach $a = 26.778 \text{ \AA}$, $b = 12.402 \text{ \AA}$, $c = 7.256 \text{ \AA}$ [1]. Jony cynku znajdują się w środku prawie idealnego tetraedru, którego płaszczyzny symetrii pokrywają się z płaszczyznami sieci. Jony K^+ mają dwa nierównoważne położenia i są rozmieszczone na płaszczyznach zwierciadlanych [2]. Główna faza niewspółmierna (IC) kryształów KZC występuje w stosunkowo szerokim zakresie względnie wysokiej temperatury (403–553 K) [3]. Określana jest ona wektorem modulacji $k = (1 + \delta)/3c^*$ o kierunku pseudoheksagonalnej osi c . Kryształy

te są w temperaturze pokojowej ferroelektrykami ze współmierną modulacją struktury o grupie przestrzennej $Pna2$. W obszarze fazy IC zaobserwowano histerezę własności optycznych [2]. W temperaturze ok. 147 K wykryto występowanie dodatkowej fazy niewspółmiernej w bardzo małym zakresie temperaturowym 0.027 K [4].

Otrzymywanie kryształów KZC

Kryształy A_2MX_4 otrzymuje się głównie z roztworów wodnych lub alkoholowych metodą odparowania rozpuszczalnika, która należy do najprostszych i najtańszych, ale zarazem stosunkowo czasochłonnych. Wyjściowymi związkami chemicznymi do hodowli kryształów A_2MX_4 są związki postaci AX i MX_2 wzięte w stosunku molowym 2:1 [5]. Podczas syntezy omawianego kryształu odważono 0.4 mola KCl i 0.2 mola $ZnCl_2$. Związki te rozpuszczono w wodzie destylowanej, tak aby uzyskać roztwór bliski nasyceniu. Takie postępowanie pozwala na skrócenie czasu krystalizacji. Roztwór przefiltrowano i pozostawiono do krystalizacji w stałej temperaturze ok. 25°C. Stałe przesylenie roztworu utrzymywane było wskutek powolnego odparowywania wody. Po kilku miesiącach otrzymano dość duże monokryształy (Rys. 1).

Kryształy K_2ZnCl_4 można otrzymywać metodą Czochralskiego. Główną wadą wszystkich kryształów A_2MX_4 jest ich duża higroskopijność. Bez dodatkowej ochrony mogą się one rozpuścić w naturalnym otoczeniu, dlatego powinny być przechowywane w eksykatorach z żelazem silikonowym. Kryształ KZC, podobnie jak inne kryształy z cynkiem są jednak stosunkowo odporne na działanie wilgotności atmosferycznej.



Rysunek 1. Kryształ KZC.

Metoda badań i dyskusja wyników

Krystalograficzną strukturę otrzymanych próbek KZC zbadano za pomocą metody Lauego na konwencjonalnym źródle promieniowania rentgenowskiego. Potwierdziła ona dobrą jakość badanego materiału.

Następnie zastosowano topografię w białej wiązce promieniowania synchrotronowego w wariacie odbiciowym na stacji F1 w HASYLAB (DESY w Hamburgu), aby zbadać jakość warstwy przypowierzchniowej badanych próbek.

Przykładowy topogram pokazano na Rysunku 2. Widać na nim, podobnie jak na pozostałych, tutaj nie pokazanych zdjęciach, że w próbce występują obszary dające biały kontrast, wyraźnie słabiej uginające falę padającą. Z analizy kontrastu dyfrakcyjnego na wielu obrazach otrzymanych w wiązce białej wynika, że mogą to być obszary o innej orientacji krystalograficznej lub o innej strukturze.

Literatura

- [1] I. Mikhail, K. Peters, *Acta Crystallogr. B* **35** (1979) 1200–1201.
- [2] I. Polovinko, S. Kałuża, *Optyczne właściwości faz niewspółmiernych kryształów typu A_2MX_4* (Wyd. PŚk., Kielce 1998).
- [3] R. Caracas, “*Incommensurate phases database*”, <http://www.mapr.ucl.ac.be/~crystal/index.html>.
- [4] D.K. Oh, Y.M. Kwon, C.E. Lee, S.Y. Jeong, *Europhys. Lett.* **50** (2000) 196–201.
- [5] M. Suchańska, S. Kałuża, R. Belka, M. Płaza, *Proc. SPIE* **5036** (2003) 242–247.



Rysunek 2. Topogram odbiciowy kryształu KZC wykonany w synchrotronowej wiązce białej.