

УДК 537.94

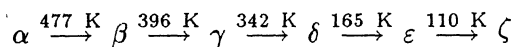
©1993

ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ (C₃H₇NH₃)₂CuCl₄

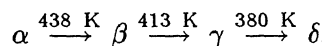
М.И.Бублык, И.И.Половинко, С.А.Свелеба, В.Й.Кусто¹

Исследуются особенности несомерно-модулированной фазы типа «re-entrant» в кристаллах (C₃H₇NH₃)₂CuCl₄ по двулучепреломлению, измеряемому методом Сенармона. В результате исследований подтверждено наличие двух фазовых переходов второго рода при T_c = 379 и T_i = 410 К. Обнаружен дополнительный фазовый переход при T* = 387 К. О существовании несомерной фазы в области температур T_c ÷ T_i свидетельствуют выявленные в этой области эффекты термооптической памяти, вязкое взаимодействие и временные зависимости δ(Δn_c).

В последние годы вниманием ученых пользуются слоистые структуры типа перовскитов с общей формулой (C_nH_{2n+1}NH₃)₂MCl₄, где M=Mn, Cd, Fe, Cu (сокращенно C_nM), поскольку они имеют большое разнообразие структурных и магнитных фазовых переходов. Среди этой семьи соединений интересны кристаллы с n = 3. Они имеют уникальные по характеру несомерно (НС)-модулированные фазы [1]. В кристаллах C₃Mn выявлено пять последовательных структурных фазовых переходов



где γ и ε — НС-фазы, причем высокотемпературная γ-фаза типа «re-entrant» (риэнтрентного типа) [1,2]. Недавние исследования дифракции рентгеновских лучей подтверждают существование аналогичной НС γ-фазы в C₃Cu [3,4]. В общем кристаллам C₃Cu характерна такая последовательность четырех фаз



причем получены эти данные в результате исследования хода двулучепреломления в области температур 290–450 К [4,5], а для кристалла C₃Mn — в температурном интервале от 39 до 480 К [6].

Кристаллическая структура C₃Cu отличается тем, что кристалл в основном состоит из слоев (CuCl₆)²⁻-бипирамид, а не из октаэдров, как остальные [3]. Изменения в системе галогенных связей, перекидывания

¹ Институт органической и физической химии, технический университет, г. Вроцлав, Польша.

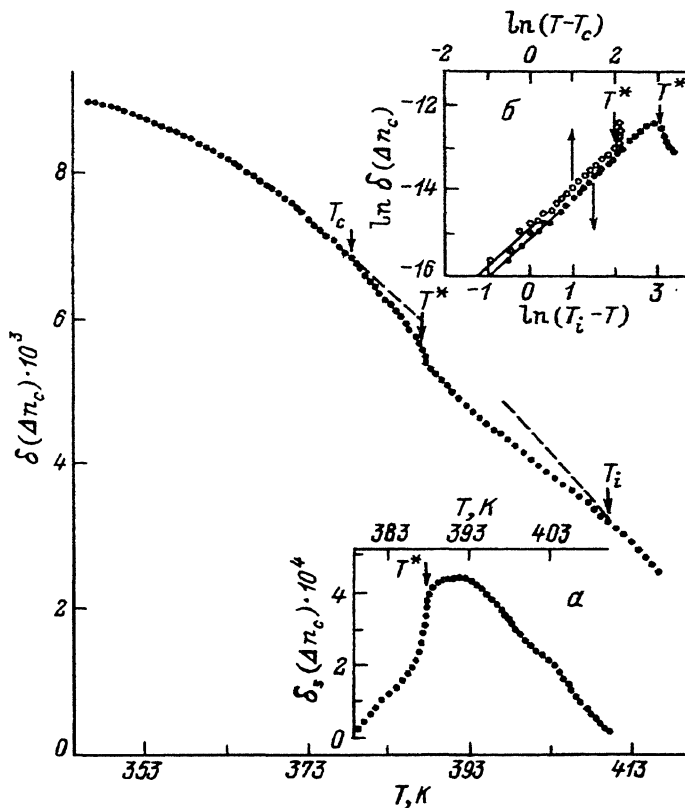


Рис. 1. Температурная зависимость двулучепреломления $\delta(\Delta n_c)$ вдоль оси c кристалла $(C_3H_7NH_3)_2CuCl_4$.

На вставках — спонтанный прирост $\delta_s(\Delta n_c)$ в несоизмерной фазе (а) и зависимость $\delta_s(\Delta n_c) \sim f(\Delta T)$ в двойном логарифмическом масштабе (б).

$(CuCl_6)^{2-}$ -октаэдров проявляются в свойствах структурных фазовых переходов. Поэтому среди представителей этой семьи соединений для исследований выбран C_3Cu . Для изучения свойств твердых тел, связанных с фазовыми переходами в них, поведение двулучепреломления особенно ценно, поскольку дает возможность удобно и достаточно точно определить структурные изменения в кристалле. Учитывая это, данную работу мы посвятили исследованию двулучепреломления в них.

Исследования проводились путем измерения оптического двулучепреломления $\delta(\Delta n)$ для c -среза методом Сенармона с использованием магнитооптического модулятора и синхронного детектора. Точность измерения $\delta(\Delta n)$ составляла 10^{-7} . Температура поддерживалась и измерялась с точностью до 0.01 К. Установка кристаллов в кристаллографической системе координат производилась в соответствии с [5].

Результаты исследований $\delta(\Delta n_c)$ представлены на рис. 1,2. С ростом температуры $\delta(\Delta n_c)$ монотонно уменьшается (рис. 1). В окрестности $T_c = 379 K$ наблюдается изгиб данной зависимости, и дальнейшее изменение $\delta(\Delta n_c)$ описывает линейную зависимость от температуры. При

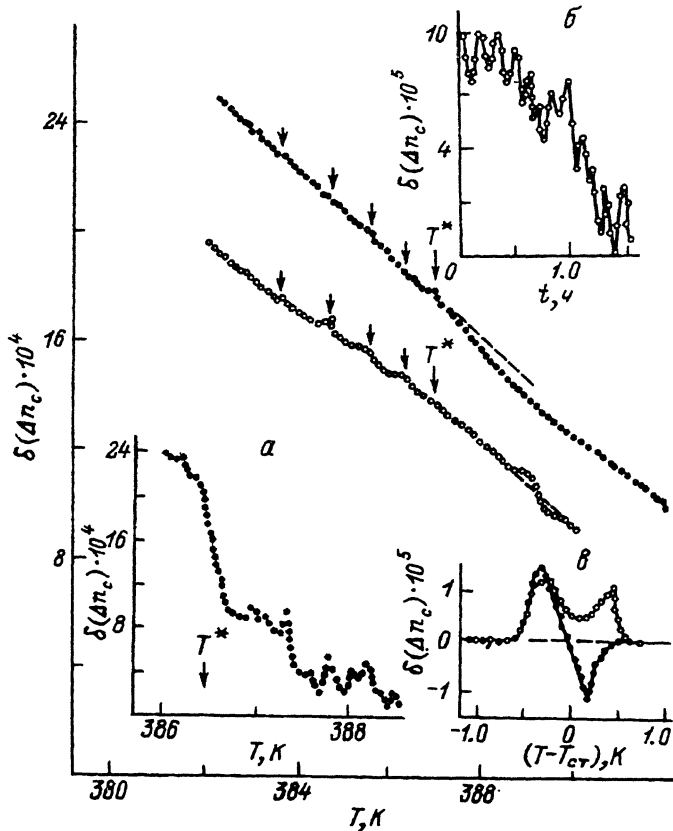


Рис. 2. Температурная зависимость двулучепреломления $\delta(\Delta n_c)$ в НС-фазе в окрестности T^* для свежевырезанного образца (темные точки) и выдержанного при $T_{CT} = 389$ К в течение 12 ч (светлые точки) для кристалла $(C_3H_7NH_3)_2CuCl_4$. На вставках — зависимость $\delta(\Delta n_c) \sim f(T)$ при скорости изменения температуры $dT/dt = 220$ мК/ч (а), временная зависимость $\delta(\Delta n_c)$ при T_{CT} (б), форма аномалии эффекта термооптической памяти при выдерживании образца при T_{CT} в течение $t = 1$ (светлые точки) и 12 ч (темные точки) (в).

$T^* = 387$ К зависимость $\delta(\Delta n_c) \simeq f(T)$ приобретает аномальный характер (рис. 1,2) с дальнейшим плавным ее изменением до $T \approx 410$ К, где также происходит изгиб данной зависимости. Таким образом, температурная область $(T_c \div T_i)$ существования НС-фазы определяется изгибами (фазовыми переходами второго рода) при T_c и T_i на зависимостях $\delta(\Delta n_c) \simeq f(T)$. Величины температур фазовых переходов при T_c и T_i хорошо согласуются с данными работ [5,7]. Учитывая особенность НС-фазы ризентрентного типа [7], мы представили температурный прирост $\delta_s(\Delta n_c)$ в НС-фазе (вставка, а на рис. 1). С понижением температуры $\delta_s(\Delta n_c)$ линейно возрастает и в окрестности 393 К выходит на насыщение. При $T^* = 387$ К происходит резкое уменьшение величины $\delta_s(\Delta n_c)$ с дальнейшим линейным и монотонным ее изменением (вставка а на рис. 1).

Построением зависимости $\delta_s(\Delta n_c)$ от $T_i - T$ в двойном логарифмическом масштабе (вставка б на рис. 1) можно определить критический

$$\delta_s(\Delta n_c) \simeq (T_i - T)^{2\beta}.$$

В области температур $T_i \div 393$ К указанная зависимость линейна и $\beta \approx 0.48 \pm 0.01$. Найденное значение β находится в хорошем согласии с классическим значением $2\beta = 1$ теории Ландау. Поскольку НС-фаза ризентрентного типа вклинивается в соразмерную фазу, то, на наш взгляд, по логарифмической зависимости $\delta(\Delta n_c) \simeq f(T - T_c)$ (вставка *б* на рис. 1) также можно рассчитать критический индекс β для фазового перехода второго рода при T_c . Указанная зависимость линейна в области температур $T^* \div T_c$, что дает значение $\beta = 0.45 \pm 0.02$.

Результаты более детального исследования аномального поведения $\delta(\Delta n_c)$ в окрестности T^* представлены на рис. 2. Ниже T^* на зависимости $\delta(\Delta n_c) \simeq f(T)$ наблюдается ряд слабых аномалий. При T^* происходит изгиб данной зависимости. При понижении скорости изменения температуры до 220 мК/ч (вставка *а* на рис. 2) при T^* наблюдается более резкое изменение $\delta(\Delta n_c)$, чем при vyšих скоростях изменения температуры, указывая на наличие при этой температуре фазового перехода. Выше T^* на зависимости $\delta(\Delta n_c) \simeq f(T)$ наблюдаются аномалии в виде пиков. Подобные аномалии ранее наблюдались для кристаллов SiO_2 [8], $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{MCl}_4$ [9] при понижении скорости изменения температуры. Как отмечалось в работе [10], при вязком взаимодействии НС-структуры с дефектами роль последних можно отнести к действию на солитоны силы трения, величина которой зависит от скорости движения НС-структуры согласно S-образному закону, т.е. является неустойчивой в определенных пределах dT/dt . Вследствие зацепления волны НС-модуляции за подвижные дефекты на зависимостях $\delta(\Delta n_c) \simeq f(T)$ появляются периодические аномалии.

Выдерживание кристалла C_3Cu при постоянной температуре $T_{\text{ст}} = 389$ К сопровождается изменением $\delta(\Delta n_c)$ (вставка *б* на рис. 2). Временная зависимость $\delta(\Delta n_c)$ характеризуется наличием каскада аномалий, накладывающихся на общее изменение $\delta(\Delta n_c)$ со временем. Известно, что кинетика физических свойств в НС-фазе связана с релаксацией модулированной структуры к своему равновесному состоянию, а также с упорядочением подвижных дефектов в поле сверхструктуры [11]. Первое приводит к наблюдению аномалий на зависимостях $\delta(\Delta n_c) \simeq f(t)$ [12] в связи с переходом НС-структуры от одного метастабильного состояния к другому [12]. При повторном прохождении точки стабилизации вследствие взаимодействия записанной волны плотности дефектов с НС-структурой на зависимостях $\delta(\Delta n_c) \simeq f(t)$ наблюдаются аномалии эффекта термооптической памяти (рис. 2). Форма этой аномалии зависит от времени стабилизации (вставка *в* на рис. 2). Таким образом, при повторном прохождении (рис. 2, светлые точки) зависимость $\delta(\Delta n_c) \simeq f(t)$ характеризуется появлением в точке стабилизации эффекта термооптической памяти. Наряду с этим ниже T^* происходит усиление аномалий $\delta(\Delta n_c)$, наблюдаемых до выдерживания образца при $T_{\text{ст}}$. Известно, что выше 420 К образцы кристалла C_3Cu начинают разлагаться. До этой температуры, начиная уже с 390 К, поверхность образцов постепенно становится

матовой, т.е. вследствие выдерживания в окрестности этой температуры происходит увеличение дефектности образца из-за его постепенного разложения, что и приводит к усилению аномалий выше T^* (рис. 2).

Таким образом, подтверждено наличие двух фазовых переходов при $T_c = 379$ и $T_i = 410$ К. Обнаружен дополнительный, по-видимому, ранее не известный фазовый переход при $T^* = 387$ К. Действительно, как для кристалла C_3Mn , так и для кристалла C_3Cu при T_c и T_i происходят фазовые переходы второго рода, на что указывают полученные значения β . Наличие в температурной области $T_c \div T_i$ временных зависимостей $\delta(\Delta n_c)$, эффекта термооптической памяти и вязкого взаимодействия может свидетельствовать о существовании в этой области температур НС-структуры. В этой области температур при T^* существует, на наш взгляд, фазовый переход, который, по-видимому, связан с переходом из одной НС-фазы в другую.

Список литературы

- [1] Depmeier W. // *Ferroelectrics*. 1986. V. 66. P. 109–123.
- [2] Dempeier W. // *Solid State Commun.* V. 45. N 11. P. 1089–1092.
- [3] Doudin B., Chapuis G. // *Acta Cryst. A*. 1989. V. 45. N 1. P. FC5–FC8.
- [4] Jahn I.R., Holocher K., Knorr K., Ihriger J. // *Z. Krist.* 1986. V. 174. P. 102.
- [5] Kusto W.J., Struikmans R. // *Ferroelectrics*. 1990. V. 106. P. 243–248.
- [6] Schäfer F.J., Kleeman W. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 55. P. 163–166.
- [7] Etxebarria J., Ruiz-Larrea I., Tello M.J., López-Echarri A. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988. V. 21. N 9. P. 1717–1725.
- [8] Mogeon F., Dolino G., Valade M. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. N 2. P. 179.
- [9] Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Мокрый В.И., Свелеба С.А. // *Кристаллография*. 1991. Т. 36. № 3. С. 769.
- [10] Srolovitz D.J., Eykholt R., Barnett D.M., Hirth J.P. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. N 12. P. 6107–6122.
- [11] Влох О.Г., Каминский Б.В., Половинко И.И., Свелеба С.А. // *ФТТ*. 1986. Т. 28. № 7. С. 2193.
- [12] Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. // *УФЖ*. 1992. Т. 37. С. 830–833.

Львовский государственный университет
им. И.Франко

Поступило в Редакцию
17 июня 1993 г.