

05:07

©1993 г.

ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ КРИСТАЛЛОВ $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ σ_5 И σ_6

О.Г.Влох, И.И.Половинко, С.А.Свелеба, В.С.Жмурко, М.И.Бублык

Методом Сенармона ($\lambda = 633$ нм) исследовано влияние “своего” и “несвоего” внешних механических напряжений на двупреломляющие свойства несоразмерных фаз кристаллов $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$. Получены фазовые σ_i - T -диаграммы, которые отображают эволюцию соразмерных областей внутри несоразмерной фазы.

Для описания несоразмерных (НС) кристаллических структур зачастую используется такая характеристика, как температурная зависимость волнового вектора модуляции $k(T)$. Поведением k определяются, в частности, глобальный гистерезис физических величин [1,2], температурные циклы типа “параллелограмм” [3], “диэлектрическая память” [4], эффекты “термооптической памяти” [5], “вязкого взаимодействия” [6] и т.д. Изменение физических свойств кристаллов под влиянием внешних воздействий также обуславливаются изменениями в температурных зависимостях k . Таким примером может служить локализация k на соразмерных значениях высшего порядка при изоморфном замещении [7], рентгеновском облучении [8,9], воздействии на образцы внешних электрических полей [10] или механических напряжений [11]. Следует отметить, что возможность проявления ступенек “дьявольской лестницы” вследствие внешних воздействий на кристаллы группы $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ была обоснована в рамках феноменологического подхода автором [12]. Нам ранее наблюдались [11] индуцированные внешним механическим напряжением σ_3 соразмерные области внутри несоразмерной фазы кристалла $(N(CH_3)_4)_2FeCl_4$.

С целью продолжения начатых исследований в данной работе изучалось влияние механических напряжений σ_5 и σ_6 на двулучепреломляющие свойства НС фазы ($T_i=296$ К – $T_c=290$ К) кристалла $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$, также принадлежащего к семейству $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$. Данный кристалл вызывает повышенный интерес, поскольку ему свойственна специфическая температурная зависимость $k(T)$ (согласно [13], k резко изменяется только при подходе к T_c), а из феноменологического анализа следует,

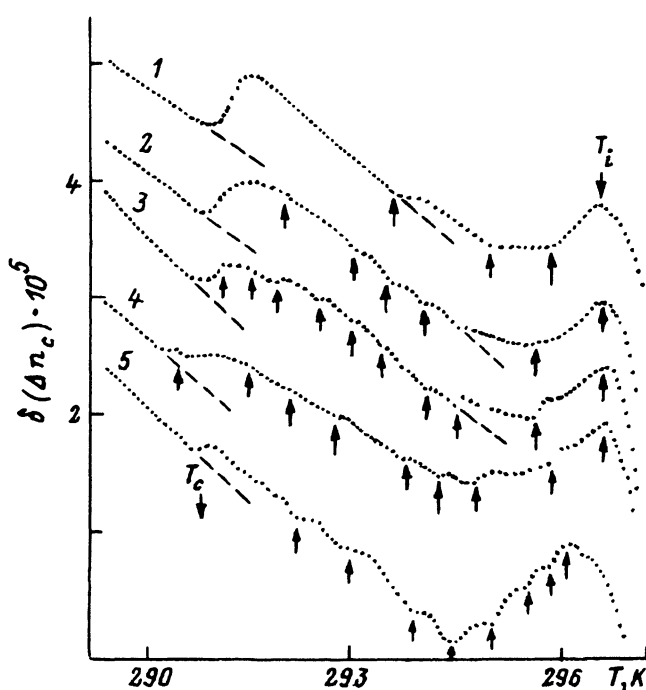


Рис. 1. Температурные зависимости изменения двулучепреломления с-среза кристаллов $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ для приложенных механических напряжений.

$\sigma_6 = 0$ (1), $7.65 \cdot 10^5$ (2), $1.45 \cdot 10^6$ (3), $1.82 \cdot 10^6$ (4), $2.55 \cdot 10^6$ (5) $N \cdot m^{-2}$.

что внешнее механическое напряжение должно лишь смещать температуру T_c , не индуцируя никакой новой фазы.

Кристаллы $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ выращивались из водного раствора солей $(N(CH_3)_4)Cu$ и $CuCl_2$, взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения при $T = 303$ К. Выращенные кристаллы $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ обладали хорошо развитой кристаллической огранкой и были хорошего оптического качества. Установка кристаллов в кристаллографической системе координат соответствовала описанной в [13].

Температурные зависимости изменения двулучепреломления $\delta(\Delta n)_j = f(T)$ измерялись методом Сенармона ($\lambda = 633$ нм) с точностью не хуже 10^{-6} . Точность измерения и стабилизации температуры с использованием системы "УТРЕКС" составляла ~ 0.01 К. Фазовые диаграммы σ_i, T получали согласно описанной в работе [11] методике, т.е. используя зависимости $\delta(\Delta n)_j = f(T)$ при различных значениях приложенных к образцам механических напряжений σ_i .

Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 1-4. На рис. 1 показаны температурные зависимости $\delta(\Delta n)_c = f(T)$ при различных значениях приложенного механического напряжения $\sigma_{ab} = \sigma_6$. Согласно [11], соразмерным областям внутри НС фазы соответствуют те температурные интервалы, в которых спонтанный прирост изменения двулучепреломления имеет постоянное значение. Как видно из рис. 1, с нарастанием величины σ_6 количество таких интервалов на зависимостях $\delta(\Delta n_c) = f(T)$ изменяется (сначала нарастает, а затем умень-

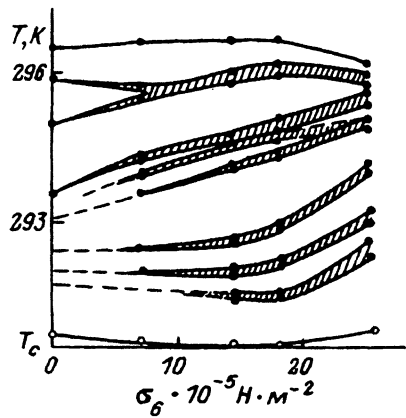


Рис. 2. Фазовая σ_6 , T -диаграмма кристаллов $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$.

Соразмерные области заштрихованы.

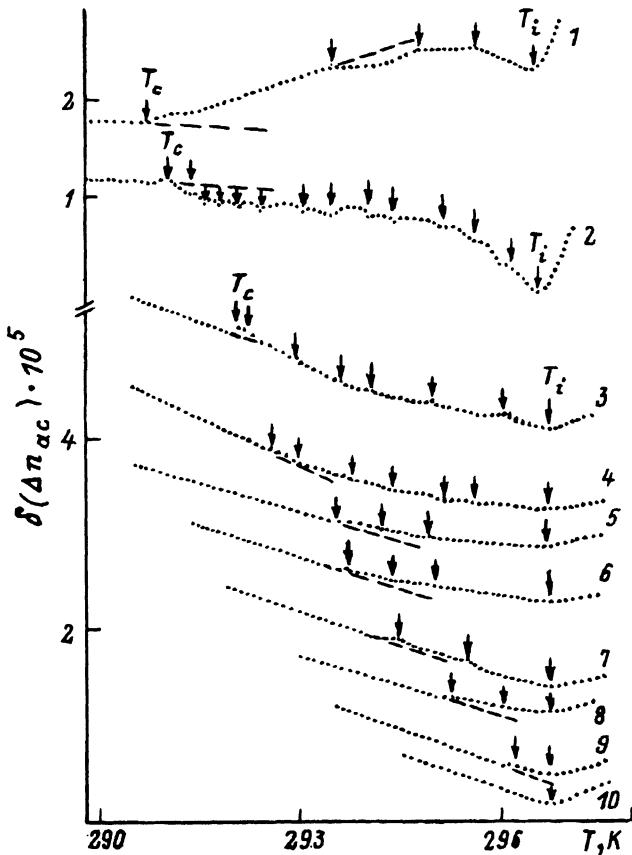


Рис. 3. Температурные зависимости изменения двулучепреломления кристаллов $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$, вырезанных под углом 45° к осям a и c , для приложенных механических напряжений.

$\sigma_5 = 0$ (1), $6.25 \cdot 10^4$ (2), $2.25 \cdot 10^5$ (3), $2.85 \cdot 10^5$ (4), $3.35 \cdot 10^5$ (5), $3.85 \cdot 10^5$ (6), $4.45 \cdot 10^5$ (7), $5.15 \cdot 10^5$ (8), $6.75 \cdot 10^5$ (9), $8 \cdot 10^5$ $N \cdot m^{-2}$ (10).

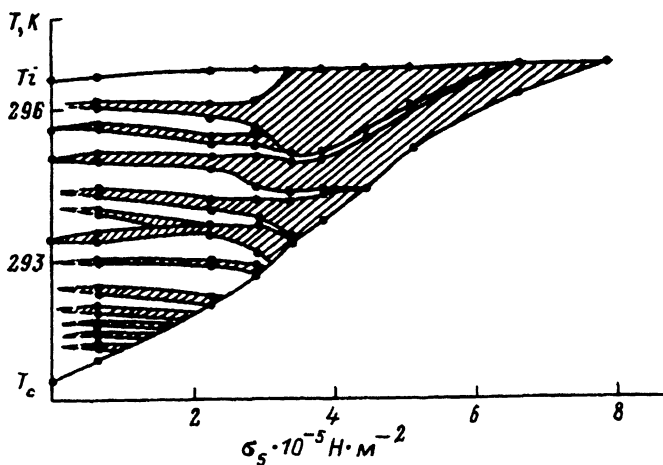


Рис. 4. Фазовая σ_5 , T -диаграмма кристаллов $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$. Соразмерные области заштрихованы.

шается). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что с увеличением механического напряжения изменяется характер температурной зависимости волнового вектора $k(T)$, в которой сначала проявляются ступеньки дьявольской лестницы, а затем одни соразмерные области выклиниваются другими. На рис. 2 представлена полученная таким образом фазовая σ_6 , T -диаграмма, где заштрихованным областям отвечают постоянные значения k , а незаштрихованным областям — температурные интервалы его (k) изменения. Для определения соразмерных значений k высшего порядка необходимы рентгеновские исследования.

Для объяснения наличия аномалий на зависимостях $\delta(\Delta n) \sim f(T)$ при $\sigma_6 = 0$ (рис. 1, кривая 1) воспользуемся данными работы [14]. В отличие от работы [13] в [14] проведено более детальное исследование поведения параметра несоизмерности (δ) в кристалле $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ в окрестности НС фазы. Установлено, что в температурном диапазоне 293 К– T_i на зависимости $\delta \sim f(T)$ наблюдаются области с различной функциональной зависимостью δ от температуры. Температура точек аномалий на зависимости $\delta \sim f(T)$ находится в хорошем согласии с температурами перегибов на зависимостях $\delta(\Delta n) \sim f(T)$ (рис. 1, кривая 1; рис. 3, кривая 1).

Приложение к кристаллу $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ одноосного механического напряжения под углом 45° к осям a и c (σ_5) приводит к более существенным изменениям температурных зависимостей $\delta(\Delta n)_5$ (рис. 3) и к иному характеру σ_5 , T -диаграммы (рис. 4). Прежде всего следует отметить, что максимально возможное количество локализаций k проявляется при значениях $\sigma_5 \approx 10^5$ Н·м⁻², что на порядок меньше, чем в случае σ_6 . Во-вторых, области локализации k (заштрихованные на рис. 4) значительно шире, чем в предыдущем случае. Особый интерес представляет нарастание температуры T_c с увеличением σ_5 , которое приводит к полному выклиниванию НС фазы при критическом значении $\sigma_{5кр} \approx 8 \cdot 10^5$ Н·м⁻².

Для анализа полученных результатов запишем плотность термодинамического потенциала. При наличии внешних воздействий основной ин-

терес представляют те воздействия, которые входят в потенциал линейно [12],

$$\Phi_l = \alpha \rho^2 + \beta \rho^4 - \alpha'_l \rho^{2l} \cos 2l\varphi + a_1 E_1 \rho^l \cos l\varphi + a_2 E_2 \rho^l \sin l\varphi - E_1^2/2\kappa_1 - E_2^2/2\kappa_2, \quad (1)$$

где ρ и φ — амплитуда и фаза двухкомпонентного параметра порядка; E_1 и E_2 — внешние воздействия, которые преобразуются по неприводимому представлению точечной группы симметрии исходной фазы кристалла; коэффициенты α , β , κ_1 , κ_2 являются непрерывными функциями волнового вектора k , а коэффициенты α'_l , a_1 , a_2 отличаются от нуля только при дискретных значениях $k = k_l = m/l$ (m и l — целые числа).

Для рассматриваемого потенциала существуют три различные пары E_1 и E_2 , которые преобразуются по различным неприводимым представлениям точечной группы симметрии исходной фазы кристалла. Эти представления накладывают ограничения на четность чисел m и l .

Поскольку для кристалла $(N(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4$ при T_c происходит переход в сегнетоэластическую фазу ($P12_1/C_1-C_{2h}^5$) с волновым вектором $c^*/3$ и спонтанной деформацией U_{xz} , то прикладываемое напряжение $\sigma_5 = \sigma_{xz}$ будет сопряженным U_{xz} , т.е. внешнее воздействие σ_5 можно считать “своим” полем. В этом случае плотность термодинамического потенциала запишется ($l = 3$, $E_2 = \sigma_{x,z}$, $E_1 = 0$)

$$\Phi = \alpha \rho^2 \beta \rho^4 - \alpha'_3 \rho^6 \cos 6\varphi + a_1 \sigma_5 \rho^3 \cos 3\varphi - \sigma_5^2/2\kappa_1. \quad (2)$$

Для определения значений $k_l = m/l$ необходимо учесть, что при переходе из исходной фазы P_{mon} в сегнетоэластическую σ_5 преобразуется по представлению $B_{2g}(xz)$ точечной группы D_{2n} . Это представление требует, чтобы числа m были четными, а l — нечетными.

Внешнее механическое напряжение σ_6 не является величиной, сопряженной с возникающими в нижних фазах спонтанными деформациями, т.е. σ_6 не является “своим” полем. Вклады в термодинамический потенциал членов, связанных с “не своим” внешним воздействием σ_6 , будут значительно меньшими, чем в предыдущем случае. Следовательно, температурные области локализации k на соразмерных значениях высшего порядка в случае σ_6 будут значительно уже, чем при “своем” воздействии, что хорошо подтверждается рис. 2 и 4. Для определения значений $k_l = m/l$ следует учесть, что σ_6 преобразуется по представлению $B_{1g}(xy)$ точечной группы D_{2n} . В этом случае числа m и l должны быть нечетными.

Таким образом, приложенное к кристаллам $(N(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4$ механическое напряжение существенным образом изменяет характер температурной зависимости волнового вектора НС модуляции k , индуцируя внутри НС фазы, соразмерные области.

Список литературы

- [1] Deguchi K., Okada Y., Fukunaga H. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. Vol. 56. N 1. P. 208–216.
- [2] Влох О.Г., Каминский Б.В., Половинко И.И., Свеллеба С.А. // Физ. электроника. Львов, 1987. Вып. 35. С. 60–62.
- [3] Влох О.Г., Половинко И.И., Свеллеба С.А. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. Вып. 6. С. 1272–1275.

- [4] Струков Б.А., Уесу И., Арутюнов В.М. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 35. Вып. 10. С. 424-427.
- [5] Влох О.Г., Каминский Б.В., Китык А.В. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 11. С. 3436-3438.
- [6] Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И. и др. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 3. С. 769-771.
- [7] Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. // УФЖ. 1990. Т. 35. № 10. С. 1493-1495.
- [8] *Vziouet M., Almoirac R., Saint-Gregoire P.* // J. Phys. C. 1987. Vol. 20. N 18. P. 2635-2645.
- [9] Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 23. С. 39-43.
- [10] *Gesi K., Iizumi M.* // J. Phys. Soc. Jap. 1982. Vol. 50. N 4. P. 1047-1048.
- [11] Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 5. С. 1321.
- [12] Санников Д.Г. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. Вып. 6(12). С. 2198-2208.
- [13] *Gesi K., Iizumi M.* // J. Phys. Soc. Jap. 1980. Vol. 48. N 5. P. 1775-1776.
- [14] *Azani T., Hasebe K., Gesi K.* // J. Phys. Soc. Jap. 1988. Vol. 57. N 8. P. 2860-2861.

Львовский университет им. И.Франко

Поступило в Редакцию
27 января 1992 г.
В окончательной редакции
18 июня 1992 г.