

УДК 537.94

© 1990

ДВУПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ {N(CH₃)₄}₂MnCl₄ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

О. Г. Влох, А. В. Китык, О. М. Мокрый

Изучено влияние гидростатического давления на аномалии температурных зависимостей оптического двупреломления и скоростей упругих волн в области фазовых переходов кристалла {N(CH₃)₄}₂MnCl₄, включая переходы в несоизмерную фазу. Обнаружено существенное изменение характера аномалий скоростей упругих волн под влиянием гидростатического давления. Полученные результаты обсуждаются в рамках феноменологической теории.

Кристаллы тетрачлорманганата тетраметиламмония {N(CH₃)₄}₂MnCl₄ (ТМАТС—Мп) принадлежат к обширной группе кристаллов A₂BX₄ со структурой типа β-K₂SO₄ в исходной парафазе (ПФ). При охлаждении они претерпевают последовательность фазовых переходов (ФП): при T_c = 292.3 К из ПФ с пространственной группой симметрии R3m в несоизмерную фазу (НФ), при T_c = 291.7 К в моноклинную несоизмерную сегнетоэластическую соразмерную фазу (P112₁/a) с удвоением параметра элементарной ячейки вдоль a-оси, при T₁ = 266.7 К в несоизмерную сегнетоэластическую фазу (P21/n11) с утроенным параметром элементарной ячейки вдоль этой же оси, при T₂ = 172.2 К в моноклинную собственную сегнетоэластическую фазу с пространственной группой симметрии P121/n1 [1-3]. В НФ мягкая мода конденсируется вблизи края зоны Бриллюэна в точке, отвечающей волновому вектору k₀ = (1-δ) a*/2, где δ — параметр несоизмерности [2]. Фазовая P—T диаграмма кристаллов ТМАТС—Мп изучалась в работах [1-3]. В частности, показано, что под влиянием гидростатического давления температурный интервал существования НФ вначале увеличивается, а затем уменьшается, при P_{k₃} = 274 МПа и T_{k₃} = 319.6 К имеет место тройная точка, в которой сливаются линии ФП в НФ с линией соразмерных ФП. При этом точка конденсации мягкой моды НФ в зоне Бриллюэна смещается от k₀ к k' = (1+δ) a*/3. Соразмерно модулированные фазы с периодом сверхструктуры 2a и 3a под влиянием давления также сужаются и исчезают в тройных точках с координатами P_{k₁} = 126 МПа, T_{k₁} = 293.2 К и P_{k₂} = 238 МПа, T_{k₂} = 308.9 К соответственно.

Цель настоящей работы — изучение влияния гидростатического давления на характер аномалий упругих и двупреломляющих свойств кристаллов ТМАТС—Мп в области ФП, включая переходы в НФ. Температурные зависимости двупреломления при атмосферном давлении исследовались ранее в [4].

1. Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Кристаллы ТМАТС—Мп выращивались из водного раствора соединений N(CH₃)₄Cl и MnCl₂·4H₂O, взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения при температуре T = 300 К. Полученные кристаллы имели хорошее оптическое качество, которое контролировалось

с помощью поляризационного микроскопа. Установка образцов в кристаллографической системе координат проводилась рентгеновским методом. Оси выбирались так, что $a=12.3 \text{ \AA}$, $b=15.6 \text{ \AA}$, $c=9.1 \text{ \AA}$.

Для исследований в условиях высоких гидростатических давлений использовалась камера, которая позволяла проводить оптические и акустические измерения при давлениях $0.1\text{--}350 \text{ МПа}$ в температурном интервале $200\text{--}450 \text{ К}$. Температурные изменения величины двупреломления исследовались методом Сенармона ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) с точностью 10^{-7} . Скорость звука определялась эхо-импульсным методом на частоте 15 МГц согласно методики, описанной в [5]. Относительная погрешность ультразвуковых измерений составляла 10^{-4} . Оптические и акустические исследования проводились при постоянном давлении и охлаждении образцов со скоростью $0.1\text{--}0.2 \text{ К/мин}$.

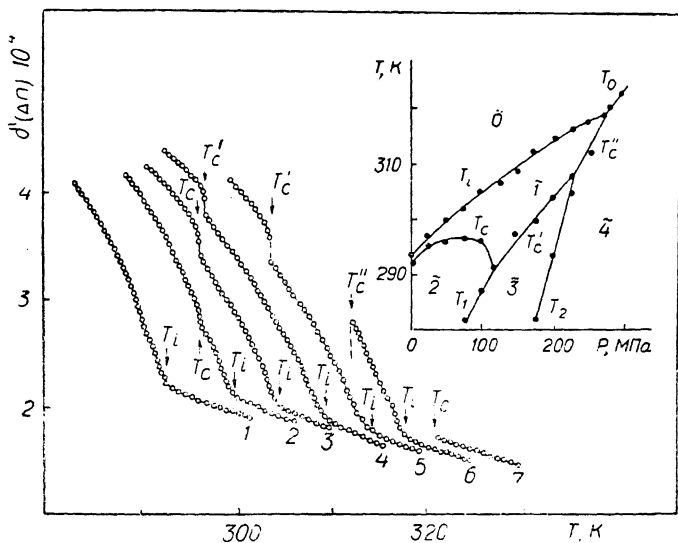


Рис. 1. Изобарические температурные зависимости оптического двупреломления кристалла ТМАТС—Мп.

P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150, 5 — 200, 6 — 250, 7 — 280. На вставке — фазовая P — T диаграмма кристалла ТМАТС—Мп. $\bar{1}$ — НФ, $\bar{2}$ — сегнетоэластическая соразмерная фаза с $k=a^*/2$, $\bar{3}$ — сегнетоэластическая соразмерная фаза с $k=a^*/3$, $\bar{4}$ — собственная сегнетоэластическая фаза.

Результаты экспериментальных исследований двупреломляющих упругих свойств кристаллов ТМАТС—Мп приведены на рис. 1—5. При атмосферном давлении температурная зависимость приращения оптического двупреломления $\delta(\Delta n_a)$ (рис. 1) характеризуется изломом при $T=T_L$, что соответствует ФП второго рода. При $T=T_C$ имеет место слабый размытый скачок [4]. С увеличением давления аномалии, соответствующие ФП, смещаются в область высоких температур, а скачок двупреломления при $T=T_C$ принимает более выраженный характер. При давлении $P=P_{k1}$ линии ФП первого рода $T_C(P)$ и $T_1(P)$ сливаются в линию ФП первого рода $T'_C(P)$ (вставка на рис. 1). Соответствующие скачки двупреломления при $T=T'_C$ видны на кривых 4, 5. При дальнейшем увеличении давления происходит слияние линий ФП первого рода $T'_C(P)$ и $T_2(P)$ в линию ФП $T''_C(P)$ при $P=P_{k2}$. Переход в собственную сегнетоэластическую фазу при $T=T''_C$ (T_0 при $P > P_{k2}$) сопровождается существенным разворотом оптических индикатрис доменов, что препятствует возможности проведения оптических измерений ниже $T''_C(T_0)$ (кривые 6, 7). Полученная из оптических и акустических исследований фазовая P — T диаграмма хорошо согласуется с результатами работ [1—3].

Изобарические температурные зависимости скорости продольной волны V_1 ($k \parallel a$, $E \parallel a$) характеризуются заметным ее уменьшением в области

T_i , а также резким изменением при T_c , T'_c , T''_c и T_0 (рис. 2). Причем величина скачка V_1 в области T''_c и T_0 на порядок превышает аномалию при T_c и T'_c . Следует также отметить, что резкое изменение скорости V_1 , имеющее место в районе низких давлений при $T=T_i$, становится плавным при высоких давлениях.

Температурная зависимость поперечной упругой волны V_4 при $T=T_i$ и $P=0.1$ МПа характеризуется изломом (рис. 3). При повышении давления становятся отчетливыми скачки величины V_4 в области T_c . В окрестности тройной точки (P_{k_1} , T_{k_1}) происходит существенное изменение ха-

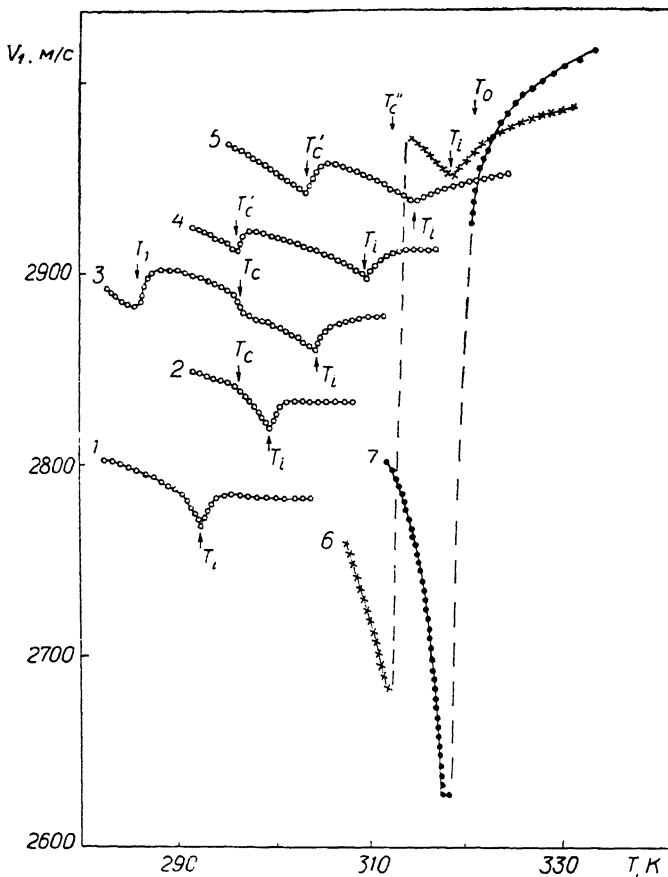


Рис. 2. Температурные зависимости скорости продольной упругой волны V_1 .
 P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150, 5 — 200, 6 — 250, 7 — 280.

рактера температурной зависимости скорости этой упругой волны. В частности, в НФ при приближении к T''_c она значительно уменьшается, причем дальнейшее повышение давления усиливает эту тенденцию. Ниже T''_c измерение скорости волны V_4 усложняется сильным ее поглощением. В области $T=T''_c$ обнаружен скачок V_4 , а при $T=T_0$ излом зависимости $V_4(T)$.

Поперечная упругая волна V_5 ($k \parallel c$, $E \parallel a$) (рис. 4) при атмосферном давлении испытывает слабые аномалии при T_c и T_i . С повышением давления аномалии $V_5(T)$ в окрестности ФП в НФ становятся более отчетливыми. В области переходов T_1 , T'_c , T_2 и T''_c наблюдается резкое возрастание величины этой скорости, а при $T=T_0$ (рис. 4, кривая 7) значительное ее уменьшение.

Скорость поперечной упругой волны V_6 ($k \parallel b$, $E \parallel a$) (рис. 5) при переходе в НФ существенно уменьшается, причем в окрестности ФП T_c и T'_c , а также ниже этих температур наблюдается значительное поглоще-

ние ультразвуковых волн. Это затрудняет акустические измерения в соразмерных фазах этих кристаллов. С повышением давления происходит уменьшение наклона зависимости $V_6(T)$ в НФ. Как и в ранее исследованных кристаллах ТМАТС—Zn [6, 7], в окрестности T''_c обнаружен скачок, а при $T=T_0$ некоторое уменьшение скорости этой упругой волны.

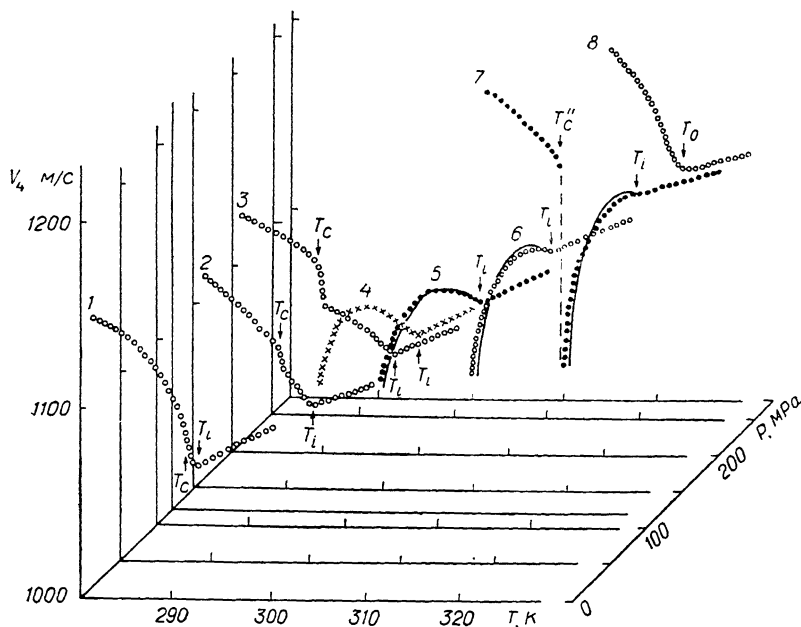


Рис. 3. Температурные зависимости скорости поперечной упругой волны V_4 . P, МПа: 1 — 0.1, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 110, 5 — 150, 6 — 200, 7 — 250, 8 — 280. Сплошные линии — зависимости $V_4(T)$, рассчитанные из соотношения (4).

2. Обсуждение и выводы

Как следует из термодинамической теории, изменение двупреломления в НФ для главных срезов кристалла обусловлено преимущественно вкладом квадрата амплитуды параметра порядка ζ_0 [8], т. е.

$$\delta(\Delta n) \sim \rho_0^2 \sim (T_i - T)^{2\beta}, \quad (1)$$

где β — критический индекс параметра порядка. Анализ температурных зависимостей двупреломления показал, что они удовлетворительно описываются соотношением типа (1) в области создаваемых давлений. Проведенные оптические исследования, таким образом, позволяют достаточно просто определить ход амплитуды параметра порядка. Это дает возможность избежать применения для этих целей структурных методов, которые особенно сложны в условиях высоких гидростатических давлений. Результаты таких исследований будут ниже нами использованы для интерпретации упругих свойств кристаллов ТМАТС—Mn. Из (1) определена величина критического индекса β для разных P:

P, МПа	50	100	150	200	250
2β	0.78	0.80	0.83	0.88	0.92

Из эксперимента следует, что величина β с увеличением давления возрастает и в области высоких давлений близка к классическому значению 0.5.

Перейдем теперь к обсуждению упругих свойств кристаллов ТМАТС—Mn. Аномальное поведение скоростей упругих волн в области ФП связано с взаимодействием соответствующих деформаций с параметром порядка, в качестве которого удобно выбрать нормальную координату фо-

нона Q_k . Свободную энергию, включающую такое взаимодействие, на основании [9] с учетом дополнительных членов [10] можно записать в виде

$$F_{Q,R} = A Q_k Q_k^* + 1/2 B (Q_k Q_k^*)^2 + 1/3 C (Q_k Q_k^*)^3 + A' R_{k'} R_{k'}^* + \beta_1 (Q_k^3 R_{k'}^* + Q_k^* R_{k'}^3),$$

$$F_{Q,U} = \beta_3 (Q_{1/3}^3 + Q_{1/3}^* U_{xx}(0) + i\beta_4 (Q_0 - Q_0^*) U_{xx}(0) + i\beta_2 (Q_{1/2}^2 + Q_{1/2}^* U_{xy}(0) + a_{ij} Q_k Q_k^* U_{ij}(0) + 1/2 b_{ijkl} Q_k Q_k^* U_{ij} U_{kl}),$$
(2)

где $R_{k'} = (-\beta_1 Q_k^3 / A')$ — нормальная координата низкочастотной моды с волновым вектором $k' = 3k - 1$, описывающая появление высших гармоник; $A = A_0 (T - T_0) + h (|k| - k_0)^2$; U_{ij} — тензор деформации; $Q_{0,x}, Q_{0,y}$.

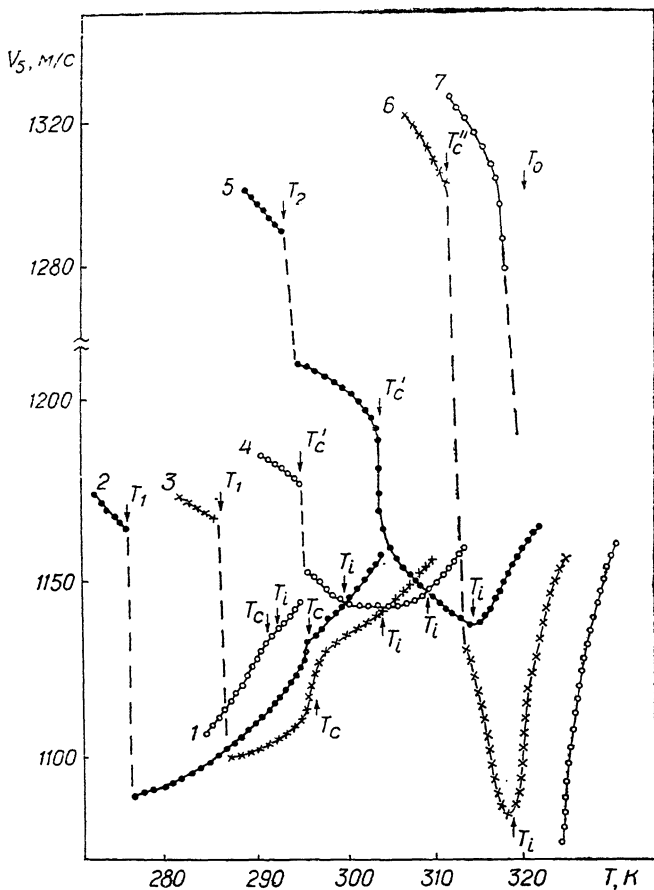


Рис. 4. Температурные зависимости скорости поперечной упругой волны V_s .
 P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150, 5 — 200, 6 — 250, 7 — 280.

$Q_{1/3}$ — нормальные координаты фононов мягкой моды в фазах $\bar{4}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$ соответственно. Представляя (2) через нормальные координаты НФ — амплитудон и фазон, — для изменения скорости упругих волн вблизи T_i в НФ получим известные выражения

$$\Delta V_1 = \frac{1}{2\rho V_1} \left[b_1 \rho_0^2 - \frac{2a_{11}^2 \rho_0^2}{\omega_A^2 (1 + \Omega^2 \tau_A^2)} \right],$$
(3а)

$$\Delta V_4 = \frac{1}{2\rho V_4} b_4 \rho_0^2, \quad \Delta V_5 = \frac{1}{2\rho V_5} b_5 \rho_0^2, \quad \Delta V_6 = \frac{1}{2\rho V_6} b_6 \rho_0^2.$$
(3б)

где $\omega_A^2 = 2A_0 (T_i - T) + hq^2$, $\tau_A = \Gamma_{Q_i} / \omega_A^2$ — частота и время релаксации амплитудона; $\rho_0^2 = -A/B \sim (T_i - T)^2$; $\Omega = qV$ — частота упругих волн. Для всех упругих волн в выражениях (3а) и (3б) учтен только вклад амплитудной моды, поскольку вклад бесщелевого (голдстоуновского) фа-

зона мал из-за большого времени его релаксации [11, 12]. Из (3а) следует, что в области ФП ПФ—НФ скорость продольной волны V_1 должна иметь отрицательный скачок, связанный с взаимодействием упругой деформации U_{xx} с амплитудоном. В НФ изменение V_1 обусловлено первым членом выражения (3а). Что касается размытия скачка скорости этой упругой волны в области T_i при высоких давлениях, то это может быть объяснено «приближением» собственного сегнетоэластического ФП через флуктуации параметра порядка Q_0 . Существенная величина флуктуации пара-

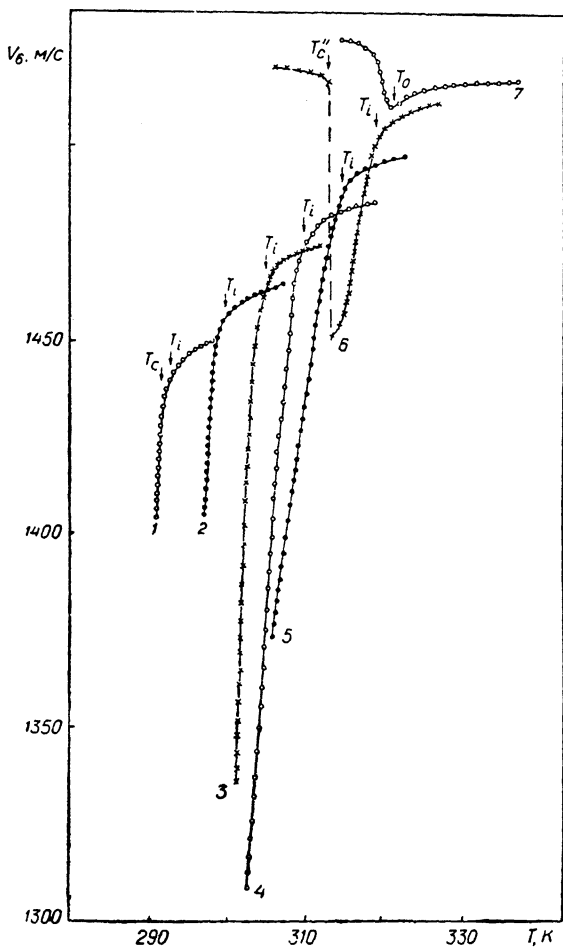


Рис. 5. Температурные зависимости скорости поперечной упругой волны V_6 .

P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150, 5 — 200, 6 — 250, 7 — 280.

метра порядка Q_0 собственной сегнетоэластической фазы, по-видимому, должна свидетельствовать о слабой связи между Q_0 и спонтанной деформацией U_{xx}^c . Температурное поведение V_1 в окрестности и ниже T_0 ($P > P_{k_3}$) можно объяснить двумя последними членами (2), если учесть, что $Q_k \rightarrow Q_0$.

Для поперечных волн при $T = T_i$, согласно (3б), должно происходить изменение наклона температурных зависимостей скоростей. Из эксперимента следует, что b_4 и $b_5 > 0$, а $b_6 < 0$. Изменение характера температурной зависимости V_5 при высоких давлениях может быть объяснено вкладом члена с коэффициентом β_1 (соотношение (2)), обуславливающего смягчение упругого модуля c_{55} в связи с «приближением» собственной сегнетоэластической фазы со спонтанной деформацией U_{xx}^c . Особенно четко такое смягчение проявляется при непосредственном переходе из ПФ в собственную сегнетоэластическую фазу \bar{A} при $T = T_0$ (кривая 7,

рис. 4). Что касается резкого изменения характера температурной зависимости V_4 при давлениях $P > P_{k_1}$, то его можно объяснить смещением точки конденсации мягкой моды в зоне Бриллюэна от $a^* (1-\delta)/2$ до $a^* (1+\delta)/3$. Согласно [1], такое смещение особенно существенно как раз в области тройной точки (P_{k_1}, T_{k_1}) . При этом, поскольку мягкая мода НФ при высоких давлениях конденсуется вблизи $a^*/3$, существенным становится вклад, подобный члену с коэффициентом связи β_3 . В НФ такой вклад имеет вид $\beta_3 Q_k^2 Q_{2k-q} U_{yz}$, т. е. описывает взаимодействие упругой волны с основной и второй гармониками модуляции структуры. С учетом (3б) для изменения V_4 в области высоких давлений имеем [12-14]

$$\Delta V_4 = \frac{1}{2\rho V_4} \left[b_4 \rho_0^2 - \frac{\beta_3^2 \rho_0^4}{2ha^* \delta^2} \right], \quad (4)$$

где второй член отвечает вкладу, обусловленному появлением неголдстоуновской (щелевой) фазонной моды с частотой фазона $\omega_\phi^2 = \hbar a^* \delta^2$. Как отмечалось ранее в [15], указанный подход к объяснению диэлектрических и упругих свойств справедлив лишь в приближении синусоидальной модуляции структуры НФ. Наличие отрицательного вклада описывает существенное уменьшение скорости упругой волны V_4 по мере приближения к ФП в СФ. В подтверждение к сказанному на рис. 3 сплошной линией приведены рассчитанные по (4) кривые $V_4(T)$ для давлений 150, 200, 250 МПа. При расчетах зависимости $\rho_0(T)$ взяты из температурных зависимостей двупреломления, а δ из [1]. Из рис. 3 следует, что между экспериментальными и расчетными зависимостями $V_4(T)$ имеет место удивительное согласие. Необходимо также отметить, что взаимодействие с неголдстоуновским фазоном сопровождается дополнительным затуханием ультразвуковых волн

$$\Delta \alpha = (\Delta V_4 / V_4) \Omega^2 \tau_\phi, \quad (5)$$

где $\Delta \alpha$, ΔV_4 — изменение затухания и скорости ультразвуковых волн, обусловленных взаимодействием с фазоном. Подставляя в (5) экспериментальные значения $\Delta \alpha$, можно найти τ_ϕ . Полученные величины τ_ϕ при $T \approx T'_0 (T''_0)$ следующие:

P , МПа	150	200	250
$\tau_\phi \cdot 10^{-11}$ с	3.7	22	15

Температурное поведение упругой волны V_6 в НФ нельзя полностью объяснить с помощью выражения (2). В частности, сильное изменение скорости указанной волны в НФ сопровождается затуханием, тогда как смешанный инвариант $b_6 Q_k Q_k^* U_{xy} U_{xy}^*$ не приводит к аномалиям затухания, если не учитывать флуктуаций параметра порядка. Кроме того, при давлениях $P \leq 200$ МПа соотношение (3б) не полностью описывает поведение V_6 , поскольку $V_6 \sim (T_i - T)^{2\beta}$, где $2\beta = 1.5 \div 2$ превосходит величину, определенную из температурных зависимостей двупреломления. Наблюдаемое необычное температурное поведение скорости поперечной упругой волны V_6 и ее затухания в НФ можно объяснить по аналогии с работами [12, 16], если учесть член с коэффициентом β_2 в соотношении (2). С учетом (3б) для изменения V_6 в области низких давлений получаем выражение

$$\Delta V_6 = \frac{1}{2\rho V_4} \left[b_6 \rho_0^2 - \frac{2\beta_2^2 \rho_0^2}{\omega_R^2 (1 + \Omega^2 \tau_R^2)} \right], \quad (6)$$

где τ_R , ω_R — время релаксации и частота верхней моды [12]. Отсюда становится очевидной причина наблюдаемого существенного отклонения значения критического индекса 2β , полученного из зависимости $V_6(T)$ от его величины, определенного из оптических исследований, поскольку в $V_6(T)$, кроме вклада квадрата амплитуды параметра порядка, при-

существует также вклад, обусловленный взаимодействием упругой волны с верхней модой.

Авторы признательны А. П. Левашоку и С. Х. Есаяну за полезное обсуждение результатов настоящей работы.

Список литературы

- [1] Gesi K. // *Ferroelectrics*. 1986. V. 66. P. 269—286.
- [2] Gesi K., Ozawa K. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1984. V. 53. N 2. P. 627—634.
- [3] Hamaya N., Fujii Y., Shimomure S., Kuroima Y., Sasaki S., Matsushita T. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 67. N 4. P. 329—332.
- [4] Влох О. Г., Каминский Б. В., Половинко И. И., Свелеба С. А. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 1. С. 268—270.
- [5] Papadakis E. P. // *J. Acoust. Soc. Am.* 1967. V. 42. N 5. P. 1045—1051.
- [6] Berger J., Benoit J. P., Garland C. W., Wallace P. W. // *J. Physique*. 1986. V. 37. P. 483—489.
- [7] Влох О. Г., Есаян С. Х., Кытык А. В., Мокрый О. М. // Тез. докл. IV Всес. школы-семинара по сегнетоэластике. Днепропетровск, 1988. С. 182.
- [8] Kopak S. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1979. V. 54. N 7. P. 99—102.
- [9] Mashiyama H. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1980. V. 49. N 6. P. 2270—2277.
- [10] Mashiyama H., Tonisaki S. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1981. V. 50. N 50. P. 1413—1414.
- [11] Леманов В. В., Есаян С. Х., Караев А. // *ФТТ*. 1986. Т. 23. № 6. С. 1683—1689.
- [12] Есаян С. Х. // Препринт ЛФТИ. 1985. № 964. 41 с.
- [13] Dvorak V., Petzelt J. // *J. Phys. C*. 1978. V. 11. P. 4827—4835.
- [14] Rehwal W., Vonlanthen A. // *J. Phys. C*. 1980. V. 13. P. 3823—3834.
- [15] Levanyuk A. P. *Incommensurate Phases in Dielectrics, 1 Fundamentals*, Elsevier Science Publishers B. V. 1986. P. 1—41.
- [16] Lemanov V. V., Esayan S. Kh. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 73. N 1/2. P. 125—144.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
22 марта 1989 г.
В окончательной редакции
15 сентября 1989 г.