

индуцированными неравновесными фононами, представляет собой долговременный хвост на кривой затухания фотогальванического тока после прекращения светового импульса. Интересно отметить, что независимо от способа возбуждения фононов изучение затухания тока, индуцированного фононами в пироэлектрике, является электрическим методом измерения релаксации фононной неравновесности.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Белиничер В. И., Стурман Б. И. // УФН. 1980. Т. 130. № 3. С. 415—458.
- [2] Блох М. Д., Энтин М. В. // ФТП. 1982. Т. 16. № 5. С. 822—826.
- [3] Blokh M. D., Entin M. V. // Sol. St. Comm. 1983. V. 45. № 8. P. 717—719.
- [4] Shah J., Leheny R. F., Dayem A. H. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. N 14. P. 818—820.
- [5] Зиновьев Н. Н., Ковалев Д. И., Козуб В. И., Ярощевский И. Д. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 4. С. 1331—1350.
- [6] Балтрамеюнас Р., Жукаускас А., Латинис В., Юршенас С. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 2. С. 67—69.
- [7] Физика соединений  $A^2B^6$  / Под ред. А. Н. Георгобини, М. К. Шенкмана, М., 1986. 330 с.
- [8] Ивченко Е. Л., Пикус Г. Е. // Проблемы современной физики. Л., 1980. С. 275—293.

<sup>1</sup> Новосибирский институт  
инженеров геодезии, аэрофотосъемки  
и картографии

Поступило в Редакцию  
21 октября 1988 г.  
В окончательной редакции  
30 августа 1989 г.

УДК 537.94

© Физика твердого тела, том 32, № 11, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 11, 1990

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ $P-T$ ДИАГРАММЫ КРИСТАЛЛОВ { $N(CH_3)_4$ }<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОГО ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ

О. Г. Влох, А. В. Китык, О. М. Мокрый

Известно, что кристаллы тетраметиламмония тетрахлоорокобальта { $N(CH_3)_4$ }<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> (ТМАТХ—Со) при атмосферном давлении обладают последовательностью ряда фазовых переходов (ФП): исходная параэлектрическая фаза (пр. гр.  $P6mm$ ) —  $T_i=293.6$  К → несоизмерная фаза с волновым вектором модуляции  $k_0=2/5a^*$  ( $1+\delta$ ) —  $T'_c=281$  К → несобственная сегнетоэлектрическая соразмерная фаза (пр. гр.  $P2_1an$ ,  $K_{c_1}=2/5a^*$ ) —  $T''_c=279.3$  К → несоизмерная фаза  $k'_0=2/5a^*$  ( $1-\delta$ ) —  $T_c=277.5$  К → несобственная сегнетоэластическая соразмерная фаза (пр. гр.  $P112_1/n$ ,  $k_{c_2}=a^*/3$ ) —  $T_0=192$  К → собственная сегнетоэластическая фаза (пр. гр.  $P12_1/a1$ ,  $k_{c_3}=0$ ) —  $T_m=122$  К → структурно-модулированная фаза (пр. гр.  $P2_12_12_1$ ,  $k_{c_4}=a^*/3$ ) [1].

В [2] приведено описание фазовой  $P-T$  диаграммы этих кристаллов, полученной при изучении влияния гидростатического давления на аномалии их диэлектрических свойств в области ФП. Авторами работы [2] было показано, что под влиянием давления происходит сужение температурной области сегнетоэлектрической фазы вплоть до ее полного исчезновения при  $P_{K_1}=45\div 50$  МПа. Вместе с тем вследствие ограниченной величины прилагаемых давлений (0.1—150 МПа) им не удалось получить на  $P-T$  диаграмме тройную точку, в которой бы исчезала несоизмерная фаза. Подобные точки, как известно, получены недавно для изоструктурных кристаллов ТМАТХ—Zn [3] и ТМАТХ—Mn [4].

Цель настоящей работы — изучение методом оптического двуупреломления фазовой  $P-T$  диаграммы кристаллов ТМАТХ—Со в существенно более широкой области гидростатических давлений (0.1—350 МПа).

Кристаллы ТМАТХ—Со выращивались из водного раствора соединенных  $N(CH_3)_4Cl$  и  $CoCl_2$ , взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения при 300 К. Их установка в кристаллографической системе координат осуществлялась рентгеновским методом. Оси выбирались так, что  $b > a > c$ . Вследствие естественной темно-синей окраски образцов исследование двупреломляющих свойств кристаллов ТМАТХ—Со в присутствии гидростатического давления проводилось для синей линии спектра излучения ртути ( $\lambda=4358 \text{ \AA}$ ) согласно методики [5].

На рис. 1 приведены температурные зависимости приращения оптического двупреломления  $b$ -среза кристалла ТМАТХ—Со, соответствующие различным величинам гидростатического давления  $P=0.1$  (1), 50 (2),

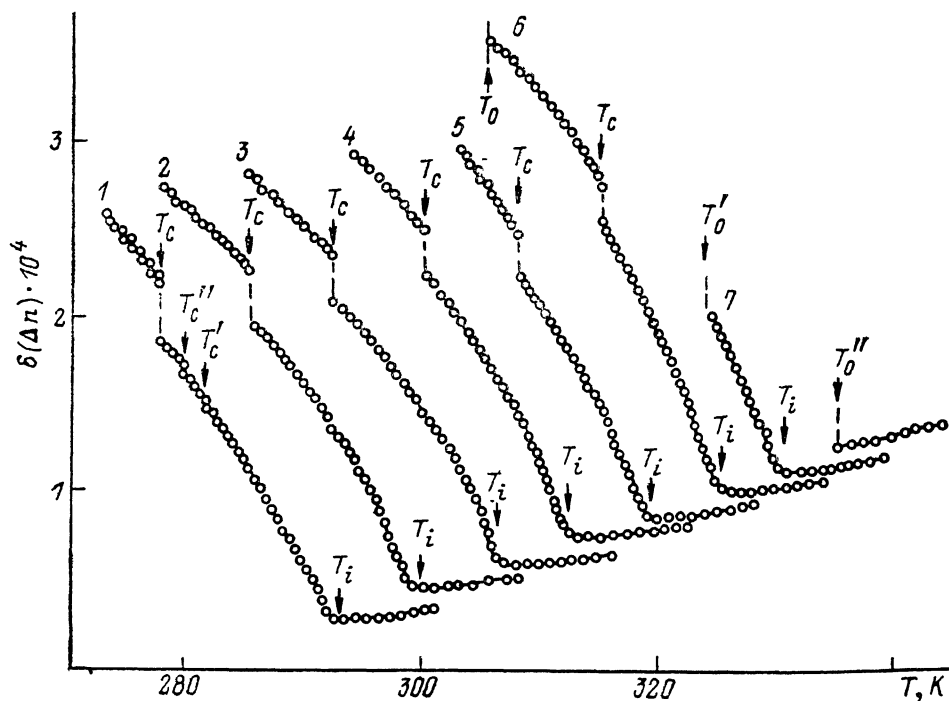


Рис. 1.

100 (3), 150 (4), 200 (5), 250 (6), 300 (7), 330 МПа (8). Видно, что при  $P=0.1$  МПа наблюдаются излом зависимости  $\delta(\Delta n(T))$  в области перехода из парафазы в несоразмерную фазу ( $T=T_i$ ), две слабые аномалии  $\delta(\Delta n)$  в окрестности переходов в сегнетоэлектрическую фазу ( $T'_c$  и  $T''_c$ ), а также существенный скачок величины двупреломления при  $T=T_c$ . Под влиянием гидростатического давления аномалии, соответствующие ФП, сдвигаются в высокотемпературную область. Наблюдаемые при высоких давлениях ФП из несобственной сегнетоэластической, несоразмерной и параэлектрической фаз в собственную сегнетоэластическую фазу при  $T_0$ ,  $T'_0$  и  $T''_0$  соответственно (кривые 6—8) характеризуются существенным разворотом оптических индикатрис доменов. Последнее препятствует возможности корректного определения величины оптического двупреломления ниже этих температур. Соответствующие измерения проведены во всех случаях лишь выше указанных температур.

На основе исследований получена фазовая  $P-T$  диаграмма (рис. 2). Из этого рисунка видно, что сегнетоэлектрическая фаза кристаллов ТМАТХ—Со под влиянием давления сужается и исчезает на  $P-T$  диаграмме в критической точке с координатами  $P_k=50$  МПа,  $T_k=290.5$  К. Линии ФП  $T_0(P)$  и  $T_c(P)$ , ограничивающие на  $P-T$  диаграмме несоб-

ственную сегнетоэластическую фазу, сливаются в тройной точке в линию ФП  $T'_0(P)$ . И наконец, несоизмеренная фаза исчезает при  $P_{k_3}=328$  МПа и  $T_{k_3}=334$  К, где линии ФП  $T'_0(P)$  и  $T_i(P)$  сливаются в линию собственных сегнетоэластических ФП  $T''_0(P)$ .

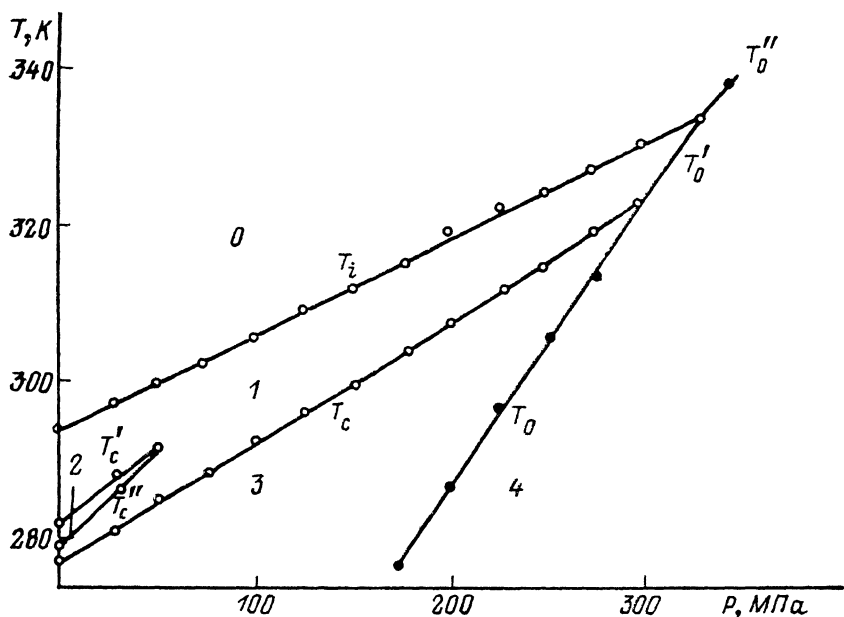


Рис. 2. Фазовая  $P$ — $T$  диаграмма кристалла ТМАТХ—Со.

0 — парафаза, 1 — несоизмеренная фаза, 2 — несовершенная сегнетоэлектрическая фаза, 3 — несовершенная сегнетоэластическая фаза, 4 — совершенная сегнетоэластическая фаза.

В заключение следует отметить, что полученная в настоящей работе фазовая  $P$ — $T$  диаграмма для кристаллов ТМАТХ—Со по виду подобна диаграммам кристаллов ТМАТХ—Zn и ТМАТХ—Mn. Такое сходство, по-видимому, свидетельствует об общем механизме ФП в кристаллах этой группы.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Mashiyama H., Hasebe K., Tanisaki S. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. Suppl. B. P. 92—94.
- [2] Shimizu H., Kokubo N., Yasuda N., Fujimoto S. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 1. P. 223—229.
- [3] Yonekawa S., Mashiyama H., Tanisaki S. // J. Phys. Soc. Jap. 1986. V. 55. N 1. P. 431—432.
- [4] Gesi K. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. N 1. P. 269—286.
- [5] Влох О. Г., Китык А. В., Грибик В. Г., Мокрый О. М. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2554—2556.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко

Поступило в Редакцию  
5 сентября 1989 г.