

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В КРИСТАЛЛАХ $\{N(CH_3)_4\}_2MnCl_4$

О. Г. Влох, Б. В. Каминский, И. И. Половинко, С. А. Свелеба

Кристаллы тетрахлорманганата тетраметиламмония $\{N(CH_3)_4\}_2MnCl_4$ (ТМА—Mn) принадлежат к активно исследуемой группе $\{N(CH_3)_4\}_2XCl_4$ ($X=Zn, Co, Cu, Fe, Mn$). Их особенностью является большое число фазовых переходов, включая переходы в несоразмерную (Н), сегнетоэлектрическую и сегнетоэластическую (С) фазы [1]. Кристаллы ТМА—Mn пре-

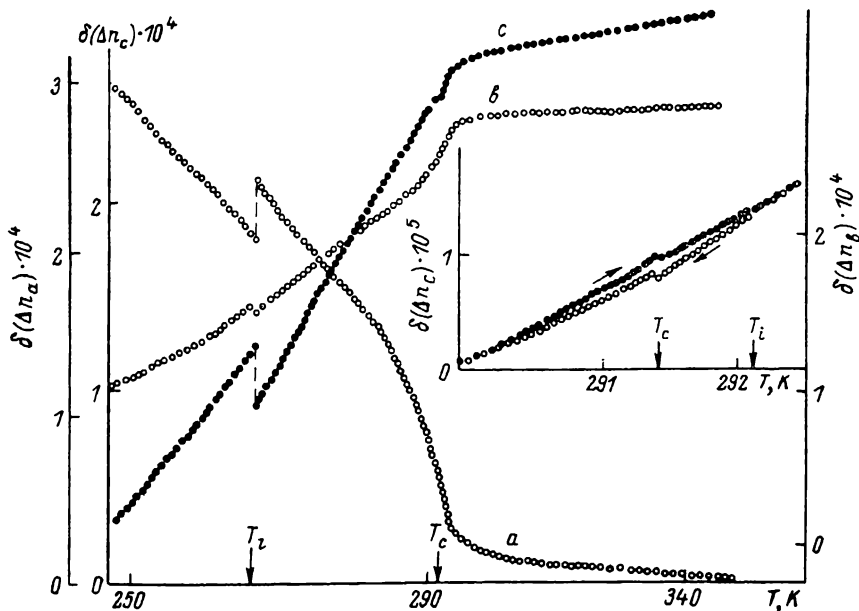


Рис. 1. Температурные зависимости двуупреломления $\delta(\Delta n)$ для главных срезов кристаллов ТМА—Mn.

На вставке — температурный гистерезис $\delta(\Delta n_c)$ в окрестности Н фазы.

терпевают переходы из исходной фазы с симметрией $R\bar{3}m$ при $T_i = 292.1$ К в Н-фазу и далее при $T_c = 291.5$ К в С-фазу (С1) с удвоением элементарной ячейки и симметрией $P2_1/c11$ и при $T_i = 266.5$ К в С-фазу (С2) с утроением элементарной ячейки и симметрией $P112_1/n$ [2]. От других кристаллов указанного семейства они, кроме прочего, отличаются очень малой шириной Н фазы.

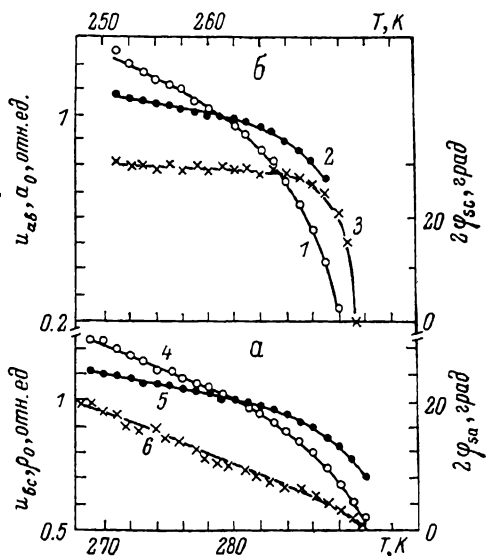
Кристаллы ТМА—Mn выращивались из водного раствора солей $\{N(CH_3)_4\}Cl$ и $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, взятых в стехиометрическом отношении, методом медленного испарения при $T = 303$ К. Исследования проводились путем измерения оптического двуупреломления $\delta(\Delta n)$ методом Сенармона с применением магнитооптического модулятора и синхронного детектора с точностью 10^{-8} на $\lambda = 633$ нм. Спонтанные повороты оптической индикатрисы φ , измерялись по углу погасания доменов на поляризационном микроскопе МИН-8 с низкотемпературной приставкой с точностью 0.5 угл. град. Температура измерялась с точностью 0.01 К. Установка образцов в кристаллографической системе координат осуществлялась согласно [2].

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\delta(\Delta n)$ для главных срезов кристалла ТМА—Mn, измеренные в режиме охлаждения

со скоростью 0.1 К/мин. Значительные скачки δ (Δn) величиной $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ наблюдаются для a - и c -срезов в области низкотемпературного перехода T_1 , разделяющего соседние С фазы. Характерный для Н кристаллов аномальный температурный гистерезис имеет место во всей Н фазе и в прилегающей к ней части С фазы (вставка рис. 1). Величина гистерезиса фазового перехода при T_c составляет $\Delta T_c = 0.05$ К. В исходной фазе δ (Δn) линейно изменяется с температурой, а наблюдаемые небольшие отклонения от линейности в области $T - T_i = 0.15$ К связаны, по-видимому, с флуктуациями параметра порядка [3]. При T_i в температурном поведении δ (Δn) наблюдаются изломы, а при T_c — размытые скачки величиной $\sim 1.5 \cdot 10^{-6}$. Фазовые переходы можно таким образом отнести к следующим типам: при T_i — 2-го рода, при T_c — 1-го рода, близкий ко 2-у, при T_i — 1-го рода.

Последовательные фазовые переходы в кристаллах ТМА—Мп

Рис. 2. Зависимости спонтанных деформаций u_{bc} (4), u_{ab} (1), параметров порядка ρ_0 (5), a_0 (2) и углов спонтанного поворота индикатрисы φ_{sa} (6), φ_{sc} (3) от температуры в сегнетоэластических фазах кристаллов ТМА—Мп.



можно описать, используя форму термодинамического потенциала, приведенную в [4], с учетом дополнительных членов, указанных в [2],

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{\alpha}{2} Q_k Q_k^* + \frac{\beta}{4} (Q_k Q_k^*)^2 + \frac{\gamma}{6} (Q_k Q_k^*)^3 + \frac{\nu}{8} (Q_k Q_k^*)^4 + \frac{\pi}{10} (Q_k Q_k^*)^5 + \\ & + \frac{\pi}{20} (Q_k^{10} + Q_k^{*10}) + i\xi_2 u_{ab} (Q_{i_1}^3 - Q_{i_2}^3) - i\xi_1 u_{bc} (Q_{i_1}^2 - Q_{i_2}^2) + \\ & + \frac{\delta i}{2} \left(Q_k^* \frac{dQ_k}{dx} - Q_k \frac{dQ_k^*}{dx} \right) + \frac{k}{2} \frac{dQ_k^*}{dx} \frac{dQ_k}{dx} + \frac{c_{aa}}{2} u_{ab}^2 + \frac{c_{aa}}{2} u_{bc}^2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь учтены только члены, содержащие параметр порядка Q и сдвиговые деформации u_{bc} и u_{ab} . Полагая $Q_k = \rho e^{i\theta}$ и следуя выводам термодинамической теории [5, 6], получим, что спонтанное двупреломление δ_s (Δn) в Н фазе пропорционально квадрату амплитуды параметра порядка ρ . Вычитая из зависимости δ (Δn_s) = $f(T)$ термооптический вклад линейной экстраполяцией из исходной фазы и строя полученные значения δ_s (Δn_s) в функции от $(T_i - T)$ в двойном логарифмическом масштабе, можно найти критический индекс β для переходов 2-го рода: δ_s (Δn) $\sim (T_i - T)^{2\beta}$. В области $0.2 \text{ К} < T_i - T < 0.6 \text{ К}$ указанная зависимость линейна, что дает значение $2\beta = 0.34 \pm 0.01$ и хорошо согласуется с результатами рентгеновских исследований ($2\beta = 0.35$ [2]). Значительное отличие найденного значения 2β от классической величины для теории Ландау ($2\beta = 1$) носит скорее всего флуктуационный характер.

Минимизация (1), рассматриваемого в полярных координатах, по u_{bc} для фазы С1 ($Q_{i_1} = \rho_0$, $\cos 2\theta = 0$, $dQ_k/dx = 0$ [7]) и по u_{ab} для фазы С2 ($Q_{i_1} = a_0$, $\cos 3\theta = 0$, $dQ_k/dx = 0$) дает следующие решения

$$u_{bc} = \frac{2\xi_1 \rho_0^2}{c_{44}}, \quad u_{ab} = \frac{2\xi_2 a_0^2}{c_{88}}. \quad (2)$$

Исходя из симметричных соотношений [8, 9] в фазах С1 и С2 $\delta_s(\Delta n_i)$ ($i=1, 2, 3$) выражаются соответственно как

$$\delta_s(\Delta n_i) \sim u_{bc}^2 \sim \rho_{\delta}^4, \quad (3)$$

$$\delta_s(\Delta n_i) \sim u_{ab}^2 \sim a_{\delta}^4. \quad (4)$$

Поскольку фазовые переходы при T_c и T_i являются несобственными сегнетоэластическими, спонтанные деформации служат макроскопическими вторичными параметрами порядка и, следуя [9], с учетом симметрии переходов должны быть пропорциональны углу спонтанного поворота оптической индикатрисы. В данном случае измерения $\delta_s(\Delta n)$ следует проводить вдоль оси моноклинности, которой служит в фазе С1 ось a , а в фазе С2 — ось c .

На рис. 2 показаны температурные зависимости $u_{bc} \sim \sqrt{\delta_s(\Delta n_c)}$, $\rho_{\delta}^4 \sim \sqrt{\delta_s(\Delta n_a)}$, нормализованные для 280 К (рис. 2, а) и $u_{ab} \sim \sqrt{\delta_s(\Delta n_c)}$, $a_{\delta} \sim \sqrt[3]{\delta_s(\Delta n_a)}$, нормализованные для 257 К (рис. 2, б). Там же приведены зависимости $\varphi_{sn} = f(T)$ для фазы С1 и $\varphi_{sc} = f(T)$ для фазы С2. Характер поведения φ_{sn} и u_{bc} в фазе С1 одинаков. Это говорит о том, что спонтанный поворот индикатрисы обусловлен параметром порядка через спонтанный упругооптический эффект. Различный характер зависимостей φ_{sc} и u_{ab} для фазы С2 говорит о значительном прямом вкладе параметра порядка в φ_{sc} .

Таким образом, проведенные исследования позволили установить характер поведения параметров порядка в несоизмерной и соизмерных сегнетоэластических фазах кристалла ТМА—Мп.

Л и т е р а т у р а

- [1] Yamada Y., Hamaya N. J. Phys. Soc. Japan, 1983, vol. 52, N 10, p. 3466—3474.
- [2] Mashiyama H., Tanisaki S. J. Phys. Soc. Japan, 1981, vol. 50, N 5, p. 1413—1414.
- [3] Regis M., Ribet I. I., Jamet I. P. J. Phys. Lett., 1982, vol. 43, N 10, p. L333—L338.
- [4] Mashiyama H. J. Phys. Soc. Japan, 1980, vol. 49, N 6, p. 2270—2277.
- [5] Санников Д. Г., Левалюк А. П. ФТТ, 1978, т. 20, № 4, с. 1005—1012.
- [6] Коňак С. Phys. St. Sol. (a), 1979, vol. 54, N 7, p. 99—102.
- [7] Ishibashi Y. In: Incommensurate phases in dielectrics Materials / Ed. by R. Blinc, A. P. Levanyuk. Amsterdam: North-Holland, 1986, p. 51—69.
- [8] Иванов Н. Р. Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, т. 47, № 3, с. 450—464.
- [9] Cotez-Cuevas A., Tello M. J., Fernandez J., Lopez-Echarri A., Herreros J., Cousi M. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1983, vol. 16, N 4, p. 473—485.

Львовский государственный университет
им. И. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
5 мая 1987 г.
В окончательной редакции
17 июля 1987 г.

УДК 535.343.2; 535.37

Физика твердого тела, том 30, в. 1, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 1, 1988

ПРОЯВЛЕНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ В СПЕКТРЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ CdS

Р. В. Григорьев, И. Коттхаус,¹ И. П. Калмыкова,
Б. В. Новиков, К. Сикорский¹

Процессы локализации экситонов и свободных носителей в приповерхностной области вызывают в последнее время большой интерес исследователей [1, 2]. В частности, достаточно подробно исследованы процессы ло-

¹ Институт прикладной физики, Гамбургский университет, ФРГ.