

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ P, T -ДИАГРАММЫ КРИСТАЛЛОВ $\{N(CH_3)_4\}_2CuCl_4$ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОГО ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ

О. Г. Влох, А. В. Китык, В. Г. Грибик,
О. М. Мокрый

В последнее время значительное внимание уделяется изучению фазовых диаграмм в сегнетоэлектрических и сегнетоэластических кристаллах, обладающих промежуточными несоизмерными фазами (НФ). Фундаментальный интерес этих исследований обусловлен возможностью существования особых поликритических точек, в которых сходятся несколько линий фазовых переходов. Недавно такие точки были обнаружены при воздействии электрического поля в кристаллах $SC(ND_2)_2$ [1], $NaNO_2$ [2] и $RbH_3(SeO_3)_2$ [3], а также под влиянием гидростатического давления в кри-

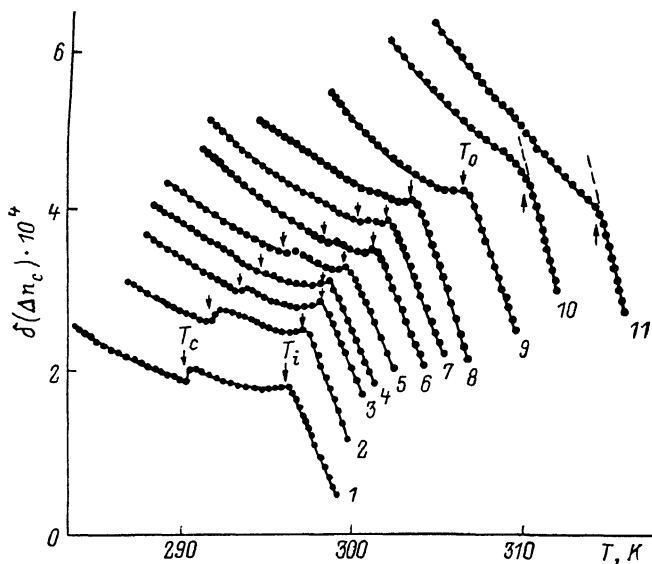


Рис. 1. Изобарические температурные зависимости дупреломления кристаллов ТМАТХ—Cu при различных величинах гидростатического давления.

P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 2.5, 3 — 10, 4 — 16, 5 — 22, 6 — 32, 7 — 43, 8 — 55, 9 — 75, 10 — 100, 11 — 125.

сталлах группы $\{N(CH_3)_4\}_2MCl_4$ ($M=Zn, Co, Mn$ и Fe) [4, 5]. Характерной особенностью проведенных исследований являлось определение критических значений напряженности электрического поля или давления и температуры, выше которых в указанных кристаллах исчезала несоизмерно-модулированная структура.

Цель настоящей работы состояла в изучении фазовой P, T -диаграммы кристаллов тетраметиламмония—тетрахлорокупрата $\{N(CH_3)_4\}_2CuCl_4$ (ТМАТХ—Cu) методами оптического дупреломления и наблюдения двойниковой структуры. В условиях атмосферного давления эти кристаллы претерпевают последовательность фазовых переходов из исходной параэлектрической фазы (ПФ) ($D_{2h}^{16}-Pmcn$) в НФ при $T_i=297$ К и далее при $T_c=291$ К в моноклинную несобственную сегнетоэластическую соразмерную фазу (СФ) ($C_{2h}^5-P 12_1/c1$) с утроенным параметром элементарной ячейки вдоль c -оси [6–8]. Дальнейшее понижение температуры кристаллов ТМАТХ—Cu сопровождается еще одним фазовым переходом ($T_L=263$ К)

в моноклинную собственную сегнетоэластическую фазу (СЭФ) с пространственной группой симметрии $C_{2h}^5 - P 112_1/m$.

Кристаллы для исследований выращивались из водного раствора соединений $N(CH_3)_4Cl$ и $CuCl_2 \times 2H_2O$, взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения при постоянной температуре. Выращенные кристаллы имели удовлетворительное оптическое качество и развитую кристаллографическую огранку. Их установка в кристаллофизической системе координат производилась по внешней огранке в соответствии с [6], так что $a=9.039 \text{ \AA}$, $b=15.155 \text{ \AA}$, $c=12.127 \text{ \AA}$. Температурные зависимости дупреломления изучались методом Сенармона ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) с точностью 10^{-7} . Для оптических температурных исследований в условиях высоких гидростатических давлений использовалась специально сконструированная оптическая камера, позволявшая проводить измерения при давлениях 0.1–250 МПа и температурах 220–400 К. Скорость изменения температуры составляла 0.1–0.2 К/мин.

На рис. 1 приведены изобарические температурные зависимости дупреломления для среза кристалла ТМАТХ—Cu при различных величинах гидростатического давления, измеренные в режиме нагревания. Видно, что в условиях атмосферного давления зависимость $\delta (\Delta n_o) = f(T)$ характеризуется аномальным поведением в окрестности переходов ПФ—НФ—СФ. Причем в области T_c наблюдается скачкообразное поведение дупреломления, а при T_i излом зависимости $\delta (\Delta n_o) = f(T)$, что указывает на наличие соответственно переходов первого и второго рода. С приложением гидростатического давления наблюдается заметное размытие аномалии дупреломления в окрестности T_c , а также смещение температур фазовых переходов T_c и T_i в высокотемпературную область. Температурный интервал существования НФ уменьшается, и при давлении P_k , равном примерно 52–55 МПа, она полностью исчезает. Выше P_k в кристалле ТМАТХ—Cu осуществляется непосредственный переход из СФ в ПФ при $T=T_0$. Дальнейшее увеличение давления сопровождается смещением перехода СФ—ПФ в область высоких температур, причем аномалия дупреломления в окрестности T_0 при высоких давлениях приобретает плавный характер. Обращает на себя внимание отсутствие скачка дупреломления при $T=T_0$. Вместе с тем из термодинамической теории фазовых переходов второго рода [9, 10] известно, что такие переходы возможны только при выполнении условия Лифшица, а именно отсутствия градиентного инварианта типа $(\eta d\xi/dx - \xi d\eta/dx)$, где η, ξ — компоненты параметра порядка. В случае кристаллов ТМАТХ—Cu термодинамический потенциал содержит инвариант Лифшица [11]; следовательно, избежать возникновения НФ можно лишь в случае перехода первого рода. Однако, как отмечалось выше, в кристаллах ТМАТХ—Cu под влиянием гидростатического давления происходит существенное уширение областей фазовых переходов в окрестности T_c и T_0 . В первом случае размытие аномалии дупреломления при фазовом переходе первого рода происходит задолго до исчезновения НФ. Причиной этого, по-видимому, является существенное усиление под влиянием гидростатического давления естественных неоднородных механических напряжений кристалла, образовавшихся в процессе его роста. В связи с этим на основе проведенного эксперимента нельзя сделать определенный вывод о роде перехода СФ—ПФ.

Линии соответствующих фазовых переходов приведены на фазовой P, T -диаграмме (рис. 2). Видно, что ширина НФ, ограниченная фазовыми переходами T_i и T_c , с повышением давления линейно уменьшается и при

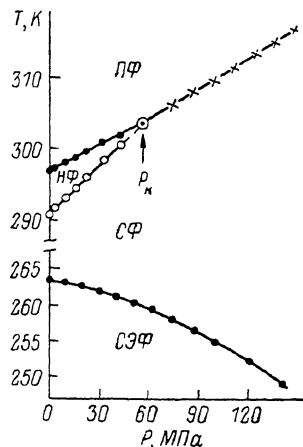


Рис. 2. Фазовая P, T -диаграмма кристаллов ТМАТХ—Cu.

$P=P_k$, $T_k=303$ К наблюдается схождение линий $T_i(P)$ и $T_c(P)$ в одну линию фазовых переходов $T_0(P)$. Кроме того, на фазовой диаграмме приведена линия фазовых переходов первого рода $T_L(P)$ из СФ в СЭФ. Исследование этого перехода осуществлялось путем наблюдения за возникновением двойниковой структуры, которая для c -среза имеет вид узких полос, направленных вдоль a -оси, и появляется ниже T_L [6]. Увеличение давления сопровождается понижением температуры перехода T_L , причем зависимость $T_L(P)$ имеет нелинейный характер. На основании полученной фазовой P , T -диаграммы определены барические коэффициенты сдвига температур переходов dT_i/dP , dT_c/dP , dT_L/dP и dT_0/dP , которые соответственно равны 0.13 ± 0.01 , 0.23 ± 0.01 , -0.09 ± 0.01 К/МПа (при $P=60$ МПа) и 0.15 ± 0.01 К/МПа. Величина барических коэффициентов dT_i/dP и dT_c/dP в кристаллах ТМАТХ—Cu близка к величине соответствующих коэффициентов в изоструктурных кристаллах ТМАТХ—Zn и ТМАТХ—Co [5]. Однако под влиянием давления СФ кристаллов ТМАТХ—Cu уширяется, поэтому в целом их фазовая диаграмма существенно отличается от остальных кристаллов этой группы. Положительное значение барических коэффициентов dT_i/dP , dT_c/dP и dT_0/dP подтверждает вывод работы [12] о том, что фазовые переходы при температурах T_i , T_c и T_0 в кристаллах ТМАТХ—Cu относятся к типу порядок—беспорядок и связаны с упорядочением метильных групп. Напротив, отрицательное значение коэффициента dT_L/dP указывает на определяющую роль механизма смещения в природе этого фазового перехода.

Авторы глубоко признательны И. В. Бережному за помощь в постановке эксперимента, а также А. П. Леванюку за ценные критические замечания к данной работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Jamet J. P.* J. Phys. Lett., 1981, vol. 42, N 1, p. L123—L125.
- [2] *Qiu S. L., Dutta M., Cummins H. Z.* et al. Phys. Rev. B., 1986, vol. 34, N 11, p. 7901—7910.
- [3] *Levstic A. C., Filipic C., Prelovsek P.* et al. Phys. Rev. Lett., 1985, vol. 54, N 14, p. 1567—1569.
- [4] *Aze J. D., Iizumi M., Shirane G.* Modern problems in condensed matter sciences. Incommensurate phases in dielectrics, 2. North—Holland P. C., 1986, p. 3—47.
- [5] *Shimizu H., Kokubo N., Yasuda N., Fujimoto S.* J. Phys. Soc. Jap., 1980, vol. 49, N 1, p. 223—229.
- [6] *Sawada A., Sugiyama J., Wada M., Ishibashi Y.* J. Phys. Soc. Jap., 1980, vol. 48, N 5, p. 1773—1774.
- [7] *Gesi K., Iizumi M.* J. Phys. Soc. Jap., 1980, vol. 48, N 5, p. 1775—1776.
- [8] *Sawada A., Sugiyama J., Wada M., Ishibashi Y.* J. Phys. Soc. Jap., 1980, vol. 49, Suppl. B, p. 89—91.
- [9] *Луфшиц Е. М.* ЖЭТФ, 1941, т. 11, № 2—3, с. 255—268.
- [10] *Леванюк А. П., Санников Д. Г.* ФТТ, 1976, т. 18, № 2, с. 423—428.
- [11] *Sugiyama Jun., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y.* J. Phys. Soc. Jap., 1980, vol. 49, N 4, p. 1405—1412.
- [12] *Gomez-Cuevas A., Tello M. J., Fernandez J., Lopez-Echari A. J.* Phys. C: Sol. St. Phys., 1983, vol. 16, N 3, p. 473—485.

Львовский государственный
университет им. И. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
11 января 1988 г.
В окончательной редакции
5 апреля 1988 г.