

граву перекрытия соответствующих волновых функций поперечного движения $\int \psi_{ehq}^*(r, \varphi) \psi_{bhq}(r, \varphi) r dr d\varphi$. Поэтому разрешенными под действием света являются только переходы между дислокационными состояниями одинаковой симметрии. Таким образом, дислокационное крыло поглощения в основном формируется переходами только из симметричных состояний в симметричные.

Л и т е р а т у р а

- [1] Shockley W. // Phys. Rev. 1953. V. 91. N 1. P. 228.
- [2] Landauer R. // Phys. Rev. 1954. V. 94. N 5. P. 1386—1388.
- [3] Бонч-Бруевич В. Л. // ФТТ. 1961. Т. 3. № 1. С. 47—52.
- [4] Emtage P. R. // Phys. Rev. 1967. V. 163. N 3. P. 865—872.
- [5] Молодкий М. И. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 8. С. 2380—2381.
- [6] Лифшиц Н. М., Пушкарлов Х. И. // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 11. № 9. С. 456—459.
- [7] Winter S. // PSS. 1977. V. B79. N 2. P. 637—642.
- [8] Абрамов А. А., Диткин В. В., Конюхова Н. Б. // ЖВМиМФ. 1980. Т. 20. № 5. С. 1155—1173.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
Киев

Поступило в Редакцию
21 марта 1988 г.
В окончательной редакции
15 сентября 1988 г.

УДК 537.94

Физика твердого тела, том 31, в. 2, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 2, 1989

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$

О. Г. Влох, И. И. Половинко, С. А. Свелоба

В несоизмеренно-модулированных кристаллах недавно обнаружены эффекты, получившие название термической (ЭТП) и термооптической (ЭТОП) памяти [1⁻⁵]. ЭТП исследовался по диэлектрической проницаемости [2], рассеиванию нейтронов [4] и спектрам ЯКР [5]. ЭТОП наблюдался методами оптического двуупреломления δ (Δn) [3]. В частности, для наблюдения последнего эффекта кристаллы выдерживались в несоизмеренной (НС) фазе на протяжении нескольких часов при постоянной температуре. При дальнейшем изменении температуры в точке стабилизации появлялись слабые аномалии на зависимости $\Delta n = f(T)$. В работах [1⁻⁵] предполагалось, что в процессе стабилизации температуры поле несоизмеренной модуляции образует волну упорядоченных дефектов и примесей. Последняя, взаимодействуя с волной сверхструктуры, приводит к появлению аномалий Δn . Очевидно, что возникновение волны упорядоченных дефектов повлияет и на другие оптические свойства НС кристаллов.

В данной работе исследованы температурные и временные зависимости спектров оптического поглощения кристаллов $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ ($(TMA)_2CoCl_4$). Они характеризуются сложной последовательностью фазовых переходов, включающих две НС фазы. В процессе охлаждения происходит переход из параэлектрической фазы I ($Pm\bar{c}n$) при $T_c = 293$ К в НС фазу II, далее при $T_c' = 280.1$ К в сегнетоэлектрическую фазу III ($P2_1cn$), при $T_c'' = 277.6$ К в другую НС фазу II, при $T_1 = 276$ К в фазу IV ($P112_1/n$), при $T_2 = 192$ К в фазу V ($P121/cn$) и при $T_3 = 122$ К в фазу VI ($P2_12_12_1$) [6].

Рост кристаллов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CoCl}_4$ проводился при постоянной температуре ($T=300\text{ K}$) методом медленного испарения растворителя. Исходным сырьем служили соли $(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ и $\text{CoCl}_4+6\text{H}_2\text{O}$, взятые в стехиометрическом соотношении.

Измерения коэффициента поглощения проводились в температурной области $80-350\text{ K}$ с точностью стабилизации $\pm 0.05\text{ K}$ на установке, смонтированной на базе зеркального монохроматора ЗМР-3. Призмой Глана—Томсона свет поляризовался вдоль оси несоизмерности кристалла ($E \parallel c$).

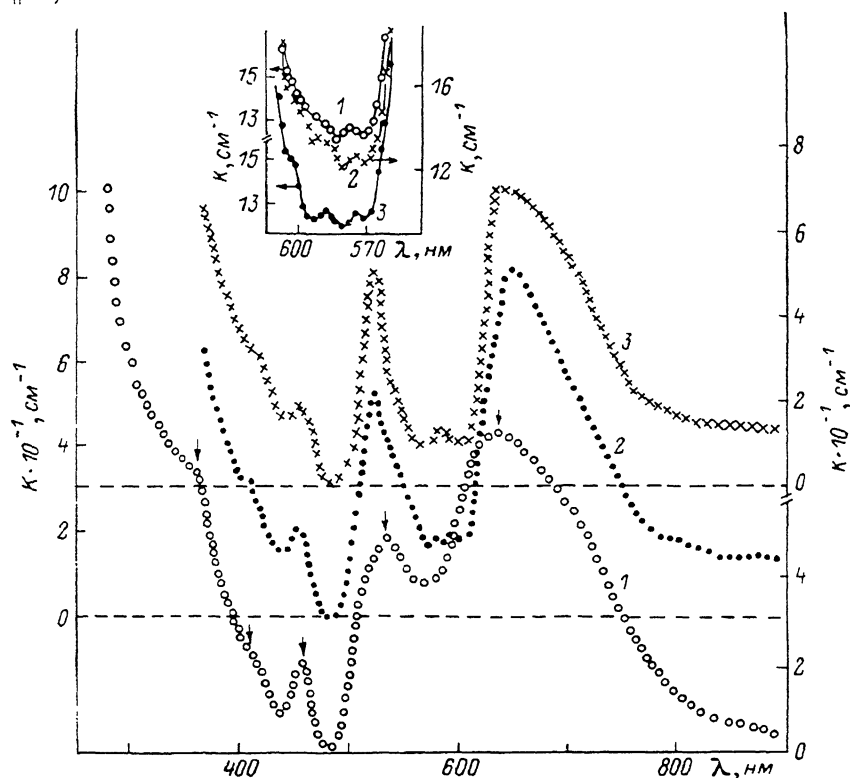


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CoCl}_4$ в исходной I (314 K) (1), сегнетоэластической V (127 K) (2) и сегнетоэлектрической VI (88 K) (3) фазах.

На вставке — влияние термической предыстории на спектр поглощения кристаллов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CoCl}_4$: отжиг в фазе I в течение 25 ч для $E \parallel c$ (1) и выдержанных в НС фазе в течение 25 (2) и 50 ч (3).

Физические свойства кристаллов $(\text{TMA})_2\text{CoCl}_4$ зависят от предыстории образцов [7], поэтому исследования спектров поглощения проводились как для свежесрезанных, так и для отожженных в НС или параэлектрической фазах. При этом оказалось, что стабильность и повторяемость результатов достигаются путем длительного отжига образцов в Р фазе. Так, на рис. 1 представлены спектры поглощения кристаллов $(\text{TMA})_2\text{CoCl}_4$ в исходной I ($T=314\text{ K}$), сегнетоэластической V ($T=127\text{ K}$) и сегнетоэлектрической VI ($T=88\text{ K}$) фазах, предварительно выдержанных в Р фазе в течение ~ 24 ч для $E \parallel c$. Аналогичные зависимости получены и для других поляризаций света ($E \parallel b$, $E \parallel a$). На вставке рис. 1 показаны спектры поглощения при $T=127\text{ K}$ для образцов, выдержанных последовательно в Р (1) и НС (2, 3) фазах ($E \parallel c$).

Как видно из рис. 1, в спектрах поглощения кристаллов $(\text{TMA})_2\text{CoCl}_4$ в исходной фазе наблюдаются полосы, характерные для ионов Co^{2+} . Значения энергий фотонов, отвечающих максимумам этих полос и возможные переходы между уровнями в приближении кубического локального поля симметрии t_2g , представлены в таблице. В ультрафиолетовой области спектра ($\lambda < 280\text{ nm}$) начинается резкое возрастание K , отве-

чающее краю фундаментального поглощения. С понижением температуры полосы ионов Co^{2+} становятся более резкими, а положение их максимумов незначительно изменяется. Край фундаментального поглощения при этом сдвигается в сторону меньших длин волн. В фазе V появляется дополнительная полоса поглощения с максимумом при $\lambda=575$ нм. Если теперь исследуемый образец, предварительно отожженный в Р фазе, выдержать в НС фазе и снова охладить в фазу V, то в спектрах поглощения появляется еще одна полоса с максимумом при $\lambda=585$ нм (вставка рис. 1). С увеличением времени выдерживания в НС фазе интенсивность этой полосы возрастает. Необходимо отметить, что полоса с $\lambda=585$ нм наблюдалась

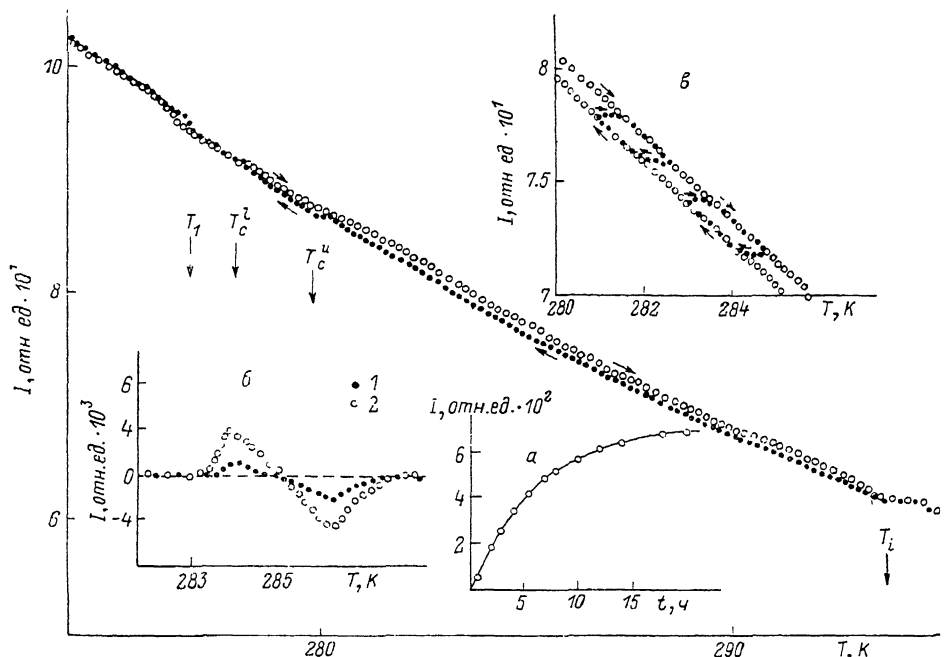


Рис. 2. Температурная зависимость оптического пропускания I кристаллов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CoCl}_4$.

На вставках: а — временные изменения I при стабилизации температуры в НС фазе; б — зависимость формы аномалии ЭТОП от времени выдерживания в НС фазе: 10 (1) и 25 ч (2); в — частные циклы кристаллов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CoCl}_4$ в НС фазе.

также при $T=127$ К на свежесрезанных образцах, полученных из кристаллов $(\text{TMA})_2\text{CoCl}_4$, выращенных в НС фазе. После отжига в Р фазе она исчезала.

Описанные особенности температурного поведения спектров поглощения кристаллов $(\text{TMA})_2\text{CoCl}_4$ можно объяснить следующим образом. В фазе V происходит понижение симметрии относительно Р фазы ($mmm \rightarrow 2/m$). Кроме этого, после выдерживания образца в НС фазе (или вследствие роста в этой фазе) под влиянием поля модулированной структуры появляется волна упорядоченных дефектов и примесей, которая приводит к дальнейшему понижению локальной симметрии ионов Co^{2+} . В результате для фазы V появляется дополнительная полоса с $\lambda=585$ нм. Отжиг кристалла в Р фазе сопровождается разупорядочением примесей и дефектов, что приводит к исчезновению полосы с $\lambda=585$ нм.

На рис. 2 представлены температурные зависимости оптического пропускания I кристаллов $(\text{TMA})_2\text{CoCl}_4$, измеренные в режимах нагревания и охлаждения. Исследования проводились в спектральной области, отвечающей краю фундаментального поглощения ($\lambda=264$ нм). Как видно из этого рисунка, в области НС фаз II, II' наблюдается температурный гистерезис. Стабилизация температуры в НС фазе в режиме охлаждения (нагревания) сопровождается временными изменениями I в сторону кри-

вой нагревания (охлаждения) — рис. 2, а. При повторном температурном прохождении точки стабилизации на зависимости $I=f(T)$ наблюдались аномалии (рис. 2, б), величина и форма которых зависит как от продолжительности стабилизации, так и от температуры, при которой происходила стабилизация (ЭТОП). Вследствие изменения температурного хода от охлаждения к нагреванию и обратно в НС фазе величина I практически не изменяется вплоть до пересечения с кривой нагревания (или охлаждения) и идет далее по этой кривой (рис. 2, в). При этом описывается замкнутая фигура типа «параллелограмм», наблюдавшаяся ранее по дупреломлению [8].

Описанные выше особенности оптического пропускания кристаллов $(TMA)_2CoCl_4$ можно объяснить на основе рассмотрения взаимодействия

Проявление эффектов термической памяти в спектрах поглощения кристаллов $(N(CH_3)_4)_2CoCl_4$

λ , нм	ν , см ⁻¹	Переходы
630	15800	${}^4T_{1g}({}^4F) - {}^4T_{1g}({}^4P)$
530	18900	${}^4T_{1g}({}^4F) - {}^2T_{1g}({}^2G)$
450	22200	${}^4T_{1g}({}^4F) - {}^2T_{2g}({}^2G)$
410	24400	${}^4T_{1g}({}^4F) - {}^2E_g({}^2G)$
360	27800	${}^4T_{1g}({}^4F) - {}^2A_{1g}({}^2G)$

НС структуры с кристаллической решеткой, а также с дефектами и примесями [9]. Такой подход применялся ранее при описании температурных особенностей диэлектрической проницаемости [10] и дупреломления [3] в НС фазе кристаллов группы A_2BX_4 . При этом термический гистерезис рассматривается как результат пиннинга солитонов на дефектах. Наличие кинетики объясняется стремлением плотности солитонов к термодинамическому равновесному состоянию и в конечном счете определяется

процессами зарождения и аннигиляции солитонов. Природа ЭТОП связана с локализацией параметра несоизмерности δ в точке температурной стабилизации.

Следовательно, в области края фундаментального поглощения кристаллов $(TMA)_2CoCl_4$ наблюдаются характерные для НС фаз температурный гистерезис, кинетика, частные циклы типа «параллелограмм», а также ЭТОП. Кроме этого, в спектрах поглощения ионов Co^{2+} обнаружен новый ЭТОП, проявляющийся в возникновении слабой дополнительной полосы при $\lambda_{max}=585$ нм. Природа последней, очевидно, связана с понижением локальной симметрии иона Co^{2+} в поле волны упорядоченных дефектов и примесей.

Л и т е р а т у р а

- [1] Lederer P., Montambaux G., Jamet J. P., Chauvin M. J. // Phys. Lett. 1984. V. 45. N 12. P. L627—L637.
- [2] Unruh H. J. // Phys. C: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. N 10. P. 3245—3255.
- [3] Влох О. Г., Каминский Б. В., Китык А. В. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 2215—2217.
- [4] Errandonea G., Schneck I., Toledano C. et al. // Ferroelectrics. 1984. V. 53. N 3. P. 247—250.
- [5] Aleksandrova I. P., Sukhovskiy A. A., Pozanov O. V. et al. // Ferroelectrics. 1985. V. 64. N 1. P. 79—86.
- [6] Hasebe K., Mashiyama H., Tanisaki S. J. // Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 49. N 1. P. 1633—1640.
- [7] Влох О. Г., Каминский Б. В., Половинко И. И., Свелеба С. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2911—2914.
- [8] Влох О. Г., Каминский Б. В., Половинко И. И., Свелеба С. А. // УФЖ. 1987. Т. 32. № 10. С. 1546—1550.
- [9] Jancvee V., Godefroy L. R., Godefroy G. // Ferroelectrics. 1984. V. 53. N 1—4. P. 333—336.
- [10] Струков Б. А., Уесу И., Артюнова В. М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 35. N 10. С. 424—427.

Львовский государственный университет им. И. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
15 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
15 сентября 1988 г.