

АНОМАЛИИ МАКРОСКОПИЧЕСКОГО КВАДРУПОЛЬНОГО МОМЕНТА В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ КРИСТАЛЛА, ГРАНИЧАЩЕЙ С НЕПОЛЯРНОЙ И ПОЛЯРНОЙ ФАЗАМИ

*В.В.Гладкий, С.Н.Каллаев, В.А.Кириков,
Л.А.Шувалов, А.Н.Израиленко*

В несоразмерной фазе кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ найден и изучен аномальный спонтанный макроскопический квадрупольный момент, отвечающий пространственно модулированной поляризации. Показана возможность использования этого эффекта для обнаружения и исследования фаз с такой структурой.

В последнее время стало ясно, что во многих кристаллах фазовые переходы идут через промежуточную по температуре фазу с несораз-

мерной сверхструктурой, период которой не кратен периоду решетки. Если несоизмерная фаза граничит с неполярной и полярной фазами, то в ней должна появиться пространственно модулированная поляризация. Феноменологическая теория таких фазовых переходов, основанная на теории Ландау и аналогичная теории Дзялошинского для магнетиков, недавно развита в [1].

В настоящее время идет интенсивный поиск различных методов, которые позволили бы обнаружить и исследовать несоизмерные фазы. Недавно показана возможность использования для их обнаружения методов генерации второй гармоники света [2] и ЯКР [3].

В данной работе на примере кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (ФБА) впервые обнаружены и измерены характерные аномалии макроскопического квадрупольного момента несоизмерной фазы.

ФБА имеет последовательность фаз неполярная – несоизмерная – полярная с температурами переходов соответственно $T_H = 131\text{K}$, $T_C = 175\text{K}$. Несоизмерная фаза обнаружена методом нейтронного рассеяния [4]. Согласно [1] компоненты поляризации P в ФБА с точностью до второго порядка малости по компонентам параметра порядка η и ξ имеют вид

$$P_x = P_1 = 0, \quad P_y = P_2 = c_2 \eta \xi, \quad P_z = P_3 = c_3 (\eta^2 - \xi^2), \quad (1)$$

где c_2, c_3 – постоянные коэффициенты. В области несоизмерной фазы η и ξ зависят от координаты x и вблизи T_H

$$\eta = \rho \cos(kx + \phi), \quad \xi = \rho \sin(kx + \phi), \quad (2)$$

$a \rho^2 \sim T_H - T$. При удалении от T_H увеличивается период модуляции $L = 2\pi/k$ и в выражениях (2) появляются высшие гармоники. Из (1) и (2) видно, что вектор P в несоизмерной фазе должен быть закручен в спираль вдоль оси X (оси a). Термодинамический потенциал не зависит от ϕ , т. е. значение ϕ не фиксировано. Поэтому в кристалле должны существовать макроскопические области ("домены"), различающиеся величиной ϕ . При $T = T_C$ кристалл скачком переходит в соизмерную полярную фазу с удвоением параметра ячейки вдоль оси X и спонтанной P_s вдоль $Y(b)$.

Существенно, что в несоизмерной фазе $P_s = 0$, но должен быть спонтанный квадрупольный момент с компонентами $q_{ij} = 1/v \int P_i x_j dv (i \neq j)$. Интегрируя с учетом (1) и (2) можно показать, что

$$q_{21} = a c_2 \rho^2 L \cos \phi, \quad q_{31} = a c_2 \rho^2 L \sin \phi, \quad q_{23} = q_{11} = q_{22} = q_{33} = 0, \quad (3)$$

где $a = 1/4 \pi$ вблизи T_H и $a \approx 1/4$ вблизи T_C из-за появления высших гармоник в (2).

Из (3) видно, что домены в несоизмерной фазе должны иметь различные величины $q_{ij} \sim \sin \phi$. Поэтому внешнее воздействие, сопряженное q_{ij} , должно переводить кристалл в однодоменное состояние. В соответствии с выражением для энергии $W = - q_{ij} \text{grad}_i E_j = g_{ijkl} q_{ij} \sigma_{kl}$ таким воздействием может быть либо неоднородное электрическое поле E , либо механическое напряжение σ_{kl} . Здесь принято во внимание,

что в образцах кристаллов любых классов симметрии $\text{grad}_i E_j = \varepsilon_{ijkl} \sigma_{kl}$, где величины ε_{ijkl} зависят от размеров и формы образца [5].

Приведенные выше соображения проверены нами экспериментально на образцах различной ориентации. Размеры образцов — $3 \times 3 \times 5 \text{ мм}^3$. В качестве внешнего воздействия использовалось одноосное сжатие. Изменение q_{ij} регистрировалось электрометром по измерению отвечающего q_{ij} потенциала V [5]. На рис. 1 и рис. 2 в качестве примера приведены результаты исследования одного из образцов. Напряжение сжатия σ эквивалентно одновременному воздействию $\sigma_{11} = \sigma_{33} = \sigma_{31} = \sigma/2$. Индуцируемый потенциал $V = b_1 \Delta q_{31} + b_2 (\Delta q_{11} - \frac{1}{2} \Delta q_{22} - \frac{1}{2} \Delta q_{33})$, где b_1, b_2 зависят от отношения размеров ребер образца [5].

Зависимость V от T и σ в несоизмеренной фазе ФБА качественно напоминает зависимости P от T и E у сегнетоэлектриков. "Податливость" $d = V/\sigma$ имеет хорошо выраженные λ -аномалии при $T = T_H$ и $T = T_C$ (рис. 1), во всей области $T_C < T < T_H$ наблюдается спонтанный V , а зависимость $V(\sigma)$ имеет вид петель гистерезиса (рис. 2), что свидетельствует о движении доменных границ и монодоменизации образца под действием σ .

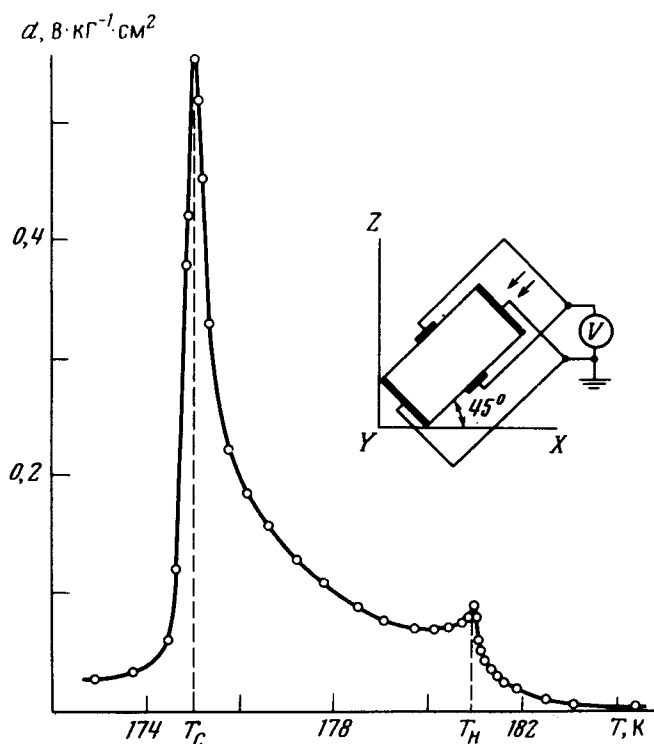


Рис. 1. Температурная зависимость "податливости" $d = V/\sigma$ в области несоизмеренной фазы кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{VeF}_4$ ($\sigma = 60 \text{ кг/см}^2$). На вставке — форма образца кристалла и расположение электродов. Стрелками показано направление сжатия

Измерения образцов других ориентаций показали, что аналогичное поведение имеет потенциал, отвечающий Δq_{21} , а $\Delta q_{23}, \Delta q_{11}, \Delta q_{22}, \Delta q_{33}$

не дают заметного вклада в аномалии V . Результаты работы подтверждают выводы теории [1] о направлении оси спирали P в ФБА.

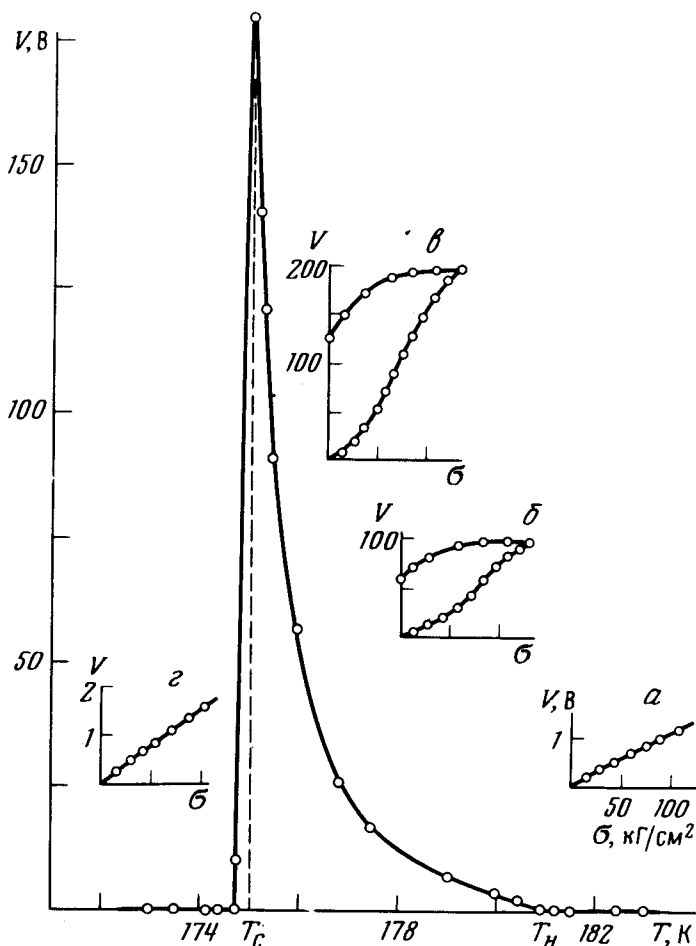


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанного потенциала V и зависимость V от механического напряжения σ при различных T для кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$: a — $T = 182,8$ К, b — $176,2$ К, v — $175,6$ К, z — $174,1$ К

Таким образом, обнаруженные квадрупольные эффекты позволяют сделать не только однозначный вывод о существовании в кристалле структуры с пространственно модулированной поляризацией, но и установить (по измерению анизотропии эффектов) направление оси спирали и оценить ее шаг или амплитуду. Измерение эффектов может служить макроскопическим методом поиска и исследования фаз с такими структурами.

Авторы признательны Д.Ф.Санникову и А.П.Леванюку за обсуждение результатов.

Литература

- [1] А.П.Леванюк, Д.Г.Санников. ФТТ, 18, 423, 1976.
 - [2] К.С.Александров, А.Н.Втюрин, В.Ф.Шабанов. Письма в ЖЭТФ, 28, 153, 1978.
 - [3] А.К.Москалев, И.А.Белоброва, И.С.Александрова. ФТТ, 20, 3288, 1978.
 - [4] M. Iizumi, K.Gesi. Solid St. Comm., 22, 37, 1977.
 - [5] W.Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig — Berlin, B.G.Teubner, 1928.
-