

# АНАЛІЗ КРИТИЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ГІРОТРОПІЇ ПРИ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДАХ У КРИСТАЛАХ

О.С.Кушнір, Р.Я.Шопа

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
кафедра нелінійної оптики,  
вул. Тарнавського, 107, Львів, 79017  
e-mail: o\_s\_kushnir@rd.wups.lviv.ua

За результатами експериментальних даних для оптичної активності кристалів  $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ ,  $(Pb_{1-x}Ba_x)_5Ge_3O_{11}$  і  $(NH_3C_3H_7)_2MnCl_4$  проаналізовано вплив флуктуацій параметра порядку фазових переходів у цих кристалах на оптичні властивості. Використано підхід, що ґрунтується на введенні до теорії Ландау першої флуктуаційної поправки. Розраховано кількісні параметри обраної моделі. Результати аналізу засвідчують можливість застосування моделі для опису критичної поведінки при власних сегнетоелектричних і несумірно модульованих фазових переходах.

## Вступ

Відомо, що поведінка твердого тіла у вузькому температурному околі точок фазових переходів (ФП) другого роду відрізняється від поведінки, передбаченої класичною теорією Ландау [1] внаслідок флуктуацій параметра порядку та впливу дефектів. Поза областю скейлінгу такі критичні явища описують на мові флуктуаційних поправок. При цьому найчастіше аналізують оптичне двопронезаломлення (див. [2]), яке вимірюється з високою точністю й чутливе до структурних перетворень. Водночас, досі практично не надавали уваги проявам критичних явищ в інших кристалооптичних характеристиках, зокрема, в гіротропії або оптичній активності (ОА).

Мета цієї роботи – теоретичний аналіз проявів флуктуацій в ОА кристалів фероїків, зокрема для модельних сегнетоелектричних кристалів сімейства германату свинцю, а також вивчення поведінки ОА для типових представників сімейства  $A_2BX_4$  з несумірною (НС) надструктурою – кристалів  $(NH_3C_3H_7)_2MnCl_4$  (біс-пропіламін тетрахлорманганат – ВРА-Мн).

## Опис критичної поведінки оптичної активності

Відомо, що під час ФП з центросиметричної парафази, який супроводжується виникненням ОА, остання лінійно залежить від модуля параметра порядку  $\eta$  і може бути описана як

$$g = a\eta = a(T_i - T)^\beta, \quad (1)$$

де  $g$  – компонента тензора гірації (або скалярний параметр гірації),  $a$  – узагальнена оптична сприйнятність і  $T_i$  – температура ФП (наприклад, ФП з упорядкованої у НС фази). У рамках класичної теорії Ландау критичний індекс  $\beta = 0,5$ , а відхилення від цього значення зазвичай приписують флуктуаціям. Окремий інтерес становить окіл критичної температури, для якого через значні просторово неоднорідні флуктуації  $\eta(r)$  навіть наближення (1) із  $\beta \neq 0,5$  є надто грубим.

Надалі ми не торкатимемося дуже вузької критичної області скейлінгу й будемо цікавитись дещо ширшим околом  $T_c$ , що задовольняє критерій

$$G \ll |\tau| \ll G^{1/3}, \quad (2)$$

де  $\tau = (T - T_i)/T_i$  – відносна температура, а  $G$  – число Гінзбурга, яке для ФП в НС фазу розраховують за формулою  $G = T_i B^2 / 8\pi^2 A D^3$  і виражають через коефіцієнти  $A_0, B, D$  при параметрі порядку та його похідних у стандартному виразі для термодинамічного потенціалу НС кристалів:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{A_0}{2}(T - T_i)\eta^2 + \frac{B}{4}\eta^4 + \frac{D}{2}(\nabla\eta)^2. \quad (3)$$

Для області (2) флуктуації можна вважати малими й оперувати першою поправкою в рамках теорії Ландау. Із загальних симетрійних міркувань тоді можна одержати зв'язок вимірюваної в експерименті ОА і середньоквадратичної флуктуації параметра порядку:

$$g^2 = a^2 \langle \eta^2(r) \rangle. \quad (4)$$

Використаємо результати теоретичного аналізу [2] і знехтуємо температурною залежністю коефіцієнтів  $A_0, B, D$  та відповідною перебудовою вектора “відсікання” оберненої ґратки  $K_{ai}$  при зміні температури (де  $\langle \eta^2(r) \rangle \approx \sum_0^{K_{ai}} \langle \eta_K \eta_{-K} \rangle$ ). Опускаючи викладки, одразу наведемо вирази для ОА:

$$(g^2)^+ = 2\lambda^+ \tau^{1/2} \quad (\tau > 0), \\ (g^2)^- = a^2 A_0 T_i \tau / B + 2\lambda^- |\tau|^{1/2} \quad (\tau < 0). \quad (5)$$

У формулах (5) верхні індекси “+” і “-” стосуються відповідно діапазонів вище та нижче від точки Кюрі  $T_i$ . Для власних сегнетоелектричних та сегнетоеластичних ФП постійні параметри  $\lambda^\pm$  пов'язані між собою співвідношенням  $\lambda^- / \lambda^+ = 2\sqrt{2}$ , а для типових ФП у НС фазу (у рамках тривимірної ХУ-моделі Ізінга)  $\lambda^- / \lambda^+ = \sqrt{2}$  [2]. Дещо простіші для аналізу вирази для температурних похідних ОА  $\zeta = d[g^2] / dT$ :

$$\zeta^+ = \lambda^+ \tau^{-1/2} \quad (\tau > 0), \\ \zeta^- = \zeta_L + \lambda^- |\tau|^{-1/2} \quad (\tau < 0), \quad (6)$$

де доданок  $\zeta_L = a^2 A_0 / B$  визначає стрибок похідної в рамках класичної теорії.

Корисно порівняти вирази (6) із відповідними результатами для оптичного двопронезаломлення (тут  $\zeta = d[\delta(\Delta n)] / dT$ ) [2]:

$$\zeta^+ = \zeta_B + \lambda^+ \tau^{-1/2} \quad (\tau > 0), \\ \zeta^- = \zeta_B + \zeta_L + \lambda^- |\tau|^{-1/2} \quad (\tau < 0), \quad (7)$$

де сталу  $\zeta_B$  вводять “руками” як “фононий” термооптичний коефіцієнт, не пов'язаний із впливом ФП. Одна з проблем, пов'язана з практичним використанням співвідношень (6) і (7), – це недостатня інформація про параметр  $G$  (і, відповідно, про область застосовності (6) і (7)) на підставі як експериментальних даних, так і теоретичних оцінок (див. формули (2)). Більше того, система нерівностей (2) несумісна для немалих  $G$ . Навіть при малих значеннях  $G$ , коли вона сумісна, діапазон відносних температур, що задовольняє (2), може виявитися дуже вузьким, а точні дані про нього наперед невідомі. Все це значно утруднює інтерпретацію експериментальних результатів на підставі (6) або (7). Крім того, коефіцієнт  $\zeta_B$  для двопронезаломлення загалом виявляється залежним від температури, особливо для кристалів, у яких температурний хід двопронезаломлення в парафазі істотно нелінійний (див. [4]). Тому додаткову значну проблему, від вирішення якої залежать кінцеві результати аналізу впливу ФП, традиційно становить ще й вибір “фону”  $\zeta_B$  у формулах (7) (див. [2, 3]). З цього боку аналіз критичної поведінки за ОА має очевидні переваги порівняно з даними двопронезаломлення, оскільки тут завжди  $\zeta_B = 0$  і спонтанні прирости ОА збігаються з самою ОА.

### Обробка результатів і обговорення

Для аналізу критичної поведінки в кристалах твердих розчинів  $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$  та  $(Pb_{1-x}Ba_x)_5Ge_3O_{11}$  ми використовували дані праці [5] для різних концентрацій Ва і Si для ОА вздовж напрямку  $z$ . Безпосередньо ми аналізували температурні залежності не для компоненти тензора гірації  $g$ , а для питомого повороту площини

поляризації світла  $\rho = 180^\circ g/(\lambda n)$  (див. рис. 1), де  $\lambda$  – довжина світлової хвилі,  $n$  – середній показник заломлення. Порівняно з параметром  $g$ , що лінійно пов'язаний з параметром порядку  $\eta$ , у вираз для  $\rho$  додатково входить показник заломлення, який, у свою чергу, теж залежить від температури й тому від параметра порядку. Проте відносні температурні зміни  $n$  досить малі. Навіть для усього дослідженого температурного діапазону (а не для вузького критичного діапазону) за порядком величини вони становлять орієнтовно 0,2%, що вкладається в похибки вимірювання питомого повороту  $\rho$ . Це дозволяє наближено ототожнити характери температурних залежностей  $g(T)$  і  $\rho(T)$ , і тому аналіз залежності  $\rho(T)$  не надто відрізняється від аналізу  $g(T)$ .

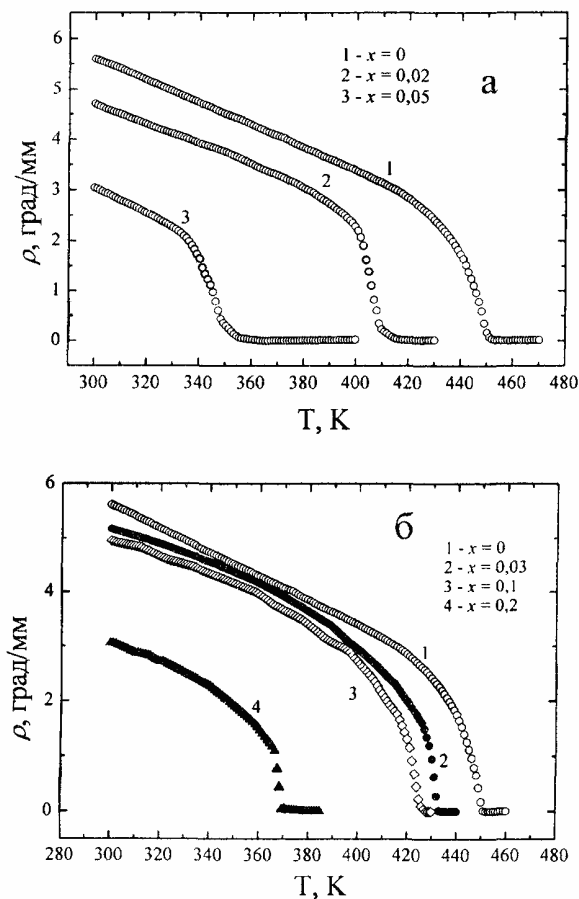


Рис. 1. Температурні залежності питомого повороту площини поляризації світла  $\rho(T)$  для кристалів  $(Pb_{1-x}Ba_x)_5Ge_3O_{11}$  (а) і  $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$  (б) за даними [5] при різних концентраціях  $x$  домішок Ba і Si.

Шляхом чисельного диференціювання даних рис. 1 ми одержали графіки  $\zeta(T)$ . Апроксимація даних  $\zeta(T)$  за формулами (6) проводилась нами лише у тих діапазонах температур навколо точок ФП, де істотна критична поведінка (рис. 2). Визначення цих діапазонів дозволяє на підставі (2) зробити грубі оцінки для параметра  $G$ . Для модельних кристалів германату свинцю типовими були значення  $G \sim 0,01 \div 0,03$ .

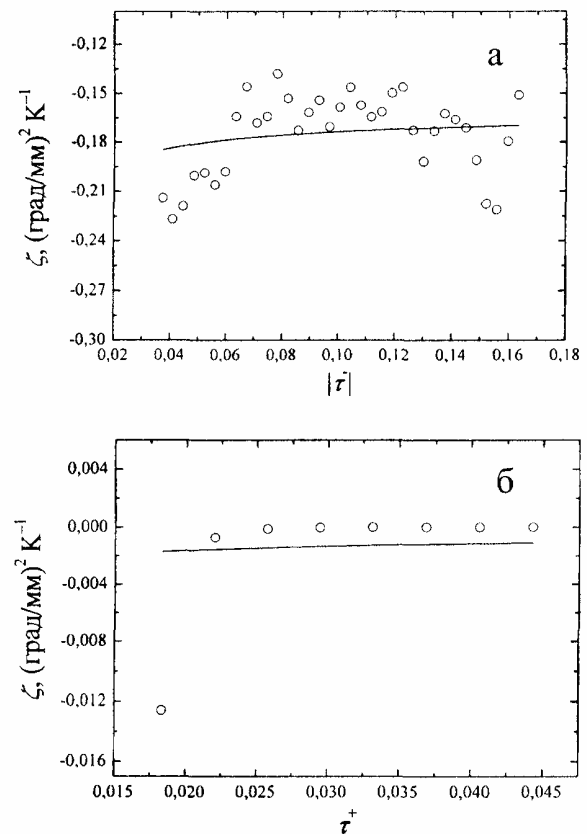


Рис. 2. Залежності похідної  $\zeta$  від відносної температури для кристалів  $Pb_5Ge_3O_{11}$  ( $x = 0$ ) в околі ФП. Індекси “+” і “-” відповідають діапазонам вище та нижче від точок Кюрі. Криві – апроксимація згідно з (6).

Для власних сегнетоелектричних ФП у цих кристалах ми перевіряли співвідношення  $\lambda^-/\lambda^+ = 2\sqrt{2}$ , вважаючи  $\lambda^+$  і  $\lambda^-$  вільними параметрами. Результати розрахунків наведено в табл. 1. Як бачимо, вислене співвідношення в цілому виконується погано. Причину природно пов'язувати з відносно великими пара-

метрами  $G$ . Тоді, як згадано вище, діапазон  $\tau$ , у якому сумісні умови (2) й застосовна теорія Ландау з урахуванням

першої флуктуаційної поправки, може виявитися досить вузьким (порівн. з даними для кристалів  $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{MnCl}_4$ ).

Таблиця 1.

Розрахункові параметри критичної поведінки ОА кристалів  $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$  і  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ .

Концентрація домішки	Температура ФП, К	Параметри $\lambda^\pm$ , (град/мм) <sup>2</sup> К <sup>-1</sup>	Середньоквадратичне відхилення, (град/мм) <sup>2</sup> К <sup>-1</sup>	Відношення $\lambda^-/2\sqrt{2}\lambda^+$
Чистий кристал ( $x = 0$ )	$T_C = 443$ К	$\lambda^- = -0,005$ $\lambda^+ = -0,0002$	$7 \cdot 10^{-3}$ $6 \cdot 10^{-4}$	8,8
Ba ( $x = 0,02$ )	$T_C = 403$ К	$\lambda^- = -0,021$ $\lambda^+ = -0,0005$	$4 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-4}$	16,1
Ba ( $x = 0,05$ )	$T_C = 341$ К	$\lambda^- = -0,009$ $\lambda^+ = -0,001$	$2 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-3}$	3,0
Si ( $x = 0,03$ )	$T_C = 430$ К	$\lambda^- = -0,008$ $\lambda^+ = -0,005$	$5 \cdot 10^{-3}$ $9 \cdot 10^{-2}$	0,6
Si ( $x = 0,1$ )	$T_C = 423$ К	$\lambda^- = -0,013$ $\lambda^+ = -0,002$	$2 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3}$	2,2
Si ( $x = 0,2$ )	$T_C = 367$ К	$\lambda^- = -0,001$ $\lambda^+ = -0,0006$	$1 \cdot 10^{-3}$ $9 \cdot 10^{-4}$	0,6

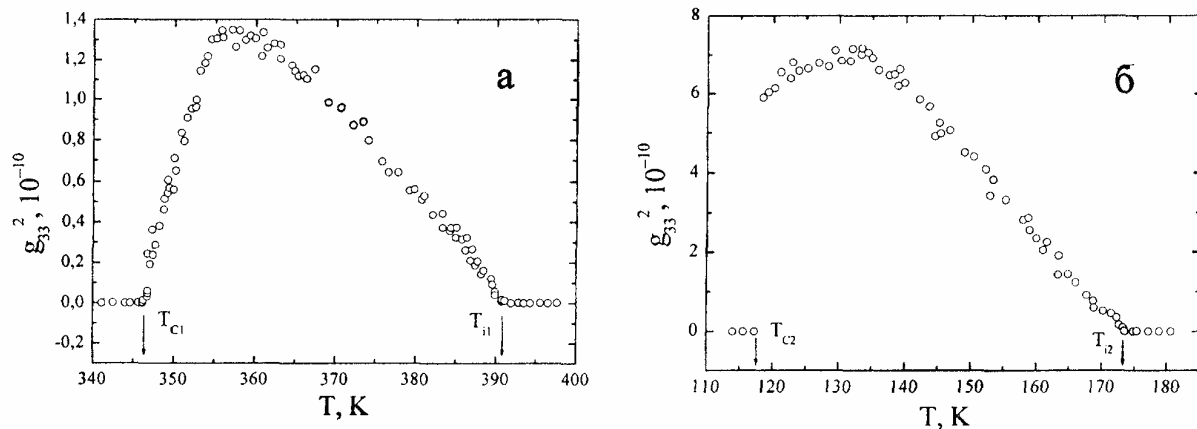


Рис. 3. Температурні залежності квадрату компоненти тензора гірації  $g_{33}$  кристалів ВРА-Мп для околів фаз  $\gamma$ (а) і  $\epsilon$ (б) на підставі даних [6,7].

При аналізі критичної поведінки ОА в діелектричних несумірно модульованих

кристалах найпоширенішої групи  $A_2\text{BX}_4$  стримуючим фактором є їхня низька си-

метрія та оптична двовісність. Відповідно, на сьогодні практично всі результати для ОА здобуті лише для двоприменезаломлюючих (головних кристалофізичних) зрізів у таких кристалах, точність вимірювань для яких відчутно нижча за точність для напрямків оптичних осей, уздовж яких двоприменезаломлення відсутнє. У цій роботі ми використали експериментальні результати праць [6, 7] для кристалів  $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{MnCl}_4$  (ВРА-Мп), які стосуються ОА для кристалофізичного напрямку (001) (див. рис. 3). Зауважимо, що температураи ФП, наведені в [6, 7], іноді відрізняються від значень, узятих з оглядової роботи [8] (табл. 2). Проте уточнен-

ня цих температур, проведене за положенням піків  $\zeta(T)$  на підставі тих же даних [6,7], дало результати, близькі до даних табл. 2 (див. також результати [4]).

Шляхом чисельного диференціювання ми одержали графіки  $\zeta(T)$ , провівши попередню інтерполяцію функції  $\rho^2(T)$  та згладжування  $\zeta(T)$ . Незважаючи на ці заходи, залежності  $\zeta(T)$  містять значні “шуми” в усьому температурному діапазоні. Крім недостатньої точності експерименту в [6, 7], причиною цього може бути явище багатократних відбивань світла у зразках, поверхні яких є природними сколами (див. [9]).

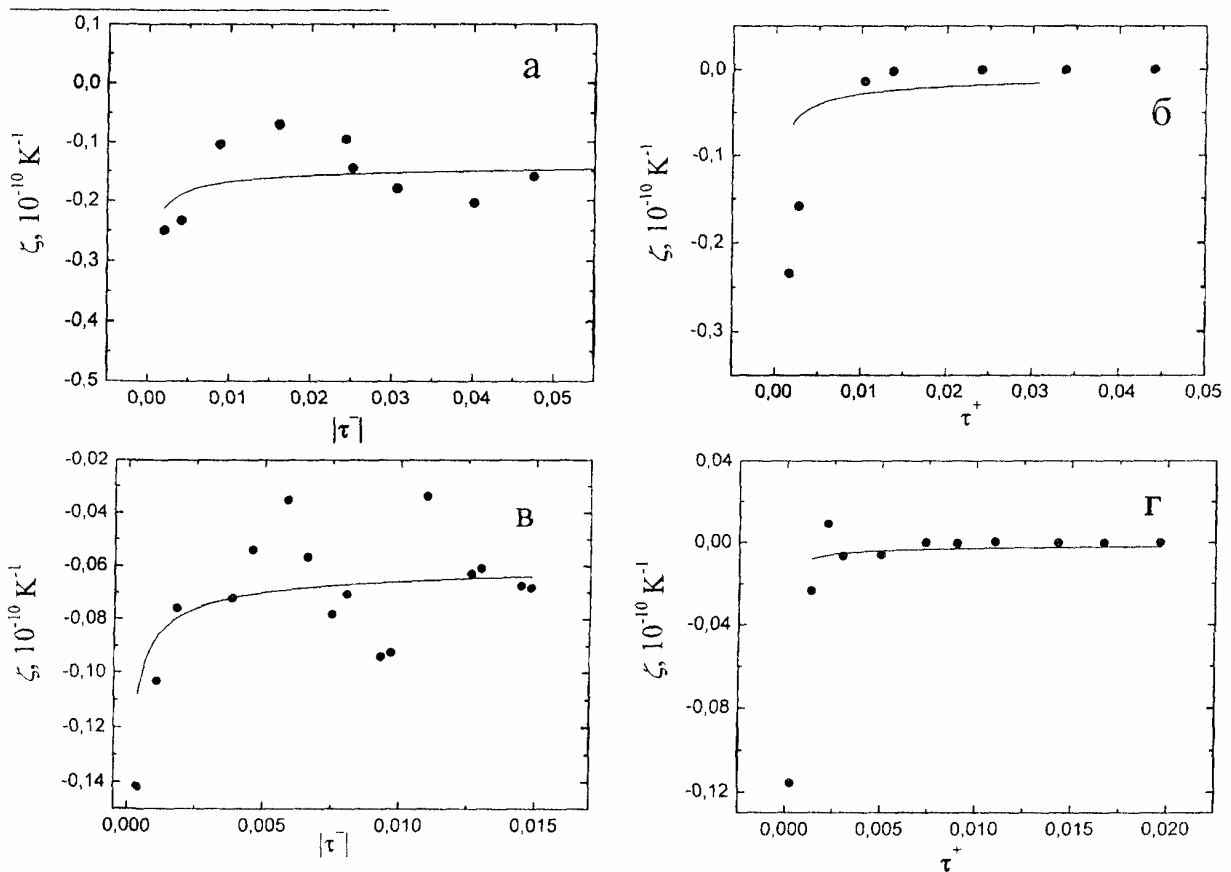


Рис. 4. Залежності похідної  $\zeta$  від відносної температури для кристалів ВРА-Мп в околах фаз  $\epsilon$  (а, б) і  $\gamma$  (в, г). Індекси “+” і “-” відповідають діапазонам вище та нижче точок Кюрі. Криві – апроксимація за формулами (6).

Апроксимація даних  $\zeta(T)$  за формулами (6) проводилась нами для діапазонів температур поблизу точок ФП, де істотна

критична поведінка (рис. 4). Аналіз залежностей  $\zeta(T)$  дозволяє зробити оцінки для параметра  $G$ . В околі  $T_{12}$  відхилення

від поведінки за Ландау мають місце в діапазоні  $\Delta T = T - T_i \approx -3 \div 7$  К (або  $\sim 0,01$  для відносної температури  $\tau$ ). Для околу  $T_{i1}$  маємо  $\Delta T = T - T_i \approx -5 \div 5$  К (або  $\sim 0,03$  для  $\tau$ ). Звідси можна зробити грубу оцінку  $G \sim 0,001 \div 0,005$ .

Таблиця 2.

Послідовність фаз та точки ФП у кристалах ВРА-Мп згідно з [8].

Структурні фази	Діапазони існування фаз і температури ФП, К	Просторові групи симетрії
$\zeta$	$T < T_{C2} = 118$	$P2/b11$
$\varepsilon$	$T_{C2} < T < T_{i2} = 173$	НС фаза
$\delta$	$T_{i2} < T < T_{C1} = 346$	$Abma$
$\gamma$	$T_{C1} < T < T_{i1} = 391$	НС фаза
$\beta$	$T_{i1} < T < T_1 = 442$	$Abma$
$\alpha$	$T > T_1$	$I4/mmm$

На відміну від робіт [2, 3], ми перевіряли виконання умови  $\lambda^-/\lambda^+ = \sqrt{2}$ , вважаючи коефіцієнти  $\lambda^+$  і  $\lambda^-$  вільними параметрами. Результати розрахунків наведено в табл. 3. Вони засвідчують, що для ФП при  $T_{i1}$  має місце досить добрий збіг результатів експерименту та теорії стосовно співвідношення  $\lambda^-/\lambda^+ = \sqrt{2}$ , тоді як для “верхньої” НС фази згадана умова для  $\lambda^+$  і  $\lambda^-$  виконується лише за порядком величини. Причиною цього може знову ж таки бути “погана визначеність” інтервалу (2) для ФП при  $T_{i2}$ .

Як уже згадано вище, точність експериментальних даних [6,7] завідомо нижча, ніж у [5], оскільки вимірювання в [6,7] проводились не для напрямку оптичної осі, а для анізотропного напрямку  $z$ , у якому існує істотне двопронезаломлення. Тому нижчою є й надійність даних  $\zeta(T)$  для ВРА-Мп. Проте величини відношення в останній колонці табл. 3 для кристалів ВРА-Мп регулярно ближчі до одиниці, порівняно з величинами в останній колонці табл. 1 для твердих розчинів на основі германату свинцю. Природне пояснення даного факту ґрунтується на істотно більшій величині параметра Гінзбурга для останньої групи кристалів, для яких інтервал відносних температур (2) повинен бути надзвичайно вузьким. Нарешті, при зростанні концентрації домішок в германаті свинцю, принаймні в статистичному сенсі та для домішки Ва, спостерігаємо тенденцію до зменшення середньоквадратичного відхилення експериментальних даних  $\zeta(T)$  від теоретичних кривих (6) і наближення відношення  $\lambda^-/(2\sqrt{2}\lambda^+)$  до одиниці, як це передбачається теорією (див. дані табл. 1). Отже, ситуація тоді стає трохи ближчою до тієї, що характерна для кристалів ВРА-Мп. Швидше за все, це – наслідок зменшення величини  $G$  і, відповідно, розширення інтервалу застосовності наближення першої флуктуаційної поправки до теорії Ландау. У цілому ж для обох кристалів можна говорити про наближену, якісну застосовність теорії флуктуаційних явищ, що ґрунтується на виразах (5) і (6).

Таблиця 3.

Розрахункові параметри критичної поведінки ОА кристалів ВРА-Мп.

Температура ФП, К	Параметри $\lambda^\pm$ , $10^{-10} \text{ K}^{-1}$	Середньоквадратичне відхилення, $10^{-10} \text{ K}^{-1}$	Відношення $\lambda^-/\sqrt{2}\lambda^+$
$T_{i2} = 173$ К	$\lambda^- = -0,0037$ $\lambda^+ = -0,0029$	$7 \cdot 10^{-3}$ $4 \cdot 10^{-3}$	0,9
$T_{i1} = 390$ К	$\lambda^- = -0,0010$ $\lambda^+ = -0,00029$	$2 \cdot 10^{-3}$ $6 \cdot 10^{-4}$	2,4

**Література**

1. Б.А.Струков, А.П.Леванюк, Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах (Наука, Москва, 1983).
2. N.R.Ivanov, A.P.Levanyuk, S.A.Minuykov, J.Kroupa, J.Fousek, J. Phys.: Condens. Matter. 2, 5777 (1990).
3. И.М.Ризак, В.М.Ризак, С.И.Перечинский, Ю.В.Высочанский, В.Ю.Сливка, Физ. тверд. тела 34, 3709 (1992).
4. О.Кушнір, І.Половинко, Р.Шопа, Вісн. Львів. ун-ту., сер. фіз. 35, 95 (2002).
5. O.G.Vlokh, L.A.Lazko, Y.I.Shopa, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. B 49, 150 (1980).
6. K.Saito, J.Kobayashi, Phys. Rev. B. 45, 10264 (1992).
7. J.Kobayashi, Japan. J. Appl. Phys. B. 30, 2416 (1991).
8. P.E.Tomaszewski, Phase Transitions. 38, 127 (1992).
9. О.С.Кушнір, Журн. фіз. дослідж. 6, 354 (2002).

## **ANALYSIS OF CRITICAL BEHAVIOUR OF GYROTROPY AT PHASE TRANSITIONS IN CRYSTALS**

**O.S.Kushnir, R.Y.Shopa**

Nonlinear Optics Department, Ivan Franko Lviv National University,  
Tarnavsky St. 107, Lviv, 79017  
e-mail: o\_s\_kushnir@rd.wups.lviv.ua

On the basis of experimental data for the optical activity in  $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ ,  $(Pb_{1-x}Ba_x)_5Ge_3O_{11}$  and  $(NH_3C_3H_7)_2MnCl_4$  crystals, the influence of order parameter fluctuations appearing in the course of phase transitions on the optical properties of these crystals is analyzed. An approach is used which is based on introducing a so-called first fluctuation correction into the Landau theory. Quantitative parameters of the chosen model are calculated. The results of the analysis testify a possibility for application of the model for describing the critical behaviour for the proper ferroelectric and incommensurately modulated phase transitions.