Физика низких температур, 1995, т. 21, № 12, с. 1241–1245 УДК 537.226.4

Низкотемпературные особенности упругих модулей слоистого кристалла $TlInS_2$

Б. Р. Гаджиев, Мир-Гасан Ю. Сеидов, В. Р. Абдурахманов

Институт физики АН Азербайджанской Республики, Азербайджан, 370143, г. Баку, пр. Джавида, 33

Статья поступила в редакцию 15 марта 1995 г., после переработки 18 июля 1995 г.

Построена модель фазового перехода для слоистых кристаллов типа $TlInS_2$. Получена температурная зависимость тензора модулей упругости в различных фазах. Проведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными вблизи последовательности фазовых переходов высокосимметричная—несоразмерная I — несоразмерная II — соразмерная фаза в кристаллах $TlInS_2$.

Побудовано модель фазового переходу для шаруватих кристалів типу $TlInS_2$. Одержано температурну залежність тензора модулів пружності у різних фазах. Проведено порівняння теоретичних результатів з експериментальними даними поблизу послідовності фазових переходів високосиметрична—неспільновимірна I — неспільновимірна II — спільновимірна фаза в кристалах $TlInS_2$.

Введение

С понижением температуры слоистый кристалл $TlInS_2$ претерпевает последовательность фазовых переходов (ФП) высокосимметричная (ВС) — несоразмерная I (НСI) — несоразмерная II (НСII) — соразмерная (С) фаза [1–7]. Симметрией ВС фазы является пространственная группа (ПГ) C_{2h}^6. При $T_i = 220$ K возникает НСI с волновым вектором модуляции $k_{inc} = \delta(a^* + b^*) + 0{,}25c^*$, где $\delta = 0{,}012$; a^*, b^* и c^* — периоды обратной решетки. При $T_{ii} = 204$ K в кристалле $TlInS_2$ реализуется ФП НСI–НСII, причем вновь возникающая несоизмеримость существует в температурном интервале 204–200 K. При $T_c = 200$ K происходит несобственный сегнетоэлектрический ФП в С фазу, ПГ которого является C_2^3 [6]. Акустические свойства $TlInS_2$ и аномалии в их температурном поведении в области ФП детально исследовались в [2,8,9]. Теоретические оценки, выполненные в [2,5], позволили объяснить экспериментальные данные только вблизи перехода из ВС в НСI фазу при $T_i = 220$ K. Однако проведенными измерениями выявлены характерные аномалии в температурном поведении c_{44}- и c_{66}-компонент тензора модулей упругости $TlInS_2$. В данной работе построена теория последовательности ФП ВС—НСI—НСII—С фаза. Получены температурные зависимости компонент тензора деформации и тензора модулей упругости в солитонном режиме НСI и НСII.

Представлены результаты экспериментальных исследований и проведено сравнение с полученными теоретическими результатами.

Теория

Неприводимые представления ПГ C_{2h}^6, соответствующие вектору $q = (0, 0, 1/4)$, определяют трансформационные свойства параметра порядка [5]. Условия инвариантности плотности свободной энергии позволяют написать [5,6]

$$f(z) = \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{2}\rho^4 - \delta\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dz}\right) + \frac{k}{2}\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 + \frac{\lambda}{2}\left(\frac{d^2\varphi}{dz^2}\right)^2 + \gamma\rho^8\cos(8\varphi) + a_6u_{xy}\rho^4\cos(4\varphi) + 2c_{66}^0u_{xy}^2 - u_{xy}\sigma_{xy}. \qquad (1)$$

Предполагается, что параметры термодинамического потенциала положительны; ρ, φ — амплитуда и фаза параметра порядка соответственно; u_{xy} — компонента тензора деформации; σ_{xy} — компонента тензора упругих напряжений; $\alpha = \alpha_0(T - T_i)$.

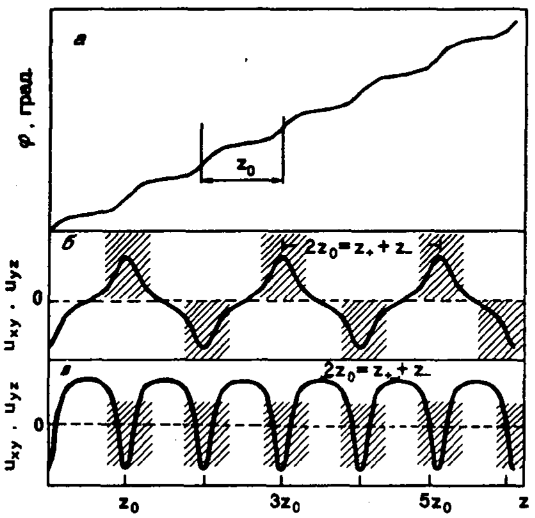

Рис. 1. Пространственное изменение фазы несоизмеримой волны модуляции φ слоистого кристалла $TlInS_2$ как функция координаты (*а*). Пространственная координата z измеряется в единицах межсолитонного расстояния z_0. Характер распределения сдвиговых деформаций u_{xy} и u_{yz} в областях, соответствующих по структуре соизмеримой полярной фазе и на участках доменоподобных фазовых солитонов (заштрихованные участки) кристалла $TlInS_2$, вызванных смещениями частиц при образовании HCI и в температурном интервале ее существования (*б*), *при реализации НСII и в области температурной* устойчивости этой фазы (*в*).

Минимизация функционала свободной энергии

$$F = \frac{1}{d}\int\limits_0^d f(z)\,dz \tag{2}$$

по отношению к φ и u_{xy} приводит к системе уравнений

$$\begin{gathered}\lambda\varphi'''' - k\varphi'' - 16\tilde{\gamma}\rho^6 \sin(4\varphi)\cos(4\varphi) - \\ - 4\psi\sin(4\varphi) = 0, \\ u_{xy} = \frac{1}{4c^0_{66}}\left[\sigma_{xy} - a_6\rho^6\cos(4\varphi)\right].\end{gathered} \tag{3}$$

Здесь $\tilde{\gamma} = \gamma - a_6^2/16c^0_{66}$, $\psi = a_6\rho^2\sigma_{xy}/4c^0_{66}$.

Пусть система на диаграмме состояний находится вдали от линии точек Лифшица [5]. Тогда λ/k пренебрежимо мало. Следовательно, согласно уравнению (3), в первом порядке теории возмущений фаза φ определяется из одномерного уравнения sin-Гордон

$$k\frac{d^2\varphi}{dz^2} + 16\tilde{\gamma}\rho^6\sin(8\varphi) - \frac{a_6\rho^2\sigma_{xy}}{4c^0_{xy}}\sin(4\varphi) = 0\,, \tag{4}$$

первый интеграл уравнения (4) имеет вид

$$\frac{k}{2}\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 + 2\tilde{\gamma}\rho^6\sin(4\varphi) - \frac{a_6\rho^2\sigma_{xy}}{4c^0_{xy}}\cos(4\varphi) = \mu\,, \tag{5}$$

где μ — постоянная интегрирования. Максимальное значение производной $\varphi'_{\max}$ определяет ширину солитона z_0 (рис. 1): $\varphi'_{\max} = \sqrt{2\mu/k} = \pi/(4d_0)$. Вводя функцию $g(u) = w\sin u - \psi\cos u$, где $w = 2\tilde{\gamma}\rho^6$ и новую переменную интегрирования $u = 4\varphi$, получаем решение уравнения (*5*) в виде

$$z = \frac{1}{4}\left(\frac{k}{2}\right)^{1/2}\int\limits_0^{4\varphi}\frac{du}{(\mu - g(u))^{1/2}}\,. \tag{6}$$

Таким образом, возникает сверхструктура с узкими стенками (солитонами), разделяющими соседние области (квазидомены) с взаимно противоположными значениями деформации сдвига u_{xy}. Расстояние между солитонами определяется выражением

$$z_0 = \frac{1}{8}\left(\frac{k}{2}\right)^{1/2}\int\limits_0^{2\pi}\frac{du}{(\mu - g(u))^{1/2}}\,. \tag{7}$$

Средняя деформация в НС фазе определяется как

$$\begin{gathered}\langle u_{xy}\rangle = \frac{1}{2z_0}\int\limits_0^{2z_0} u_{xy}\,dz = \\ = \frac{\sigma_{xy}}{4c^0_{66}} - \frac{a_6\rho^4}{32c^0_{66}z_0}\left(\frac{k}{2}\right)^{1/2}\int\limits_0^{2\pi}\frac{\cos u\,du}{(\mu - g(u))^{1/2}}\,.\end{gathered} \tag{8}$$

Нетрудно показать, что в HCI $\langle u_{xy}\rangle$ при $\sigma_{xy} = 0$ равно нулю. Исходя из определения тензора модуля упругой податливости $s_{xy} = \left(\partial\langle u_{xy}\rangle/\partial\sigma_{xy}\right)_{\sigma_{xy}=0}$ находим

$$s_{xy} = \frac{1}{4c^0_{66}}\left\{1 - \frac{a_6^2}{16c^0_{66}\tilde{\gamma}}\left[\frac{E(r)}{K(r)} - 1\right]\right\}, \tag{9}$$

где $r = w/\mu$; $E(r)$ и $K(r)$ являются полными эллиптическими интегралами I и II рода соответственно. Температурная зависимость параметра r определяется соотношением

$$T_i - T = \left(T_i - T_{ii}\right)\left[\frac{r}{E(r)}\right]^{2/3}. \tag{10}$$

На диаграмме состояний линия точек Лифшица определяется уравнением $k(P, T, n) = 0$, где P — давление; n — концентрация дефектов [10]. Следовательно, решение (6), описывающее HCI, справедливо, когда $k(P, T, n) > 0$ и λ/k малы. Линия точек Лифшица разделяет фазы с $k(P, T, n) < 0$ и $k(P, T, n) > 0$.

Найдем решение, описывающее фазу, где $k(P, T, n) < 0$. Первый интеграл уравнения (3) имеет вид

$$\lambda\left[\varphi'\varphi''' - \frac{1}{2}(\varphi'')^2\right] - \frac{k}{2}(\varphi')^2 + {}$$

$$+ 2\tilde{\gamma}\rho^6\cos^2(4\varphi) + \psi\cos(4\varphi) = \xi\,, \qquad (11)$$

где ξ — постоянная интегрирования. После замены переменных $S(\varphi) = (\varphi')^2$ и $\cos(4\varphi) = t$ из уравнения (11) получаем

$$\lambda\left\{8(1-t^2)S(t)S''(t) - 8tS(t)S'(t) - 2(1-t^2)(S'(t))^2\right\} -$$

$$- \frac{k}{2}S(t) + 2\tilde{\gamma}\rho^6t^2 + \psi t = \xi\,. \qquad (12)$$

Частное решение уравнения (12) будем искать в виде

$$S(t) = A + Bt\,. \qquad (13)$$

Подстановка (13) в (12) дает

$$\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = A + B\cos(4\varphi)\,, \qquad (14)$$

где $A = (\psi/8)(6/w\lambda)^{1/2} - k/16\lambda$, $B = (w/6\lambda)^{1/2}$. Решение уравнения (14) имеет вид

$$z = \int\limits_0^{\varphi}\frac{dt}{\big(A + B\cos(4t)\big)^{1/2}}\,. \qquad (15)$$

Частное решение (15) описывает HCII, в котором расстояние между солитонами

$$z_0 = \frac{1}{4}\int\limits_0^{2\pi}\frac{du}{\big(A + B\cos u\big)^{1/2}}\,, \qquad (16)$$

ширина солитона

$$d_0 = \frac{\pi}{8(A+B)^{1/2}}\,. \qquad (17)$$

Средняя деформация в HCII равна

$$\langle u_{xy}\rangle = \frac{1}{4c'_{66}}\left\{\sigma_{xy} + \frac{a_6\rho^4}{8z_0}\int\limits_0^{4\pi}\frac{\cos u\,du}{\big(A + B\cos u\big)^{1/2}}\right\} =$$

$$= \frac{\sigma_{xy}}{4c'_{66}} + \frac{a_6\rho^4}{4c'_{66}}\left\{\left(1 + \frac{A}{B}\right)\frac{E(h)}{K(h)} - \frac{A}{B}\right\}, \qquad (18)$$

где $h = (2B/(A+B))^{1/2}$. В отличие от HCI, в HCII $\langle u_{xy}\rangle$ отлично от нуля даже при $\sigma_{xy} = 0$.

s_{xy} — компонента тензора упругой податливости в HCII имеет вид

$$s_{xy} = \frac{1}{4c'_{66}} + \frac{3a_6\sqrt{\lambda}}{256\tilde{\gamma}(c'_{66})^2}\left\{\frac{1}{1-h^2}\left(\frac{E(h)}{K(h)}\right)^2 - 1\right\}. \qquad (19)$$

Необходимо подчеркнуть, что решение (15), описывающее HCII, не является общим решением уравнения (3). Следовательно, непрерывным изменением параметров, входящих в решение (15), невозможно получить решение (6).

Фазовый переход из ВС фазы в каждую из фаз HCI и HCII является переходом II рода. Фазовый переход из HCI в HCII является переходом I рода.

Обсуждение

Результаты акустических измерений представлены на рис. 2 и 3. На рис. 4 показана зависимость $\varepsilon(T)$ образца монокристалла $TlInS_2$, вырезанного из той же технологической партии, из которой были приготовлены образцы, использованные в [2,8,9] при акустических исследованиях. Измерения $\varepsilon(T)$ проводились вдоль полярной оси на частоте 1 кГц в процессе медленного охлаждения образца со ско-

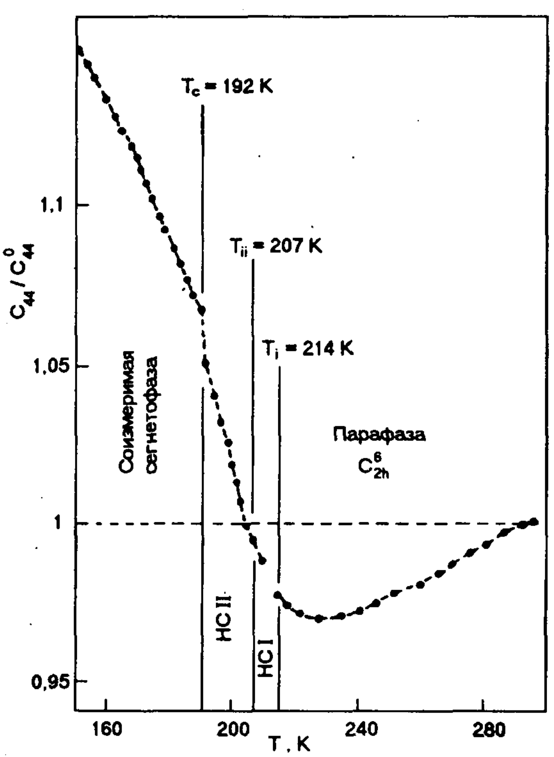

Рис. 2. Температурная зависимость сдвиговой константы c_{44} слоистого кристалла $TlInS_2$, нормированная на величину упругого модуля c^0_{44} при $T = 300$ K, $c^0_{44} = 2{,}76\cdot10^9$ Па (изображены результаты из [2]).

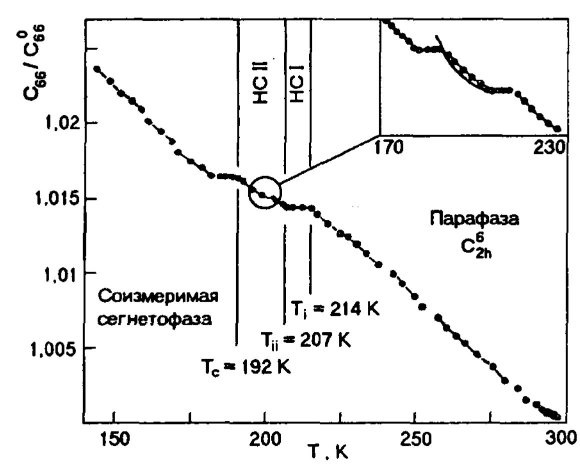

Рис. 3. Кривая температурного поведения сдвиговой константы c_{66} $TlInS_2$, редуцированная по отношению к величине упругого модуля c^0_{66} при $T = 300$ K, $c^0_{66} = 6{,}2 \cdot 10^9$ Па. Данные на рисунке заимствованы из публикации [2]. Вставка: сравнение с экспериментальными данными результатов расчета указанной величины по формулам (9) в области существования фазы HCI и (23) при ФП НС—НС и в интервале устойчивости фазы HCII. *Сплошная линия — расчет;* ● *— результаты измерений.*

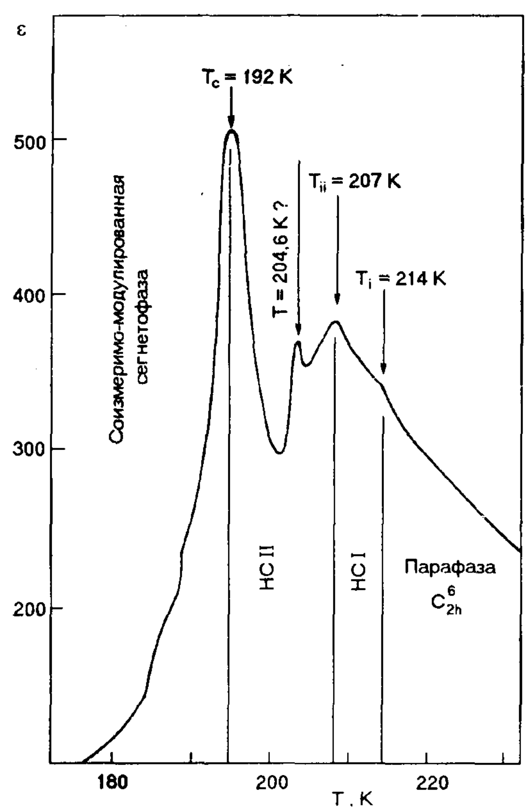

Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε слоистого кристалла $TlInS_2$, измеренная на частоте 1 кГц.

ростью 0,1 К/мин. Температуры выявленных аномалий на кривой $\varepsilon(T)$ для образцов $TlInS_2$ из данной технологической партии несколько отличаются от указанных в литературе [1–7]. На рис. 1 представлена пространственная зависимость фазы параметра порядка (15). Там же приведены пространственные зависимости локальных сдвиговых деформаций u_{xy} в HCI и HCII. Заметим, что для HCI зависимость $u_{xy} = u_{xy}(z)$ получена в соответствии с уравнениями (6) и (3), а для HCII — в соответствии с уравнениями (15) и (3) для параметра порядка. В HCI $\langle u_{xy} \rangle$ равно нулю при $\sigma = 0$. Однако в HCII $\langle u_{xy} \rangle$ отлично от нуля даже при $\sigma = 0$. Вследствие этого в солитонном режиме в HCI s_{xy} постоянна, тогда как в том же режиме в HCII $s_{xy} \sim (T - T_c)^{-1}$; u_{xy}- и u_{zy}-компоненты тензора деформаций преобразуются по неприводимому представлению ПГ C_{26}. Следовательно, с точностью до переобозначения коэффициентов температурные зависимости S_{yz} в HCI и HCII определяются соответственно формулами (9) и (19), На вставке рис. 3 представлены для сравнения теоретические результаты, рассчитанные по формулам (9) и (19), и экспериментальные данные. Видно, что расчетные кривые достаточно точно описывают тенденцию аномального изменения величины $c_{66}(T)$ в HCI и HCII фазах кристалла $TlInS_2$.

1. Р. А. Сулейманов, М. Ю. Сеидов, Ф. М. Салаев, Ф. А. Микаилов, *ФТТ* 35, 348 (1993).
2. Ю. В. Илисавский, В. М. Стернин, Р. А. Сулейманов, Ф. М. Салаев, М. Ю. Сеидов, *ФТТ* 33, 104 (1991).
3. Р. А. Сулейманов, М. Ю. Сеидов, Ф. М. Салаев, *ФТТ* 33, 1797 (1991).
4. Р. А. Сулейманов, М. Ю. Сеидов, Ф. М. Салаев, Т. С. Мамедов, *ФТТ* 34, 1829 (1992).
5. Ф. М. Гашимзаде, Б. Р. Гаджиев, *Препринт № 199*, ИФАН Азерб. Респуб., Баку (1986), 43 с.
6. Ф. М. Гашимзаде, Б. Р. Гаджиев, К. Р. Аллахвердиев, Р. М. Сардарлы, В. Я. Штейншрайбер, *ФТТ* 27, 2286 (1985).
7. К. Р. Аллахвердиев, А. А. Бабирова, Б. Р. Гаджиев, Т. Г. Мамедов, *ФТТ* 31, 220 (1989).
8. К. Р. Аллахвердиев, Ю. В. Илисавский, Т. Г. Мамедов, И. К. Нейман-заде, В. М. Стернин, Р. А. Сулейманов, М. Ю. Сеидов, *Препринт № 282*, ИФАН Азерб. Респуб., Баку (1988), 24 с.
9. М. Ю. Сеидов, *Упругие свойства слоистых кристаллов* $TlInS_2$ *и* $TlGaSe_2$ *вблизи структурных фазовых переходов*, Дис. ... канд. физ.-мат. наук, Баку, ИФАН Азерб. (1992), 240 с.
10. Б. Р. Гаджиев, М. Ю. Сеидов, В. Р. Абдурахманов, *ФТТ* (в печати).

Low temperature features of elastic moduli of layered $TlInS_2$ crystal

B. R. Gadzhiev, Mir-Gasan Yu. Seidov, and V. R. Abdurakhmanov

A model of the incommensurably-incommensurable phase transition is constructed for layered crystals of the $TlInS_2$ type. The temperature dependence of the elastic moduli tensor is obtained for different phases. Theoretical data are compared with the experimental results taken near the sequence of high-symmetry-incommensurable I — incommensurable II — commensurable phase transitions in the $TlInS_2$ crystals.