

POLITECHNIKA WROCLAWSKA
WYDZIAŁ PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI

ADAM SIERADZKI

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE
I FERROELASTYCZNE PRZEJŚCIE FAZOWE
KRYSTAŁÓW $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$

PRACA DOKTORSKA WYKONANA W INSTYTUCIE FIZYKI
POD KIERUNKIEM PROF. DR HAB. RYSZARDA POPRAWSKIEGO

WROCLAW 2006

SPIS TREŚCI

1.	Wstęp	3
1.1.	Kryształy ferroelastyczne	4
2.	Przejścia fazowe	6
2.1.	Klasyczna teoria przemian fazowych	7
2.2.	Teoria Landaua przemian fazowych	8
2.3.	Indeksy krytyczne	12
2.4.	Fenomenologiczny opis ferroelastycznej przemiany fazowej	14
3.	Właściwości fizyczne kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$	17
3.1.	Właściwości elektryczne	17
3.1.1.	Przewodnictwo elektryczne	17
3.1.2.	Przenikalność elektryczna	18
3.2.	Właściwości termiczne	19
3.2.1.	Ciepło właściwe	19
3.2.2.	Rozszerzalność termiczna	22
3.3.	Właściwości optyczne	23
3.3.1.	Liniowa dwójłomność spontaniczna	23
3.3.2.	Rozpraszanie Brillouina	23
4.	Struktura domenowa	25
4.1.	Faza paraelastyczna (prototypowa)	25
4.2.	Faza ferroelastyczna	26
4.3.	Równania ścian domenowych	26
4.4.	Obserwacje struktury domenowej	29
5.	Zastosowane techniki pomiarowe	32
5.1.	Badania strukturalne	32
5.2.	Pomiary wpływu ciśnienia hydrostatycznego na temperaturę przemiany fazowej	34
5.3.	Pomiary dwójłomności spontanicznej	38
5.4.	Pomiary spektroskopowe	41
6.	Wyniki badań	43
6.1.	Struktura kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$	43
6.1.1.	Struktura fazy wysokotemperaturowej	43
6.1.2.	Struktura $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w fazie niskotemperaturowej	49
6.1.3.	Temperaturowa zależność parametrów sieciowych w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$	52
6.1.4.	Deformacja spontaniczna	53
6.2.	Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na przejście fazowe w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$	57
6.3.	Dwójłomność spontaniczna	62
6.4.	Pomiary spektroskopowe – rozpraszanie w podczerwieni oraz Ramana	67
6.4.1.	Obliczenia dynamiki sieci oraz oznaczenie drgań	71
6.4.2.	Zależności temperaturowe widm ramanowskich oraz podczerwieni	74
7.	Zależność parametru porządku od temperatury dla kryształów $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$	79
8.	Wnioski	85
9.	Spis tabel	87
10.	Dodatek	88
11.	Literatura	90

1. Wstęp

Kryształy germanianu litowo tytanowego ($\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$) należą do grupy kryształów o strukturze krystalograficznej typu *natisite* ($\text{Na}_2\text{TiOSiO}_4$) [1]. Wśród kryształów należących do tej grupy przejście fazowe zostało wykryte tylko w kryształów $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ [2] w 2001 roku. Badania kryształów $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ [3,4] wykazały, że przejście fazowe w temperaturze 235,5 K jest ferroelastycznym przejściem fazowym drugiego rodzaju. Takiemu przejściu fazowemu powinna towarzyszyć zmiana symetrii kryształu. Celem tej pracy było wyznaczenie struktury kryształu w fazie para- oraz ferroelastycznej oraz zbadanie właściwości fizycznych w szerokim zakresie temperatur obejmującym strukturalne przejście fazowe oraz opis tego przejścia.

Kryształ $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ poniżej temperatury przemiany fazowej charakteryzuje się występowaniem ferroelastycznej struktury domenowej. W poniższej pracy dokonano analizy tejże struktury na podstawie pomiarów w świetle spolaryzowanym oraz dokonano jej opisu korzystając z elementów teorii grup oraz danych strukturalnych.

Wyniki badań wpływu ciśnienia hydrostatycznego (jako szczególnego rodzaju naprężenia mechanicznego) na przejście fazowe dostarczają wielu informacji pozwalających wyjaśnić mechanizmy przemian fazowych. Na podstawie wyników pomiarów wpływu ciśnienia hydrostatycznego na temperaturę przemiany fazowej sporządzono diagram fazowy w płaszczyźnie $p - T$.

Pomiary optyczne, a w szczególności pomiary dwójłomności spontanicznej pozwalają na uzyskanie istotnych informacji o zmianach parametru porządku oraz symetrii domen w kryształach ferroelastycznych. Wykorzystując nowoczesną metodę do pomiaru aktywności optycznej wyznaczono zmiany dwójłomności spontanicznej w funkcji temperatury a także zmianę orientacji elipsoidy współczynników załamania.

Wyniki badań spektroskopii Ramana oraz podczerwieni pozwalają na wyznaczenie symetrii drgań sieci krystalicznej oraz określenie który element badanej struktury odpowiada za dane drganie. Z rozszczepienia występujących oraz pojawienia się nowych drgań obserwowanych w widmie podczerwieni można uzyskać informacje o mechanizmie i charakterze przemiany fazowej. Na podstawie widm ramanowskich oraz podczerwieni istnieje możliwość określenia, które jony bądź cząsteczki wnoszą decydujący wkład do mechanizmu przemiany fazowej. W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki pomiarów

spektroskopowych dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$. Wyniki pozwoliły na określenie mechanizmu oraz typu przemiany fazowej.

Zestawiając wszystkie wyniki oraz korzystając z teorii Landaua dla przejść fazowych drugiego rodzaju wyznaczono zależność zmian parametru porządku od temperatury. Wykorzystując potencjał termodynamiczny dla ferroelastycznych kryształów dokonano porównania wyznaczonego parametru porządku z zaproponowanym modelem.

1.1. Kryształy ferroelastyczne

Zjawisko „ferroelastyczności” po raz pierwszy opisał fizyk - metalurg Lester Guttman, który zajmował się badaniem właściwości materiałów „gumopodobnych”, w pracy dotyczącej własności elastycznych stopów metali indu i talu [5]. Jednak definicję materiałów ferroelastycznych podał japoński uczonec Keitsiro Aizu w pracy z roku 1969 [6]. Według tej definicji kryształ ferroelastyczny to kryształ wykazujący w fazie ferroelastycznej co najmniej dwa lub więcej stanów orientacyjnych różniących się znakiem deformacji spontanicznej w nieobecności naprężeń mechanicznych. Przy braku naprężeń mechanicznych dowolne stany orientacyjne są strukturalnie równoważne lub enancjomorficzne. Stany orientacyjne w tych kryształach można zmieniać za pomocą naprężeń mechanicznych. Związek pomiędzy naprężeniem mechanicznym a deformacją spontaniczną kryształu ferroelastycznego jest nieliniowy i nazywa się ferroelastyczną pętlą histerezy.

Kryształy ferroelastyczne są sprężystymi analogami ferroelektryków, w których deformacja spontaniczna zastępuje polaryzację spontaniczną, a naprężenie mechaniczne – pole elektryczne. Materiały takie charakteryzują się istnieniem elastycznej struktury domenowej, wspomnianej powyżej pętli histerezy deformacja – naprężenie oraz tzw. miękkiego drgania akustycznego, polegającego na silnym obniżeniu wartości prędkości fononu sprzężonego z deformacją spontaniczną, gdy temperatura zbliża się do przejścia fazowego.

Dowolne dwa z istniejących stanów mogą ulec zmianie jeden w drugi poprzez niewielkie przesunięcia atomów. Ogólnie rzecz biorąc można każdy kryształ ferroelastyczny uznać za niewielką modyfikację idealnego kryształu nieferroelastycznego, który określa się jako prototyp kryształu ferroelastycznego.

Warunkiem koniecznym przemiany ferroelastycznej jest zmiana układu krystalograficznego i spełnienie relacji grupa – podgrupa, tzn. takiej, że wszystkie elementy symetrii grupy fazy ferroelastycznej muszą zawierać się w elementach symetrii grupy fazy paraelastycznej (prototypowej).

Kryształy ferroelastyczne należą do tych samych grup wówczas gdy spełnione są następujące warunki:

- należą do tej samej grupy punktowej,
- fazy prototypowe należą do tej samej grupy symetrii,
- mają takie same zależności pomiędzy symetrią fazy ferroelastycznej a symetrią fazy prototypowej.

Na podstawie takiej klasyfikacji wyznaczono 94 możliwe grupy ferroelastyków [7].

2. Przejścia fazowe

Przejścia fazowe są zjawiskami powszechnymi, zachodzącymi w układach wielocząstkowych, posiadających dużą liczbę stopni swobody. Opisu przemian fazowych można dokonać stosując teorię termodynamiczną bądź posługując się metodami mechaniki statystycznej. Jednym z postulatów termodynamiki jest postulat istnienia równowagi termodynamicznej czyli założenie, że przy określonych warunkach zewnętrznych rozpatrywany układ ma jednoznacznie zdefiniowane własności równowagowe. Warunki zewnętrzne są determinowane przez takie parametry jak np. temperatura, ciśnienie czy pole zewnętrzne. Mała zmiana parametru zewnętrznego powoduje niewielką zmianę układu. Bywa jednak tak, że niewielka zmiana temperatury powoduje gwałtowną zmianę własności układu. Dzieje się tak w pobliżu punktu krytycznego i wówczas mamy do czynienia z przejściem fazowym. Aby przejście fazowe mogło mieć miejsce muszą istnieć dwie fazy równowagowe. Warunkiem równowagi jest minimalizowanie się odpowiedniego potencjału termodynamicznego.

Do termodynamicznego opisu stanu kryształu ferroelastycznego można wybrać trzy wielkości spośród trzech następujących par, w których pierwsza wielkość ma charakter zmiennej „zewnętrznej”, druga zaś „wewnętrznej” sprzężonej z pierwszą:

(T, S) – T – temperatura, S – entropia;

(σ_i , ε_i) - ($i=1 \dots 6$) σ – naprężenie mechaniczne, ε – deformacja;

(E_i , D_i) – ($i=1,2,3$), E – natężenie pola elektrycznego, D – indukcja elektryczna.

Podstawową funkcją stanu jest energia wewnętrzna układu. Zgodnie z I zasadą termodynamiki jej zmiana dokonuje się poprzez wymianę ciepła i pracę przez uogólnione siły zewnętrzne:

$$dU = TdS + \sigma_i d\varepsilon_i + E_i dD_i \quad (1)$$

W tym ujęciu energia wewnętrzna jest funkcją termodynamicznych zmiennych wewnętrznych S, ε , D, które w tym przypadku są zmiennymi niezależnymi. Ponieważ zmienne niezależne można wybrać na osiem różnych sposobów, istnieje możliwość zdefiniowania jeszcze siedmiu innych funkcji termodynamicznych [8]. Do opisu kryształów ferroelastycznych najczęściej używa się potencjałów termodynamicznych, w których zmienną niezależną jest deformacja spontaniczna ε . Są to:

Energia swobodna Helmholtza

$$A = U - TS; dA = -SdT + \sigma_i d\varepsilon_i + E_i dD_i \quad (2)$$

Entalpia sprężysta

$$H = U - \sigma_i \varepsilon_i; dH = TdS - \sigma_i d\varepsilon_i + E_i dD_i \quad (3)$$

Sprężysta energia Gibbsa

$$G = U - TS - \sigma_i \varepsilon_i; dG = -SdT - \sigma_i d\varepsilon_i + E_i dD_i \quad (4)$$

Pochodne potencjałów termodynamicznych po zmiennych niezależnych są równaniami opisującymi zmienne zależne nazywane równaniami stanu. Ze sprężystej energii Gibbsa otrzymuje się następujące równania stanu:

$$E_i = \left(\frac{\partial G}{\partial D_i} \right)_{T, \sigma} \quad \text{- dielektryczne równanie stanu} \quad (5)$$

$$\varepsilon_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma_i} \right)_{T, D} \quad \text{- sprężyste równanie stanu} \quad (6)$$

$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{D, \sigma} \quad \text{- cieplne równanie stanu} \quad (7)$$

2.1. Klasyczna teoria przemian fazowych

Naturalnie narzucającym się kryterium klasyfikacji przejść fazowych jest rozróżnienie przejść fazowych na zasadzie sposobu przecięcia potencjałów termodynamicznych obu faz w punkcie przejścia fazowego, przy czym potencjał termodynamiczny nie ma w tych punktach żadnej osobliwości. Idea podziału przejść fazowych, wprowadzona przez Ehrenfesta [9], opiera się na założeniu możliwości rozłożenia potencjału termodynamicznego w szereg Taylora względem dT i dp . Kryterium klasyfikacji przejść fazowych według Ehrenfesta mówi, że przejście fazowe jest n -tego rodzaju, jeżeli molarny termodynamiczny potencjał Gibbsa wraz ze swoimi pochodnymi aż do $(n - 1)$ rzędu są funkcjami ciągłymi, natomiast n -ta pochodna jest przy przejściu fazowym funkcją nieciągłą. Warunek przejścia fazowego I rodzaju można zapisać w postaci:

$$\Delta G = G_A - G_B = 0 \quad (8)$$

$$\Delta \frac{\partial G}{\partial T} \neq 0 \quad \Delta \frac{\partial G}{\partial X} \neq 0 \quad (9)$$

Gdzie G_A jest potencjałem termodynamicznym Gibbsa w jednej z faz, a G_B jest potencjałem w drugiej fazie. Własnością przejść fazowych I rodzaju jest wydzielanie lub pochłanianie ciepła.

Warunki przejścia fazowego II rodzaju w opisywanej klasyfikacji można zapisać w postaci

$$\Delta G = G_A - G_B = 0 \quad (10)$$

$$\Delta \frac{\partial G}{\partial T} = 0 \quad \Delta \frac{\partial G}{\partial X} = 0 \quad (11)$$

$$\Delta \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \neq 0 \quad \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial X^2} \neq 0 \quad (12)$$

Przy przejściu fazowym II rodzaju, ciepło przemiany jest równe zero a współrzędna uogólniona zmienia się w sposób ciągły.

2.2. Teoria Landaua przemian fazowych

Podstawowe idee dotyczące termodynamicznego opisu przemian fazowych Landau opisał w podręczniku fizyki statystycznej [10], chociaż pierwsze sformułowania tego podejścia pochodzą z roku 1937 [11]. Ginzburg wykorzystał idee Landaua do opisu ferromagnetycznych przemian fazowych [12], oraz do opisu przemian ferroelektrycznych [13]. Podobne fenomenologiczne podejście do opisu ferroelektryków niezależnie zastosował Devonshire dla kryształu BaTiO_3 [14].

Podstawą tego podejścia jest stwierdzenie, że przemiana fazowa polega na zmianie symetrii układu termodynamicznego, w którym zachodzi. Podstawową cechą zmiany symetrii jest to, że zachodzi ona skokowo. Jeśli ta zmiana symetrii wywołana jest nieskończenie małymi przemieszczeniami atomów, to musi istnieć związek pomiędzy symetrią fazy wysokotemperaturowej i fazy niskotemperaturowej. W przypadku przemian ferroicznych związek ten polega na tym, że grupa punktowa fazy ferroicznej jest podgrupą fazy wysokotemperaturowej, nazywanej także fazą prototypową. Teoria Landaua jest teorią fenomenologiczną opisującą przemiany fazowe, w których symetria zmienia się właśnie w taki sposób. Odnosi się więc ona do nieciągłych przemian fazowych spełniających relacje

symetrii oraz ciągłych przemian fazowych, nazywanych zwykle przemianami II rodzaju [15].

Założenia teorii Landaua są następujące:

- Przejście fazowe w kryształach można opisać pewną wielkością fizyczną, która pojawia się albo znika powodując przy tym zmianę symetrii. Wielkość taką nazywa się parametrem porządku. Pojawienie się niezerowej wartości parametru porządku prowadzi do obniżenia symetrii układu, zaś jego znikaniu towarzyszy wzrost symetrii układu. Zgodnie z zasadą von Neumana oraz zasadą superpozycji symetrii Curie związek pomiędzy symetrami obu faz jest następujący:

$$\Phi = \Phi_0 \cap \Gamma \quad (13)$$

gdzie Φ i Φ_0 – grupy symetrii fazy ferroicznej i prototypowej, natomiast Γ jest graniczną grupą symetrii opisującą parametr porządku. Oznacza to, że grupa symetrii Φ fazy niskosymetrycznej jest maksymalną podgrupą grupy symetrii Φ_0 , w której parametr porządku jest niezmienniczy.

- Parametr porządku zmienia się w sposób ciągły wraz ze zmianą temperatury. W fazie o niższej symetrii parametr ten powinien być różny od zera. Przechodząc do fazy o wyższej symetrii parametr ten powinien w sposób ciągły dążyć do zera, a w fazie nieuporządkowanej przyjmuje on wartość równą zero.

Pojawienie się w przemianie fazowej parametru porządku ma wpływ na energię układu. Staje się więc ona funkcją tego parametru. Tak zwany niepełny potencjał termodynamiczny układu może być przedstawiony w następującej formie [16]:

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + \Phi_1(p, T, \eta) \quad (14)$$

gdzie η jest parametrem porządku, który może być jedno-, lub wieloskładnikowy.

Dla jednoskładnikowego parametru porządku musi zachodzić następująca zależność:

$$\Phi(\eta) = \Phi(\eta^*) \quad (15)$$

gdzie η^* jest parametrem porządku otrzymanym z parametru η za pomocą operacji symetrii.

W przypadku wieloskładnikowego parametru porządku wszystkie jego składowe muszą transformować się zgodnie z elementami symetrii układu. Parametr porządku w takim przypadku można rozpatrywać jako wektor o n składowych:

$$\bar{\eta} = (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n) \quad (16)$$

Parametr porządku przyjmuje takie wartości, aby spełnione były warunki stabilności układu (warunki równowagi):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0 \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} > 0 \quad (17)$$

- Potencjał termodynamiczny można rozwinąć w szereg potęgowy względem parametru porządku η , ponieważ w pobliżu temperatury przemiany fazowej parametr ten przyjmuje małe wartości:

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right|_{\eta=\eta_0} (\eta - \eta_0) + \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=\eta_0} (\eta - \eta_0)^2 + \dots + \left. \frac{\partial^n \Phi}{\partial \eta^n} \right|_{\eta=\eta_0} (\eta - \eta_0)^n \quad (18)$$

- Dla potencjału termodynamicznego niezmienniczego względem zmiany znaku parametru porządku $\Phi(\eta) = \Phi(-\eta)$ rozwinięcie w okolicy punktu $\eta_0 = 0$ ma postać:

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6 + \dots \quad (19)$$

gdzie A, B, C, \dots – współczynniki rozwinięcia

Analiza potencjału termodynamicznego, będącego wielomianem wyższego stopnia niż 6 wymaga przeprowadzenia analizy numerycznej. Dla modeli o niższych stopniach przeprowadza się analizę w sposób ogólny.

Model η^2 . Dla potencjału termodynamicznego

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + A\eta^2 \quad (20)$$

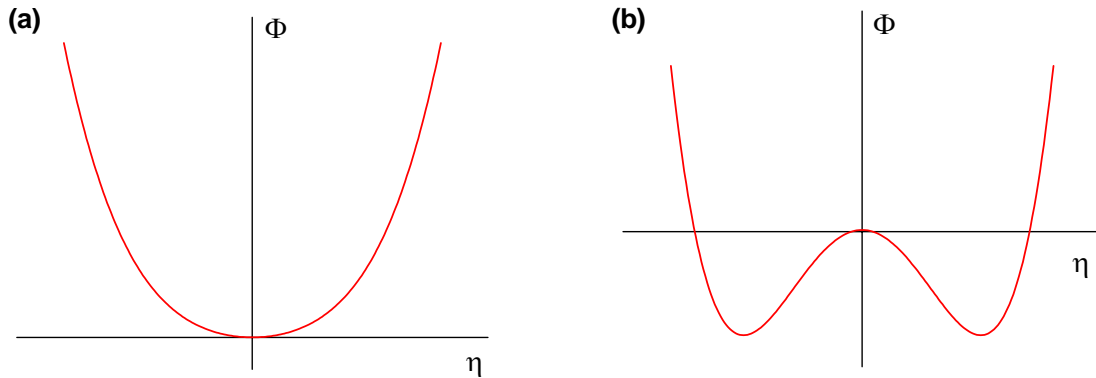
istnieje tylko jedno rozwiązanie dla parametru porządku o wartości $\eta = 0$. Równanie to nie opisuje przejść fazowych.

Model η^4 . Dla potencjału termodynamicznego

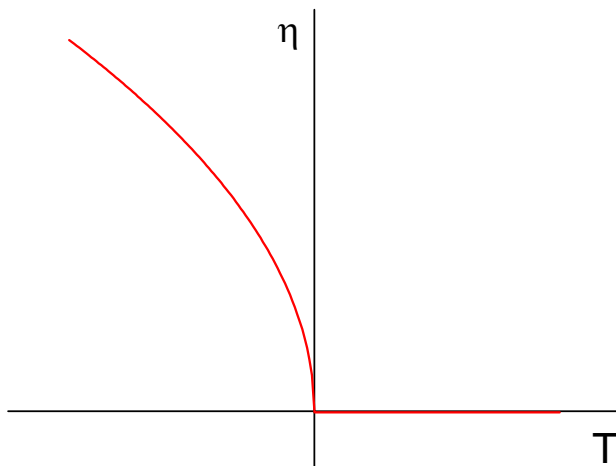
$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4 \quad (21)$$

przyjmuje się, że współczynnik $B > 0$, natomiast A zależy od temperatury. Gdy $A > 0$ mamy do czynienia z fazą wysokotemperaturową, dla której rozwiązaniem jest parametr porządku o wartości $\eta = 0$. Gdy $A < 0$ równanie (21) ma niezerowe rozwiązanie dla

parametru porządku. Taki potencjał termodynamiczny opisuje przejście fazowe z ciągłą zmianą parametru porządku – przejście fazowe II rodzaju. Na Rys. 2-1 przedstawiono postać potencjału termodynamicznego (21) w fazie wysokotemperaturowej (a) oraz niskotemperaturowej (b). Rys. 2-2 ilustruje temperaturową zależność parametru porządku dla potencjału (21).



Rys. 2-1 Zależność potencjału termodynamicznego (21) od parametru porządku w fazie wysokotemperaturowej (a) oraz niskotemperaturowej (b)



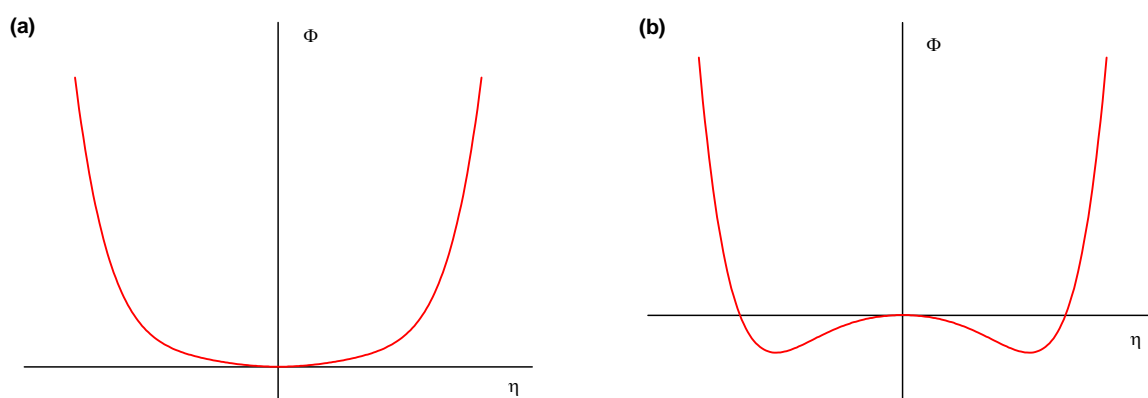
Rys. 2-2 Zależność parametru porządku od temperatury dla potencjału termodynamicznego (21).

Model η^6 . Rozwiązania potencjału termodynamicznego

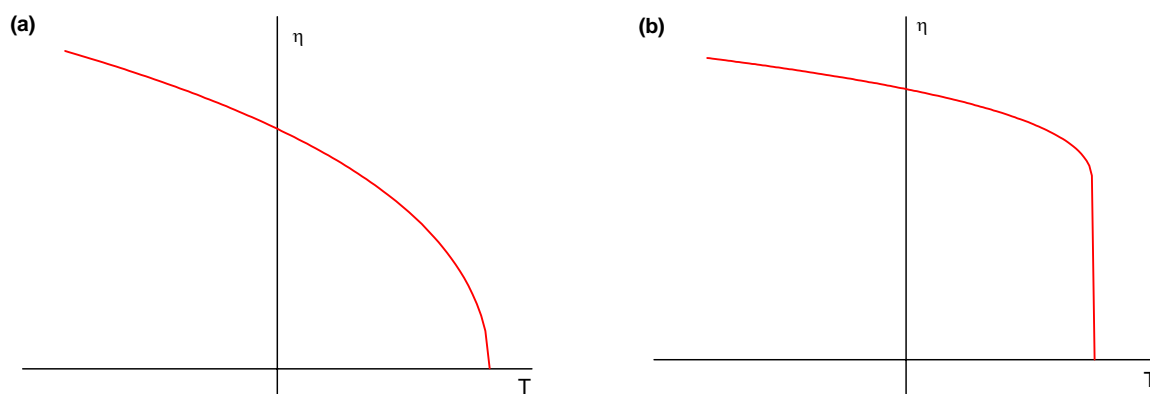
$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6 \quad (22)$$

pozwalają opisać parametr porządku przy przejściach fazowych I i II rodzaju oraz przejścia krytyczne. Gdy $A < 0$ oraz $B, C > 0$ wtedy rozwiązanie powyższego potencjału termodynamicznego opisuje przejścia fazowe II rodzaju. Gdy $A, B < 0$ oraz $C > 0$ wtedy

rozwiązania opisują przejście fazowe I rodzaju. Dla $B = 0$ mamy do czynienia z przejściem krytycznym, które jest przejściem pośrednim między przejściem pierwszego i drugiego rodzaju. Tego typu przejścia obserwuje się wtedy gdy pod działaniem jakiegoś czynnika współczynnik B zmienia znak. Na **Rys. 2-3** przedstawiono postać potencjału termodynamicznego (22) w fazie wysokotemperaturowej (a) oraz niskotemperaturowej (b). **Rys. 2-4** ilustruje temperaturową zależność parametru porządku dla potencjału (22) dla przejść fazowych drugiego rodzaju (a) oraz pierwszego rodzaju (b).



Rys. 2-3 Zależność potencjału termodynamicznego (22) od parametru porządku w fazie niskotemperaturowej $A < 0$ (a) oraz wysokotemperaturowej $A > 0$ (b).



Rys. 2-4 Zależność parametru porządku od temperatury dla potencjału termodynamicznego (22) dla przejścia fazowego II rodzaju (a) oraz I rodzaju (b)

2.3. Indeksy krytyczne

W obszarze przemiany fazowej wielkości fizyczne zachowują się w sposób szczególny; dążą do zera, wykazują ostre maksima lub anomalie innego typu. Ogólnie zespół tych szczególnych cech układu nazywa się zjawiskami krytycznymi. Narzędziem

pozwalającym opisać te zachowania oraz poddającym się łatwo interpretacji fizycznej są tzw. Indeksy krytyczne [17,18]. Jeśli zmienną decydującą o zajściu przemiany jest temperatura T , lub ciśnienie p czy inny parametr, który oznacza się symbolem x to w otoczeniu punktu przejścia x_c funkcja posiada osobliwość. Jeśli zachowanie takie daje się przedstawić w postaci

$$f(x) = A \left(\frac{x - x_c}{x_c} \right)^\lambda \quad (23)$$

to λ nazywamy wykładnikiem lub indeksem krytycznym. Wielkość stałą A nazywa się amplitudą. W nowoczesnej teorii przejść fazowych rozważa się przejścia ciągłe i nieciągłe, które charakteryzuje się podając tzw. wykładniki (albo inaczej indeksy) krytyczne. Wykładniki krytyczne liczbowo opisują przebieg różnych wielkości w otoczeniu punktu krytycznego x_c . Zbiór indeksów krytycznych opisujących zachowanie się układu podczas przemiany fazowej określa klasę uniwersalności przemiany [19,20].

Uogólniając, indeksy krytyczne można określić za pomocą następujących relacji [21]

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0^+} \left[\frac{\ln f(x)}{\ln |\Delta x|} \right] = \lambda \quad \lim_{\Delta x \rightarrow 0^-} \left[\frac{\ln f(x)}{\ln |\Delta x|} \right] = \lambda' \quad (24)$$

gdzie $\Delta x = (x - x_c)/x_c$. Wielkością fizyczną charakteryzującą materiały ferroiczne jest temperatura przemiany fazowej T_c , stąd do opisu fizycznych własności tych materiałów w pobliżu punktu krytycznego wprowadza się bezwymiarowy parametr

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (25)$$

W fizyce przemian fazowych przyjęły się następujące oznaczenia indeksów krytycznych

$$\eta \propto |\tau|^\beta \quad \text{dla } \tau < 0, \quad h = 0 \quad (26)$$

$$\eta \propto |h|^{1/\delta} \quad \text{dla } \tau = 0, \quad h \neq 0 \quad (27)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial h} \propto |\tau|^{-\gamma} \quad \text{dla } \tau > 0, \quad h = 0 \quad (28)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial h} \propto |\tau|^{-\gamma'} \quad \text{dla } \tau < 0, \quad h = 0 \quad (29)$$

2.4. Fenomenologiczny opis ferroelastycznej przemiany fazowej

Naprężenie oraz deformację ciała stałego można opisać symetrycznym tensorem drugiego rzędu. Elastyczne równanie stanu ma postać

$$\varepsilon_{ik} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_{ik}} \quad (30)$$

gdzie σ_{ik} jest tensorem naprężenia, a ε_{ik} tensorem deformacji. Jeżeli naprężeniem zewnętrznym jest ciśnienie hydrostatyczne p , a badany materiał ma cechy cieczy izotropowej wtedy tensor naprężenia można zapisać

$$\sigma_{ik} = \begin{vmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{vmatrix} \quad (31)$$

lub inaczej $\sigma_{ik} = -p\delta_{ik}$ gdzie δ_{ik} jest deltą Kroneckera. Stąd $\sigma_{ii} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = -3p$. Część potencjału termodynamicznego, która zależy od ciśnienia może zawierać różne potęgi p co można zapisać w postaci

$$\Phi = -\frac{g}{3}\sigma_{ii} - \frac{\xi}{18}\sigma_{ii}^2 - \dots, \quad (32)$$

gdzie g oraz ξ są współczynnikami, które zależą od temperatury. Dla ciśnienia hydrostatycznego naprężenie można zapisać w następującej postaci

$$\varepsilon_{ii} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}. \quad (33)$$

Korzystając z równania (30) otrzymuje się następujące wyrażenie

$$\varepsilon_{ii} = g + \frac{\xi}{3}\sigma_{ii}, \quad (34)$$

gdzie $\varepsilon_{ii} = \Delta V/V$ gdzie ΔV jest zmianą objętości kryształu. Współczynnik ξ ma znaczenie izotermicznej ściśliwości, a wielkość g opisuje rozszerzalność termiczną. Współczynnik rozszerzalności termicznej dany jest równaniem

$$K = \left(\frac{\partial\varepsilon_{ii}}{\partial T} \right)_{\sigma_{ii}=0} = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{\sigma_{ii}=0}. \quad (35)$$

Dla materiału izotropowego potencjał termodynamiczny można zapisać w postaci [11]

$$\Phi(T, \sigma_{ii}, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2} \alpha (T - T_c) \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 - \frac{1}{3} g \sigma_{ii} - \frac{1}{18} \xi \sigma_{ii}^2 - \frac{1}{2} \eta^2 \sigma_{ii} + \dots \quad (36)$$

W przypadku kryształu anizotropowego, właściwości sprężyste opisuje się korzystając z zapisu tensorowego zarówno naprężenia mechanicznego jak i deformacji

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (37)$$

gdzie s_{ijkl} jest macierzą stałych sprężystości.

W przypadku przejść fazowych drugiego rodzaju, kiedy następuje obniżenie symetrii kryształu, pojawiają się dodatkowe składowe tensora stałych sprężystości. Parametr porządku w kryształach ferroelastycznych, który jest związany z pojawieniem się deformacji spontanicznej kryształu oraz stałe sprężystości zmieniają się w różny sposób. Gdy mamy do czynienia z kryształem anizotropowym związek między deformacją i naprężeniem można przedstawić w postaci macierzowej

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{1111} & s_{1122} & s_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ s_{1122} & s_{2222} & s_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ s_{1133} & s_{2233} & s_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{1212} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{1313} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{2323} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{bmatrix} \quad (38)$$

lub poprzez następujące równania:

$$\varepsilon_{11} = s_{1111} \sigma_{11} + s_{1122} \sigma_{22} + s_{1133} \sigma_{33}, \quad (39)$$

$$\varepsilon_{22} = s_{1122} \sigma_{11} + s_{2222} \sigma_{22} + s_{2233} \sigma_{33}, \quad (40)$$

$$\varepsilon_{33} = s_{1133} \sigma_{11} + s_{2233} \sigma_{22} + s_{3333} \sigma_{33}, \quad (41)$$

$$\varepsilon_{12} = s_{1212} \sigma_{12}, \quad (42)$$

$$\varepsilon_{13} = s_{1313} \sigma_{13}, \quad (43)$$

$$\varepsilon_{23} = s_{2323} \sigma_{23}. \quad (44)$$

W kryształach ferroelastycznych istnieje ścisły związek pomiędzy termodynamicznym parametrem porządku η a strukturalną deformacją spontaniczną ε_s [22, 23, 24].

Potencjał termodynamiczny kryształu ferroelastycznego składa się z trzech części:

- Potencjału Landaua z parametrem porządku η
- Energii sprężystości wynikającej ze zmian wymiarów komórki elementarnej, która opisywana jest poprzez deformację spontaniczną w fazie ferroelastycznej oraz stałą sprężystości w fazie paraelastycznej
- Energii oddziaływania pomiędzy parametrem porządku η a deformacją spontaniczną ε_s .

$$\Phi(\eta) = L(\eta) + \frac{1}{2} \sum_{ik} C_{ik} \varepsilon_i \varepsilon_k + \sum_{mn} \xi_{imn} \varepsilon_i^m \eta^n \quad (45)$$

Uwzględniając dodatkowo oddziaływanie kryształu z polem elektrycznym, niepełny potencjał termodynamiczny można zapisać

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_c) \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \frac{1}{6} \gamma \eta^6 - \frac{1}{2} (a \eta^2 + \kappa_3^0) E_3^2 - \frac{1}{2} c_{ij} \sigma_j^2, \quad (46)$$

gdzie α, β, γ i a są stałymi, κ_3^0 - podatność elektryczna w fazie paraelektrycznej, c_{ij} - podatność elastyczna, E_3 - natężenie pola elektrycznego, σ_j - naprężenie mechaniczne.

Korzystając z warunku minimum potencjału termodynamicznego otrzymujemy

$$P_3 = - \frac{\partial \Phi}{\partial E_3} = \begin{cases} \kappa_3^0 E_3 & T > T_c \\ (a \eta^2 + \kappa_3^0) E_3 & T < T_c \end{cases} \quad (47)$$

$$\kappa_3 = \frac{\partial P_3}{\partial E_3} = \begin{cases} \kappa_3^0 & T > T_c \\ a \eta^2 + \kappa_3^0 & T < T_c \end{cases} \quad (48)$$

Wielkość a jest stała. Gdy parametrem porządku będzie przemieszczenie jonu w komórce elementarnej to wielkość a może być traktowana jako gęstość efektywnego ładunku jonowego. Wartości parametru porządku η w równowadze termodynamicznej określa się poprzez minimum potencjału $\Phi(T, E_3, \eta)$ względem tego parametru

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = \alpha (T - T_c) \eta_0 + \beta \eta_0^3 + \gamma \eta_0^5 - a \eta \cdot E_3^2 = 0 \quad (49)$$

Gdy $E_3 = 0$ (przypadek nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego)

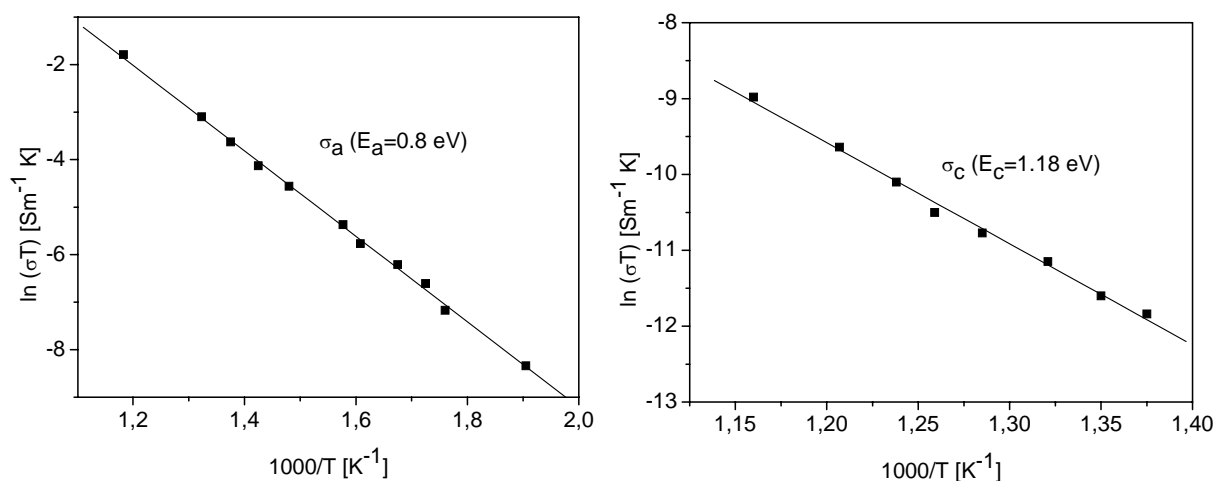
$$\eta_0^2 = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha(T - T_c)\gamma}}{2\gamma} = -\frac{\beta}{2\gamma} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4\alpha(T - T_c)\gamma}{\beta^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (50)$$

3. Właściwości fizyczne kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$

3.1. Własności elektryczne

3.1.1. Przewodnictwo elektryczne

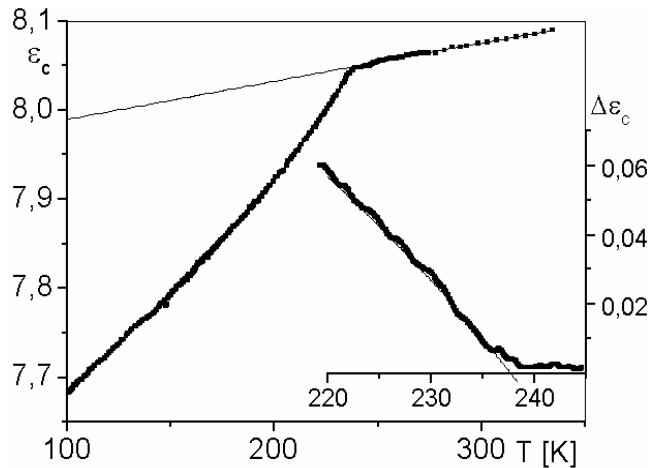
Zależność przewodności elektrycznej od temperatury mierzona dla próbki z elektrodami platynowymi wzdłuż osi c i a została przedstawiona na Rys. 3-1. Pomiary wykonane zostały za pomocą metody analizy impedancji w szerokim zakresie częstości [25]. Różnice w wartościach przewodności objętościowej w dwóch różnych kierunkach krystalograficznych okazały się znaczne. Przewodność badanego kryształu wzdłuż osi a jest większa niż wzdłuż osi c ($\sigma_a / \sigma_c \sim 10^3 - 10^4$). Z zależności przewodności elektrycznej od temperatury zostały wyznaczone anizotropowe energie aktywacji $E_a = 0.80$ eV, $E_c = 1.18$ eV. Autorzy powyższej pracy wysunęli przypuszczenie, że tak duża przewodność elektryczna w płaszczyźnie x, y jest spowodowana migracją kationów Li^+ w tej płaszczyźnie.



Rys. 3-1 Zależność przewodności kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ od temperatury mierzonej wzdłuż osi a i c [24].

3.1.2. Przenikalność elektryczna

W wyniku pomiarów piroelektrycznych wykonanych w przedziale 4,2 – 400K stwierdzono, że w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ nie występuje zjawisko piroelektryczne, co prowadzi do wniosku, że kryształ jest niepolarny. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury wzdłuż kierunku krystalograficznego [001] dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w przedziale temperatur od 100 do 350K przedstawiono na Rys. 3-2.



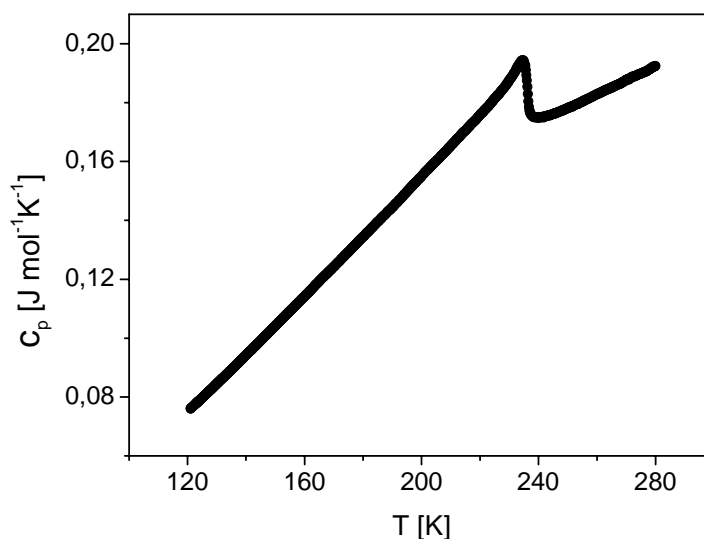
Rys. 3-2 Przenikalność elektryczna kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w kierunku [001] w funkcji temperatury [2].

Ciągła zmiana przenikalności elektrycznej w okolicy temperatury przejścia $T=233.5\text{K}$ wskazuje na to, że przejście fazowe jest przejściem fazowym drugiego rodzaju. W prawej dolnej części rysunku przedstawiono moduł z anomalnej części przenikalności elektrycznej tj. różnicy pomiędzy wartością przenikalności ekstrapolowaną z fazy paraelektrycznej i wartością uzyskaną na podstawie pomiarów. Potencjał termodynamiczny (46) dobrze opisuje zależność $\epsilon(T)$, a z równania (48) wynika, że parametr a jest ujemny. Warto zwrócić uwagę na bardzo małe zmiany przenikalności elektrycznej. W tym przypadku na wyznaczone eksperymentalnie wartości ϵ znaczący wpływ mogą mieć termiczne rozmiarów badanej próbki.

3.2. Własności termiczne

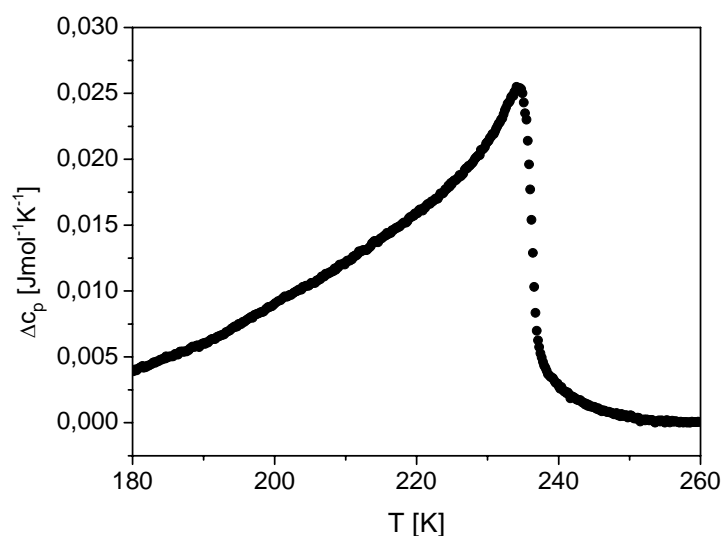
3.2.1. Ciepło właściwe

Ciepło właściwe kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ było mierzone za pomocą kalorymetru AC w zakresie temperatur od 100K do 350K [4]. W układzie regulacji czujnikiem temperatury jest opornik platynowy. Wartości bezwzględne ciepła właściwego zostały określone poprzez porównanie pojemności cieplnej badanej próbki z pojemnością cieplną próbki szafirowej o znanej masie. Zależność molowego ciepła właściwego $c_p(T)$ od temperatury przedstawia Rys. 3-3. Charakter krzywej zależności $c_p(T)$ jest typowy dla ciągłych przejść fazowych (przejść drugiego rodzaju).



Rys. 3-3 Temperaturowa zależność molowego ciepła właściwego kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ [4].

Rys. 3-4 przedstawia zależność temperaturową nadmiarowego ciepła właściwego badanego kryształu, otrzymanego po odjęciu ciepła „bazowego (ciepła sieci krystalicznej to znaczy ciepła właściwego jakie miałby kryształ gdyby nie występowało w nim przejście fazowe).



Rys. 3-4 Zależność ciepła właściwego związanego z przemianą fazową od temperatury dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ [4].

Krzywą „bazową” otrzymano poprzez przybliżenie zależności ciepła właściwego od temperatury kombinacją liniową jednej funkcji Debye’a oraz trzech funkcji Einsteina

$$c_V = AD_{(\Theta_D)} + \sum_{i=1}^3 B_i E_{(\Theta_{E_i})} \quad (51)$$

gdzie: A – stała, współczynnik przed funkcją Debye’a, Θ_D – temperatura Debye’a, B_i – stała, współczynnik przed i -tą funkcją Einsteina, natomiast Θ_{E_i} oznacza i -tą temperaturę Einsteina. W Tab. 3-1 zestawiono energie modów normalnych oraz temperatury Debye’a i Einsteina, które wyznaczono numerycznie [26]. Tego typu podejście umożliwia określenie układu optycznych i akustycznych drgań sieci krystalicznej ciepła właściwego kryształu.

Tab. 3-1 Energie modów normalnych oraz temperatury Debye’a i Einsteina oszacowane z danych pomiarów ciepła właściwego dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

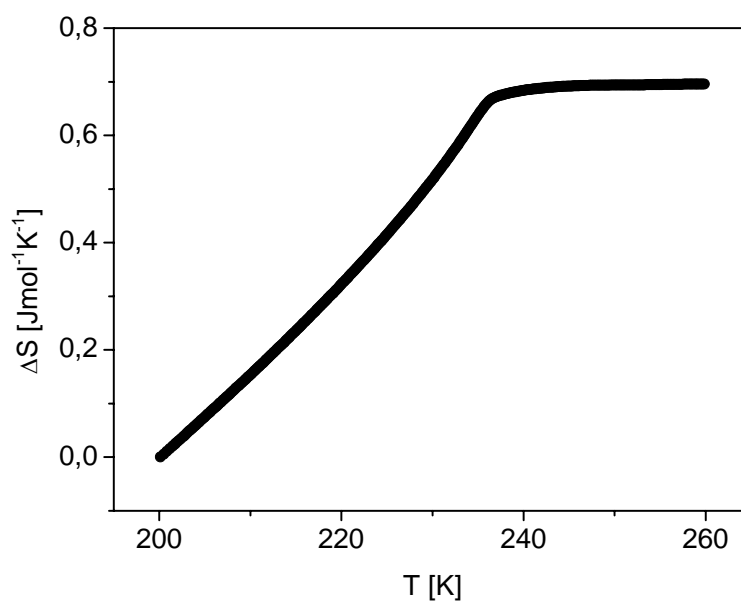
Liczba falowa [cm^{-1}]	Temperatura [K]
84	$\Theta_D = 121$
203	$\Theta_{E_1} = 290$
465	$\Theta_{E_2} = 670$
772	$\Theta_{E_3} = 1111$

Zmianę entropii związaną z przemianą fazową można wyliczyć z pomiarów zmian ciepła właściwego wykonując numeryczne całkowanie

$$\Delta S(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p}{T} dT, \quad (52)$$

gdzie Δc_p oznacza anomalną część ciepła właściwego, której zależność od temperatury przedstawiono na Rys. 3-4.

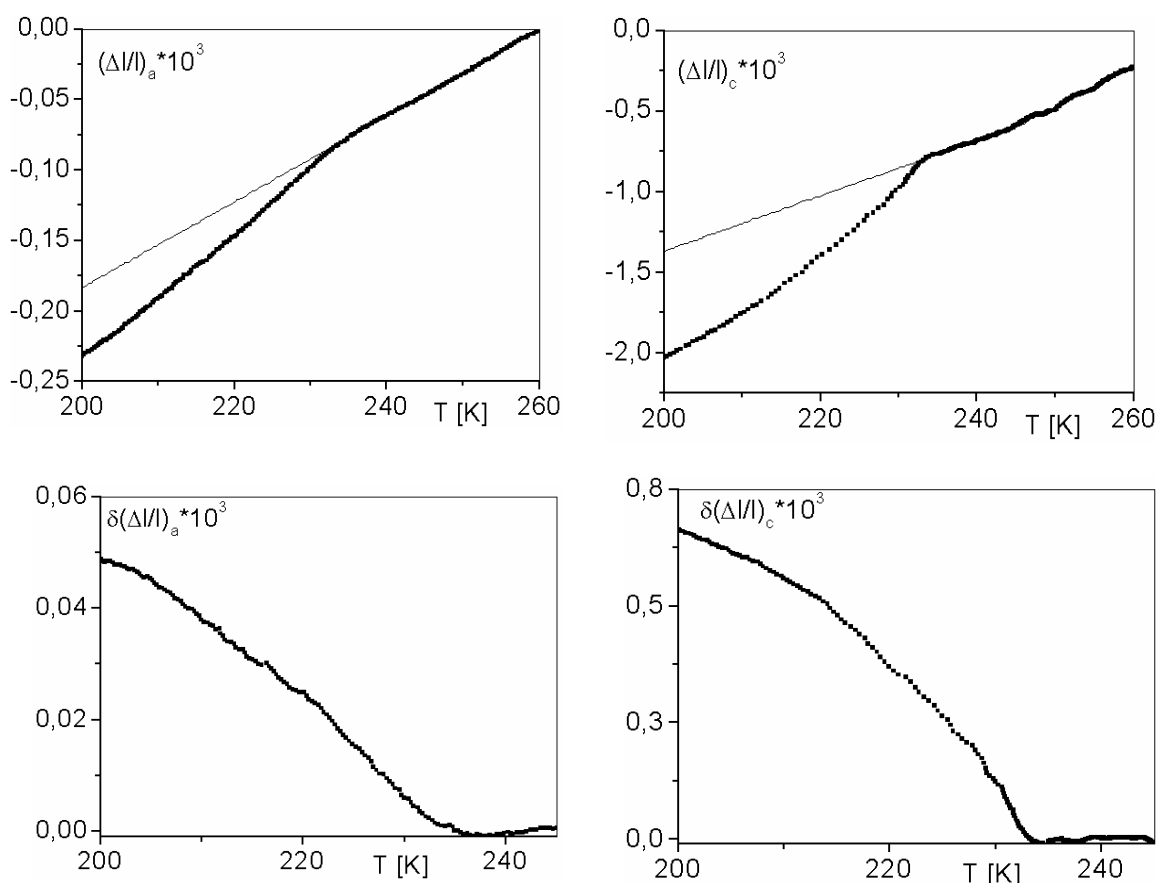
Obliczoną w ten sposób zależność zmiany anomalnej części entropii od temperatury przedstawiono na Rys. 3-5



Rys. 3-5 Zależność zmian anomalnej części entropii w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ od temperatury [4].

3.2.2. Rozszerzalność termiczna

Rozszerzalność termiczna była mierzona za pomocą kwarcowego dylatometru pojemnościowego. Na podstawie tych badań wyznaczono deformacje termiczną mierzoną w dwóch różnych kierunkach przedstawioną na Rys. 3-6.



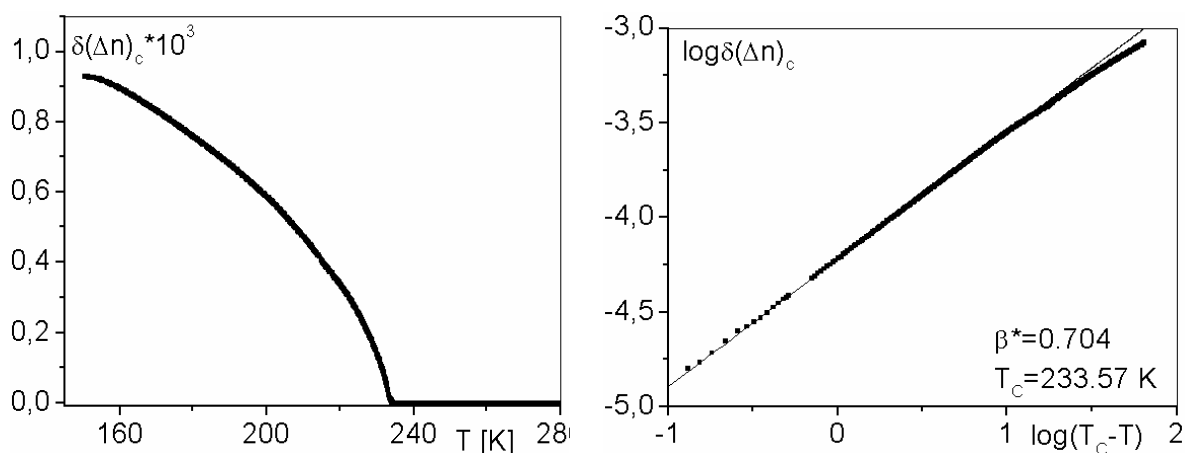
Rys. 3-6 Rzeczywista deformacja spontaniczna $\Delta l/l$ i przyrost rozszerzalności termicznej $\delta(\Delta l/l)$ oraz współczynnik rozszerzalności termicznej mierzone wzdłuż osi a i c w funkcji temperatury [4].

Ponieważ kryształ $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w temperaturze pokojowej należy do układu tetragonalnego przyjęto, że deformacja w kierunku x oraz y jest jednakowa. Deformacja kryształu jest niewielka o czym świadczą bardzo małe wartości deformacji termicznej. Analizując wartości współczynników rozszerzalności termicznej stwierdzono, że największa deformacja następuje w kierunku z . Ciągła zmiana deformacji termicznej w otoczeniu przemiany fazowej stanowi kolejny dowód, że przejście fazowe w $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ jest przejściem drugiego rodzaju.

3.3. Właściwości optyczne

3.3.1. Liniowa dwójłomność spontaniczna

Zmiany liniowej dwójłomności były mierzone przy użyciu zmodyfikowanej metody obracanego analizatora. Pomiar liniowej dwójłomności spontanicznej wykonywane były na cienkiej próbce w zakresie temperatur 150 – 320 K. Wyniki przedstawione zostały na Rys. 3-7



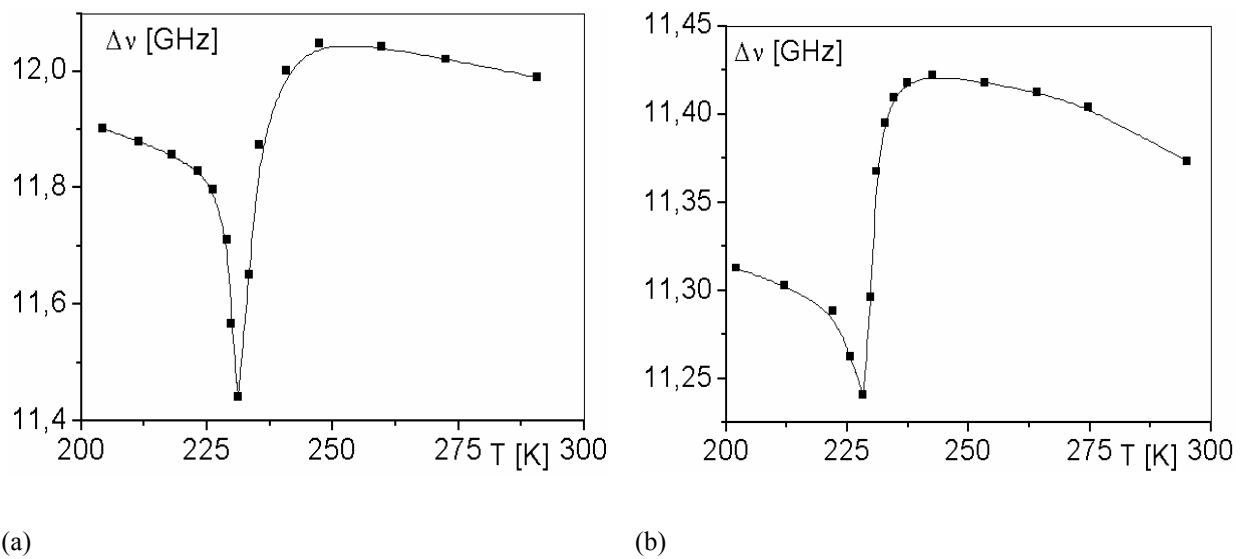
Rys. 3-7 Przyrost dwójłomności liniowej $|\delta(\Delta n)_c|$ jako funkcji temperatury oraz wykres typu log-log $|\delta(\Delta n)_c|$ od $(T_c - T)$ [4].

Pomiary te uwidaczniają przejście fazowe w temperaturze 233.5K i potwierdzają, że występujące tutaj przejście fazowe jest przejściem fazowym drugiego rodzaju. Poniżej temperatury przejścia zaobserwowano ciągły wzrost liniowej dwójłomności spontanicznej. Podczas chłodzenia nie zaobserwowano tzw. efektów przedprzejściowych (pretransitional effects) w pobliżu temperatury przejścia fazowego. Nachylenie zależności $\delta(\Delta n)_c$ jako funkcji $(T_c - T)$ na wykresie o skali podwójnie logarytmicznej wynosi $\beta = 0.704$, ($T_c = 233.57$ K).

3.3.2. Rozpraszanie Brillouina

Wstępne badania rozpraszania Brillouina [4] wykonane zostały za pomocą spektrometru, gdzie źródłem promieniowania był laser o długości fali $\lambda = 532$ nm (200mW). Zaobserwowano zależności temperaturowe prędkości dwóch fononów rozchodzących się w różnych kierunkach. Zależności temperaturowe prędkości dwóch fononów rozchodzących się w kierunkach pośrednich między [100] i [001] oraz [110] i [001] przedstawiono na rysunkach (Rys. 3-8 (a), (b)). Na podstawie wstępnych wyników badań rozpraszania

Brillouina można stwierdzić „mięknienie fononów” w otoczeniu temperatury przemiany fazowej.



Rys. 3-8 Zmiany Brillouina dla fononu rozchodzącego się w kierunku [100] i [001] (a) oraz [110] i [001] (b)

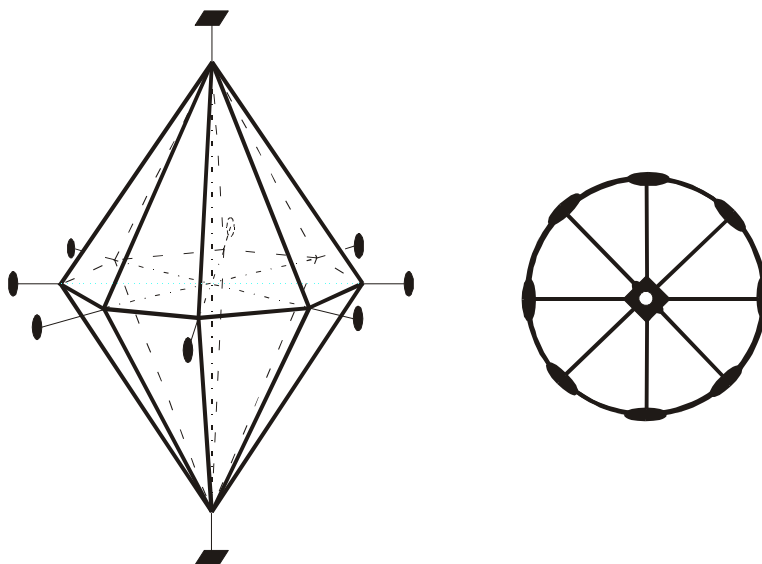
Z wykresów tych widać wyraźne zmiany linii częstości Brillouina (proporcjonalne do prędkości fononów) w otoczeniu temperatury przemiany fazowej T_C .

4. Struktura domenowa

W celu znalezienia równania ścian domenowych w kryształach ferroelastycznym przeanalizowano zmianę symetrii kryształu przy przejściu fazowym. Do opisu zmiany symetrii kryształu z grupy punktowej $4/m\bar{m}m$ do grupy mmm , zachodzącej przy przejściu fazowym przyjęto stosowany w literaturze skrótowy zapis $4/m\bar{m}mFmmm$.

4.1. Faza paraelastyczna (prototypowa)

Grupą symetrii fazy paraelastycznej (prototypowej) w opisywanym przejściu fazowym $4/m\bar{m}mFmmm$ jest grupa punktowa $4/m\bar{m}m$. Na Rys. 4-1 przedstawiono krystalograficzną postać oraz rzut stereograficzny klasy symetrii $4/m\bar{m}m$.



Rys. 4-1 Krystalograficzna postać prosta i jej rzut stereograficzny w klasie symetrii $4/m\bar{m}m$ układu tetragonalnego.

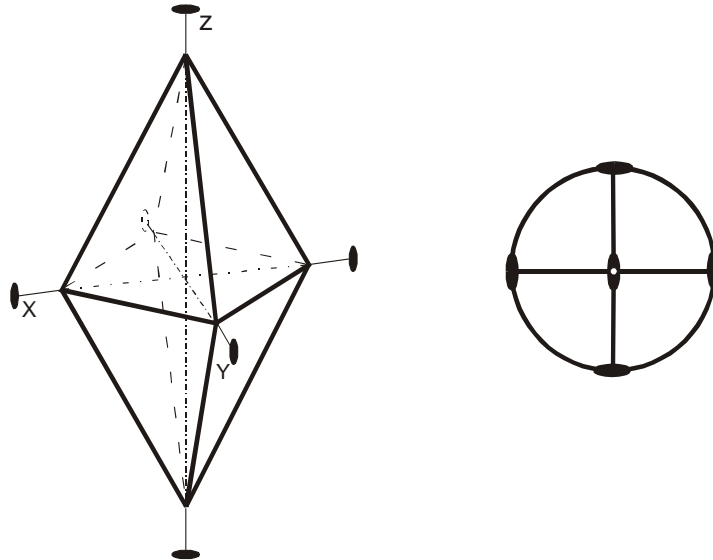
Do elementów symetrii grupy punktowej $4/m\bar{m}m$ należą:

$$\{1, m_x, m_y, m_z, 2_x, 2_y, 2_z, \bar{1}, 4_z, \bar{4}_z, 4_z^3, \bar{4}_z^3, 4_z^3 m_x, 4_z m_x m_z, 4_z m_x, 4_z^3 m_x m_z\} \quad (53)$$

W fazie prototypowej występuje $n_p = 16$ elementów symetrii.

4.2. Faza ferroelastyczna

Grupą symetrii fazy ferroelastycznej w opisywanym przejściu fazowym $4/mmmFmmm$ jest grupa punktowa mmm . Na Rys. 4-2 przedstawiono krystalograficzną postać oraz rzut stereograficzny klasy symetrii mmm .



Rys. 4-2 Krystalograficzna postać prosta i jej rzut stereograficzny w klasie symetrii mmm układu ortorombowego.

Elementami symetrii grupy punktowej mmm są:

$$\{1, m_x, m_y, m_z, 2_x, 2_y, 2_z, \bar{1}\}. \quad (54)$$

W fazie ferroelastycznej występuje $n_f = 8$ elementów symetrii.

4.3. Równania ścian domenowych

Orientacja każdej ze ścian domenowych jest określona poprzez warunek, że kryształ w fazie niskosymetrycznej zawiera wszystkie elementy symetrii fazy wysokosymetrycznej. Elementy symetrii takie jak oś dwukrotna czy płaszczyzna zwierciadlana, które zanikają podczas strukturalnego przejścia fazowego powodują powstawanie granic międzydomenowych. Liczba N różnych typów domen w fazie ferroelastycznej może być określona z następującej zależności:

$$N = \frac{n_p}{n_f} = 2 \quad (55)$$

gdzie n_p i n_f kolejno oznaczają ilość elementów symetrii w fazie prototypowej oraz ferroelastycznej. Dla przejścia fazowego $4/mmmFmmm$ występują tylko dwa rodzaje domen. Aby określić równania ścian domenowych pojawiających się przy omawianym przejściu fazowym należy wyznaczyć postacie tensora deformacji spontanicznej w obu fazach. Do wyznaczenia tensora deformacji wykorzystano geometryczne przedstawienie tensora za pomocą kwadryk. Ogólna postać kwadryki:

$$S_{ij}x_i x_j = 1. \quad (56)$$

Po rozpisaniu

$$\begin{aligned} S_{11} \cdot x_1^2 + S_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + S_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + \\ S_{21} \cdot x_2 \cdot x_1 + S_{22} \cdot x_2^2 + S_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + \\ S_{31} \cdot x_3 \cdot x_1 + S_{32} \cdot x_3 \cdot x_2 + S_{33} \cdot x_3^2 = 1 \end{aligned} \quad (57)$$

Uwzględniając, że $S_{ij} = S_{ji}$ otrzymujemy

$$S_{11} \cdot x_1^2 + S_{22} \cdot x_2^2 + S_{33} \cdot x_3^2 + 2S_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + 2S_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + 2S_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 = 1. \quad (58)$$

Powyższe równanie jest ogólnym równaniem powierzchni drugiego stopnia (kwadryki). Początek układu współrzędnych kwadryki leży w jej środku. W ogólnym przypadku może to być elipsoida lub hiperboloida [27].

Analizując jakie ograniczenia co do wartości współczynników S_{ij} nakładają poszczególne elementy symetrii można wyznaczyć ogólną postać kwadryki. Zgodnie z zasadą Neumanna dla dowolnej wielkości fizycznej opisywanej tensorem symetrycznym dla kryształu o symetrii grupy punktowej mmm tensor ten przyjmuje postać:

$$S_{ij} = \begin{bmatrix} S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} \end{bmatrix}. \quad (59)$$

Tensor deformacji grupy ortorombowej o symetrii mmm w pierwszym stanie ma postać:

$$\eta(S_1) = \begin{bmatrix} \eta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \eta_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{33} \end{bmatrix}. \quad (60)$$

Zgodnie z definicją kryształu ferroelastycznego, poniżej temperatury przejścia fazowego powinny występować co najmniej dwa lub więcej stanów orientacyjnych różniących się

wartościami lub orientacją deformacji spontanicznej w nieobecności naprężeń mechanicznych. Aby otrzymać tensor deformacji drugiego stanu $\eta(S_2)$ należy na pierwszy stan $\eta(S_1)$ podziałać operacją dowolnej symetrii g_i grupy prototypowej $4/mmm$, która zanika przy przejściu fazowym $4/mmm \rightarrow Fmmm$.

$$\eta(S_2) \Rightarrow g_i \{ \eta(S_1) \} g_i^T \quad (61)$$

Dla przykładu dla czterokrotnej osi symetrii 4_z otrzymuje się następującą postać tensora deformacji

$$g_1 = 4_z = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad g_1^T = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (62)$$

$$\eta(S_2) = \begin{pmatrix} \eta_{22} & 0 & 0 \\ 0 & \eta_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{33} \end{pmatrix}. \quad (63)$$

Ten sam wynik otrzymuje się dla pozostałych zanikających elementów symetrii $\{ \bar{4}_z, 4_z^3, \bar{4}_z^3, 4_z^3 m_x, 4_z m_x m_z, 4_z m_x, 4_z^3 m_x m_z \}$.

Znając tensor deformacji dla dwóch istniejących stanów orientacyjnych można wyznaczyć postać tensora deformacji spontanicznej zgodnie z zależnością [28]:

$$\eta_s(S_i) = \eta(S_i) - \frac{1}{2} [\eta(S_1) + \eta(S_2)] \quad (i = 1, 2). \quad (64)$$

Taki zapis tensorowy deformacji spontanicznej zawiera informacje o tym, że deformacja spontaniczna w fazie ferroelastycznej jest niezerowa dla poszczególnych stanów orientacyjnych a w fazie paraelastycznej wynosi zero.

Tensory deformacji spontanicznej w obu stanach orientacyjnych wynoszą odpowiednio:

$$\eta_s(S_1) = \begin{bmatrix} \frac{\eta_{11} - \eta_{22}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\eta_{11} - \eta_{22}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \eta_s(S_2) = \begin{bmatrix} -\frac{\eta_{11} - \eta_{22}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\eta_{11} - \eta_{22}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (65)$$

Wartość deformacji spontanicznej wynosi

$$\eta_s = \sqrt{\sum_{ij} \eta_{ij}^2} = \frac{\sqrt{2}}{2} |\eta_{11} - \eta_{22}|. \quad (66)$$

Równanie dowolnej ściany domenowej pomiędzy stanami S_1 i S_2 dane jest wyrażeniem[29,30]

$$[\eta_s(S_1)_{ij} - \eta_s(S_2)_{ij}]x_i x_j = 0. \quad (67)$$

Powyższe równanie jest spełnione, jeżeli objętość kryształu nie zmienia się podczas przejścia fazowego. Dla dwóch stanów orientacyjnych badanego kryształu równanie ścian domenowych wyraża się następującą zależnością:

$$2 \cdot \frac{\eta_{11} - \eta_{22}}{2} \cdot x_1^2 - 2 \cdot \frac{\eta_{11} - \eta_{22}}{2} \cdot x_2^2 = 0. \quad (68)$$

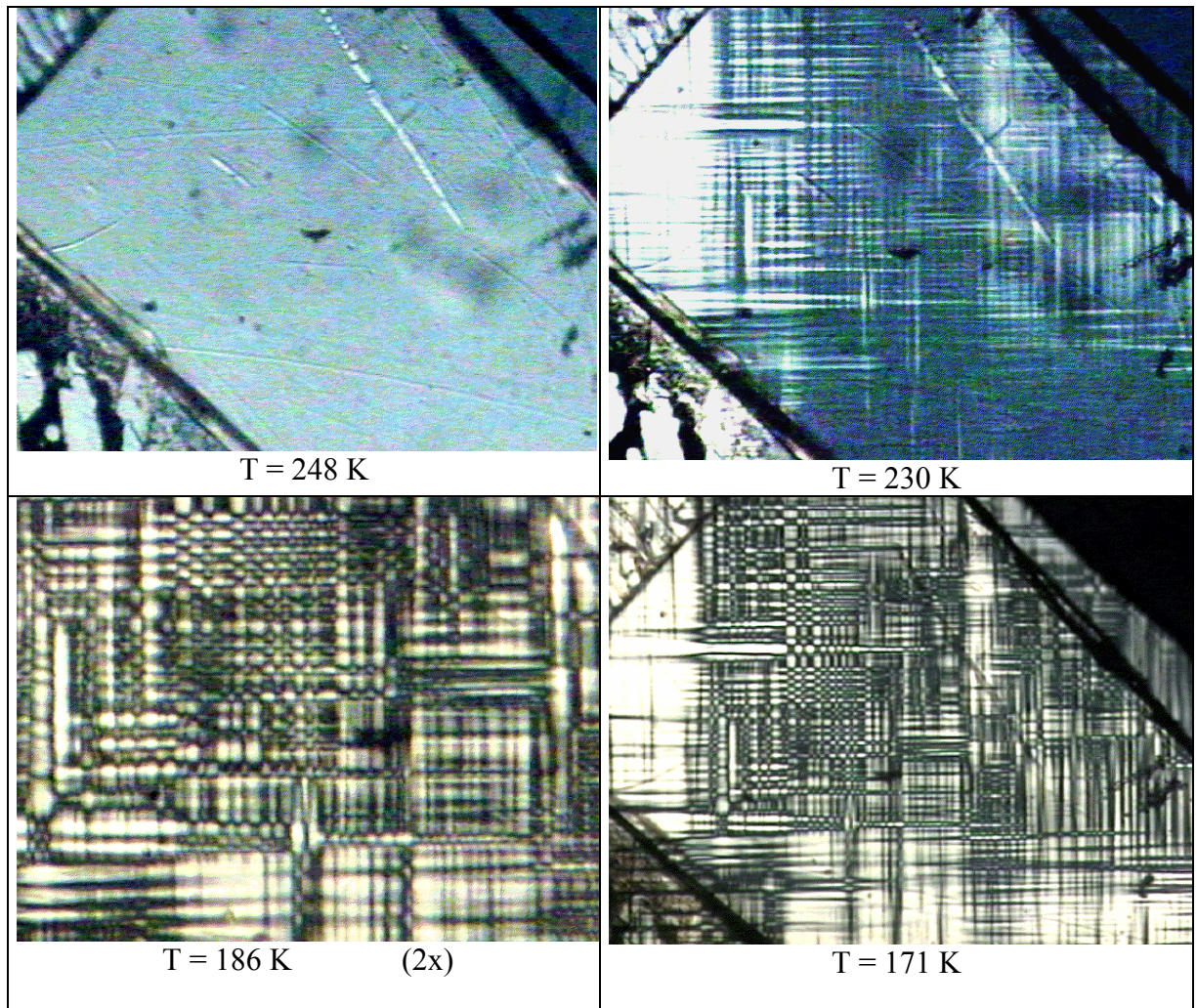
Rozwiązanie powyższego równania przy założeniu niezerowych składowych $\eta_s(S_1)$ i $\eta_s(S_2)$ tensora deformacji spontanicznej prowadzi do następującej postaci równania ścian domenowych:

$$x_2 = \pm x_1 \quad (y = \pm x). \quad (69)$$

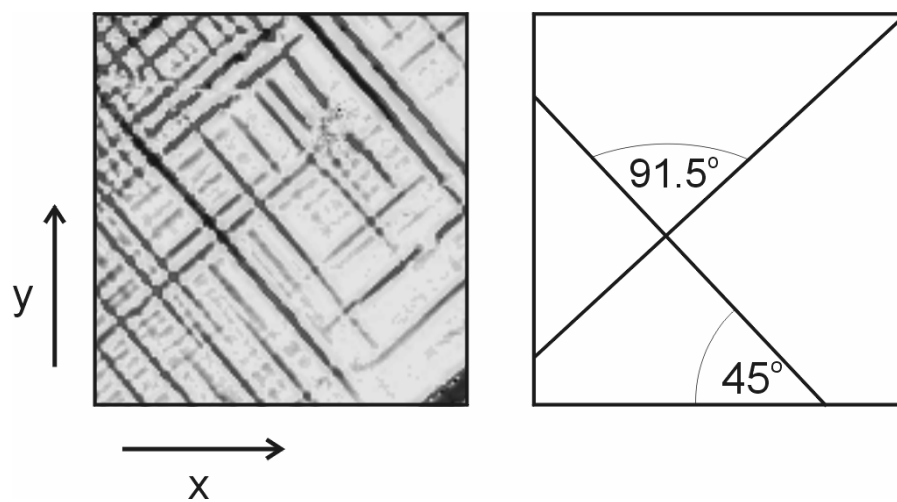
Ściany takie nazywa się ścianami typu W ponieważ są płaszczyznami krystalograficznymi o różnych współczynnikach [31]. W przypadku przejścia fazowego typu $4/mmmFmmm$ są to płaszczyzny $[110]$ oraz $[-110]$. Podobna ferroelastyczna struktura domenowa z charakterystycznymi ścianami typu W obserwowana jest dla kryształów $Pb_3(PO_4)_2$ [32,33], $SrBi_2Ta_2O_9$ [34], $BiVO_4$ [35].

4.4. Obserwacje struktury domenowej

Na podstawie badań konoskopowych w temperaturze pokojowej wykazano obecność osi optycznej równoległej do osi c fazy tetragonalnej. Obserwacje struktury domenowej wykonane zostały w zakresie temperatur od 120K do 350K. W wyniku pomiarów w świetle spolaryzowanym zaobserwowano pojawienie się ferroelastycznej struktury domenowej poniżej temperatury 235,5K (Rys. 4-3, Rys. 4-4).



Rys. 4-3 Widok kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w świetle spolaryzowanym w czterech różnych temperaturach. W temperaturach 230K, 186K, 171K widoczna jest struktura domenowa oraz orientacja ścian domenowych względem krawędzi próbki [4].



Rys. 4-4 Struktura domenowa kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w temperaturze 120K obserwowana za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego przy użyciu metody „Imaging” podczas pomiarów dwójłomności [36].

Określenie symetrii fazy wysokotemperaturowej na podstawie wykonanych pomiarów jest niemożliwe dla tej badanej płaszczyzny. Z geometrii domen wynika, że faza niskotemperaturowa jest fazą ortorombową. Kąt pomiędzy ścianami domenowymi w temperaturze 120K wynosi $91.5 \pm 0.5^\circ$, natomiast kąt pomiędzy ścianą domenową a krawędzią kryształu równoległą do osi x wynosi $45 \pm 1^\circ$. Obserwowana struktura domen jest zgodna z wyprowadzonymi wcześniej równaniami ścian (69). Na podstawie powyższych pomiarów stwierdzono, iż przejście fazowe w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ jest przejściem z fazy tetragonalnej do ortorombowej (P). Wniosek ten został potwierdzony w wyniku badań strukturalnych. Na podstawie sporządzonego przez Aizu zestawienia możliwych strukturalnych przejść fazowych w kryształach ferroelastycznych, przejście fazowe w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ należy zaliczyć do grupy $4/mmmFmmm$.

5. Zastosowane techniki pomiarowe

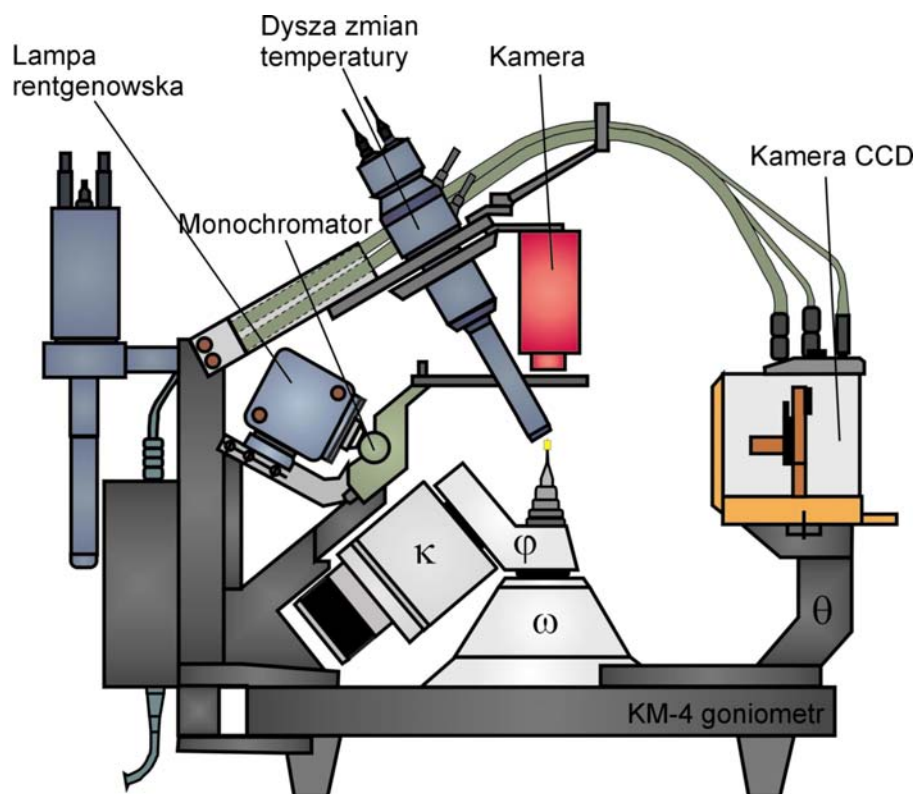
5.1. Badania strukturalne

Badania strukturalne monokryształów wykonano za pomocą czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego Xcalibur w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Dyfraktometr ten należy do najnowocześniejszych tego typu urządzeń produkowanych obecnie na świecie. Zastosowanie kamery CCD (Charge-Coupled Device) jako detektora, umożliwiło znaczne skrócenie czasu pomiarów w porównaniu z eksperymentami wykonywanymi z użyciem konwencjonalnych liczników scyntylacyjnych. Dyfraktometr ten posiada zwiększoną czułość oraz umożliwia badania i obserwacje obszaru dyfrakcyjnego pomiędzy węzłami sieci odwrotnej.

Główne elementy składowe dyfraktometru:

- Źródło promieni rentgenowskich wraz z układem monochromatyzacji wiązki promieniowania (lampy rentgenowskie, głównie stosuje się lampy z anodą molibdenową lub miedzianą),
- Generator wysokiego napięcia,
- Detektor promieni rentgenowskich (kamera CCD w przypadku dyfraktometru Xcalibur),
- Goniometr, za pomocą którego orientuje się kryształ w stosunku do wiązki padającej,
- Komputer sterujący ruchami goniometru, detektora oraz rejestrujący wyniki pomiarów.

Najważniejszą część czterokołowego przyrządu stanowi goniometr. Goniometr ten składa się z czterech kół (Rys. 5-1) umożliwiających dowolne zorientowanie kryształu. Dwa koła, oznaczone jako φ i κ , służą do orientowania kryształu w stosunku do układu współrzędnych przyrządu. Koło trzecie ω , umożliwia ustawienie płaszczyzn sieciowych kryształu pod żądanym kątem ω , w odniesieniu do kierunku monochromatycznej wiązki pierwotnej. Na ostatnim czwartym kole 2θ , ustawia się licznik pod kątem 2θ w stosunku do wiązki pierwotnej.



Rys. 5-1 Schemat dyfraktometru Xcalibur (KM4 CCD).

W dyfraktometrze Xcalibur wykorzystuje się metodę kołysanego kryształu, która polega na tym, że monokryształ umieszcza się na osi obrotu w monochromatycznej wiązce promieni rentgenowskich. Gdy kryształ jest nieruchomy a promieniowanie jest monochromatyczne, prawdopodobieństwo spełnienia równania Bragga [37] i uzyskania refleksów dyfrakcyjnych jest małe. W celu zwiększenia tego prawdopodobieństwa kryształ w trakcie ekspozycji jest obracany z niewielką prędkością, wokół osi prostopadłej do padających promieni, a więc wokół jednej z osi krystalograficznych. Dzięki temu różne płaszczyzny krystalograficzne uzyskują położenia spełniające równanie Bragga:

$$n\lambda = 2d \sin\Theta \quad (70)$$

gdzie n – liczba całkowita, λ – długość fali stosowanego światła, d – odległość pomiędzy płaszczyznami, Θ – kąt odbłyску wiązki promieni rentgenowskich [38, 39].

Stałe sieciowe kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ określono metodą pomiarów refleksów. Teoretycznie refleksy uważa się za punktowe. Jest to prawdziwe tylko przy założeniu, że kryształ jest idealny, a jego wymiar zerowy. Na taki idealny kryształ powinno padać idealnie monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie. W rzeczywistości refleksy mają skończone wymiary, zależne od kształtu i jakości kryształów oraz skończonych rozmiarów i dyspersji długości fali źródła promieni rentgenowskich. Dlatego obracanie

kryształu w trakcie pomiaru powoduje, że w pewnym zakresie kątowym $\Delta\omega$ wektor sieciowy h będzie wielkością skończoną, związaną z kształtem refleksu. Proces skanowania refleksu został wykonany metodą zwaną skanowaniem ω . W metodzie tej, przy teoretycznym kącie 2θ dla mierzonego refleksu, licznik pozostaje nieruchomy natomiast kryształ, a co za tym idzie i wektor sieci odwrotnej, przemieszczają się o $\Delta\omega$ [40]. Refleksy dyfrakcyjne rejestrowano za pomocą kamery CCD.

Do pomiarów niskotemperaturowych wykorzystano przystawkę niskotemperaturową Xcalibur O firmy Oxford Cryosystem. Chłodzenie odbywa się poprzez nadmuchiwanie gazowym azotem o zadanej temperaturze na kryształ umieszczony na głowicy goniometrycznej. Ciekły azot jest podawany do głowicy przystawki temperaturowej, tam odparowywany, ogrzany do temperatury pokojowej i kierowany do wymiennika ciepła chłodzonego przez ciekły azot. Po obniżeniu temperatury do zadanej wartości azot jest kierowany w osłonowej wiązce suchego powietrza (by ograniczyć kondensację pary wodnej na powierzchni kryształu) na mierzony kryształ. Zakres możliwych do osiągnięcia temperatur wynosi 90-330K, temperatura stabilizowana jest z dokładnością do 0.1 K.

Struktura kryształu została rozwiązana oraz udoskonalona metodą najmniejszych kwadratów za pomocą pakietu programów SHELXL93 oraz SHELXS85 [41, 42]. Zebrane dane dyfrakcyjne zostały opracowane przy pomocy programu CrysAlis Data Reduction. Ponieważ kryształ uległ zblźnieniu w wyniku ferroelastycznego przejścia fazowego w celu wyznaczenia struktury wybrano refleksy należące do dominującej domeny, stanowiącej 65% badanego obszaru próbki.

5.2. Pomiary wpływu ciśnienia hydrostatycznego na temperaturę przemiany fazowej

Badania w wysokich ciśnieniach bazują w znacznym stopniu na pionierskiej pracy P. W. Bridgmana, który opracował większość obecnie stosowanych technik wysokociśnieniowych i przeprowadził wiele pomiarów wielkości makroskopowych ciał stałych, za co został uhonorowany w 1946r. Nagrodą Nobla.

Badania zależności temperatury przejścia fazowego od ciśnienia kryształów $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ wykonano za pomocą kompresora, który pozwala uzyskiwać w środowisku gazowym ciśnienia do 1500 MPa. Standardowym czynnikiem przenoszącym ciśnienie jest gazowy hel, jednakże jako środek do przekazywania ciśnień można wykorzystywać dowolny gaz nieaktywny lub ciecz. Konstrukcja kompresora umożliwia stosowanie różnego

rodzaju komór pomiarowych. W zależności od konstrukcji komory pomiarowej możliwe jest badanie elektrycznych, magnetycznych, optycznych mechanicznych i innych właściwości materiałów w czysto hydrostatycznych ciśnieniach w temperaturach od 4,2K do 1000K.

Podstawową częścią składową układu pomiarowego jest kompresor gazowy firmy UNIPRESS [43]. Zasadniczymi zespołami kompresora są trzy stopnie sprężania, pompa oleju, zawory sterujące oraz manometry kontrolne. Układ napełniany jest gazowym helem o ciśnieniu 8 – 15 MPa. Gaz sprężany jest kolejno w trzech stopniach sprężania za pomocą oleju wtłaczanego przez pompę do poszczególnych stopni. Połączenie pompy z odpowiednim stopniem sprężania uzyskuje się przez ręczne otwieranie i zamykanie zaworów sterujących.

Sprężanie odbywa się w trzech etapach.

Pierwszy stopień sprężania

Układ stanowi cylinder zamknięty korkami. Od góry doprowadzany jest gaz, od dołu olej. Gaz oddziela od oleju pływający tłok. W położeniu początkowym tłok znajduje się w dolnym położeniu. Wtłaczanie oleju do cylindra powoduje ruch tłoka do góry i przepływ gazu do II i III - go stopnia. Ciśnienie gazu jest równe (pomijając tarcie) ciśnieniu oleju i w czasie ruchu tłoka do góry wzrasta od ciśnienia początkowego do 75 MPa. Po uzyskaniu 75 MPa zamyka się połączenie gazowe między I i II stopniem, a resztę gazu w I stopniu rozpręża się przez połączenie strony olejowej ze zbiornikiem.

Drugi stopień sprężania

Układ stanowi multiplikator hydrauliczno – gazowy w którym powierzchnia tłoka od strony oleju jest pięciokrotnie większa od powierzchni tłoka od strony gazu. W położeniu początkowym nad tłokiem znajduje się gaz sprężony uprzednio w I stopniu do ciśnienia 75 MPa. Wtłaczanie oleju pod tłok powoduje jego ruch do góry i sprężanie gazu. Maksymalne ciśnienie oleju w II stopniu wynosi 75 MPa co odpowiada ciśnieniu gazu $5 \times 75 = 375$ MPa. Po uzyskaniu tego ciśnienia zamyka się połączenie gazowe pomiędzy II i III stopniem, po czym pozostały gaz w II stopniu rozpręża się przez upust oleju.

Trzeci stopień sprężania

Układ składa się z prasy hydraulicznej zablokowanej z komorą wysokociśnieniową, stanowiąc multiplikator. Tłok prasy przesuując się do góry razem z tłokiem powoduje sprężanie gazu w komorze. W położeniu wyjściowym tłok jest wprowadzony do komory nie przesłaniając jednak otworu, którym wpływa gaz z I i II – go stopnia. Sprężanie w III stopniu rozpoczyna się po zakończeniu sprężania w I i II stopniu od ciśnienia 375 MPa do 1500 MPa (19 MPa ciśnienia oleju w prasie). Komora III stopnia zamknięta jest od góry korkiem, z którego wprowadzone są przewody manganinowego czujnika ciśnienia i kapilara łącząca III stopień z komorą pomiarową. Schemat kompresora gazowego przedstawiono na Rys. 5-2.

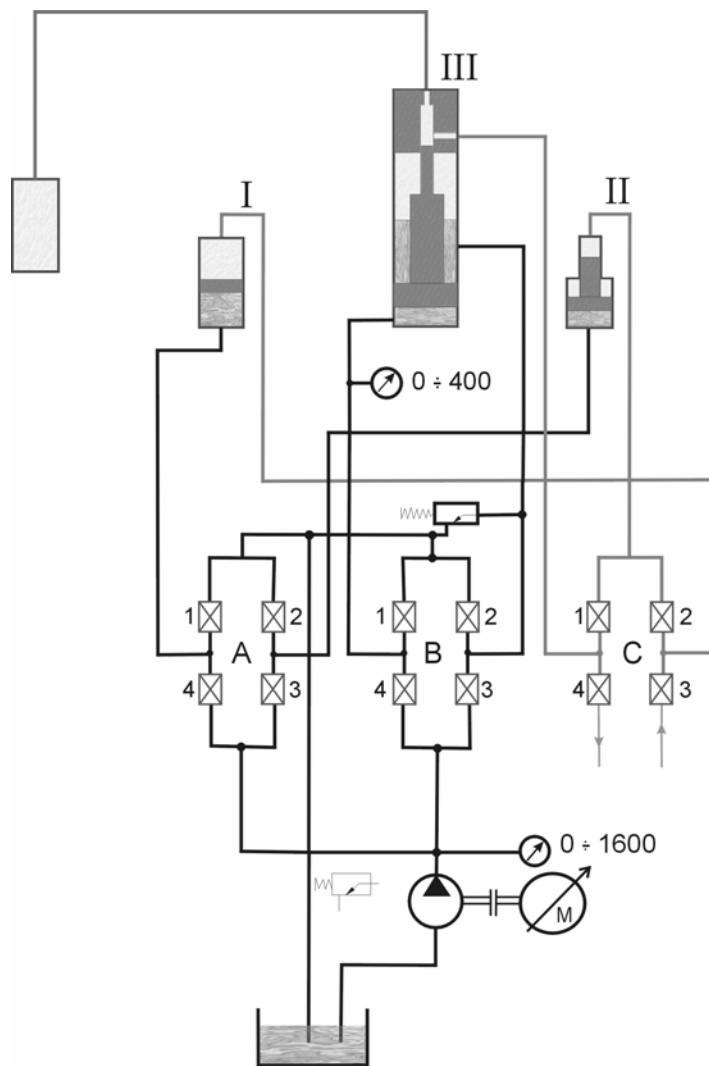
Badane próbki kryształów $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ z naniesionymi za pomocą pasty srebrnej elektrodami mocowano w komorze pomiarowej. Komora ta ogrzewana była przez grzejnik współpracujący sterowany regulatorem temperatury z czujnikiem platynowym typu Pt100. W układzie pomiarowym zastosowano regulator firmy UNIPAN, typ 660, umożliwiającą pełną kontrolę sposobu zmian i stabilizacji temperatury. Komora umieszczona była w kriostacie azotowym. Schemat blokowy układu do badań ciśnieniowych został przedstawiony na Rys. 5-3.

Precyzyjny pomiar temperatury kryształu realizowany był przez bardzo dokładny pomiar napięcia termopary wykonanej z miedzi i konstantanu, umieszczonej wewnątrz komory pomiarowej w bliskiej odległości od próbki. Wyniki pomiarów napięć z termopary przesyłane były do komputera poprzez magistralę IEEE-488.2. Temperatura obliczana była programowo a dokładność pomiaru zmian temperatury wynosiła 0.01K.

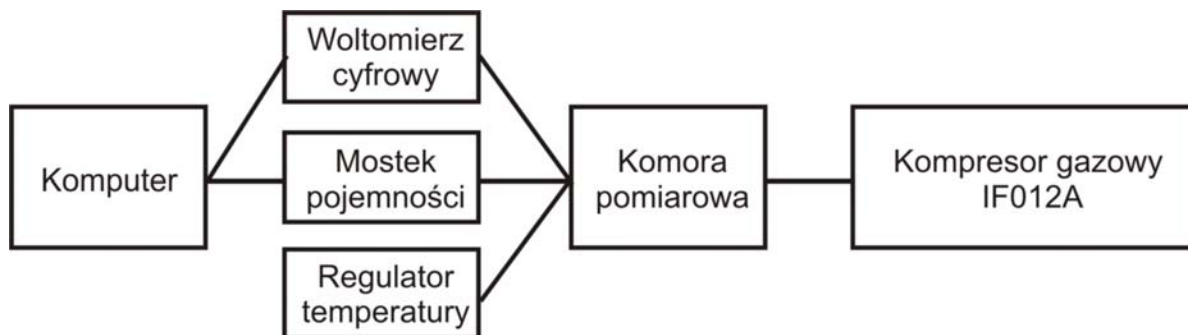
Pojemność elektryczna kryształu wyznaczana była przy pomocy mostka pojemności E315 o częstotliwości 1kHz. Zakresy pomiarowe tego mostka (10pF - 1000μF) są wystarczające do badań zmian pojemności większości materiałów ferroelastycznych oraz ferroelektrycznych. Rejestrację wyników pomiarów wykonanych próbek od temperatury w zakresie od 150K do 280K wykonywano za pomocą komputera PC z oprogramowaniem PCLABOR opracowanym w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej przez dra Arkadiusza Libera.

Wytwarzanie oraz utrzymywanie wysokich ciśnień hydrostatycznych jest najtrudniejszym problemem eksperymentów wysokociśnieniowych. Trudności eksperymentu narastają dodatkowo przy bardzo wysokich ciśnieniach gazu. Przy ciśnieniach powyżej 1000MPa obserwuje się powolne jego przenikanie przez uszczelnienia.

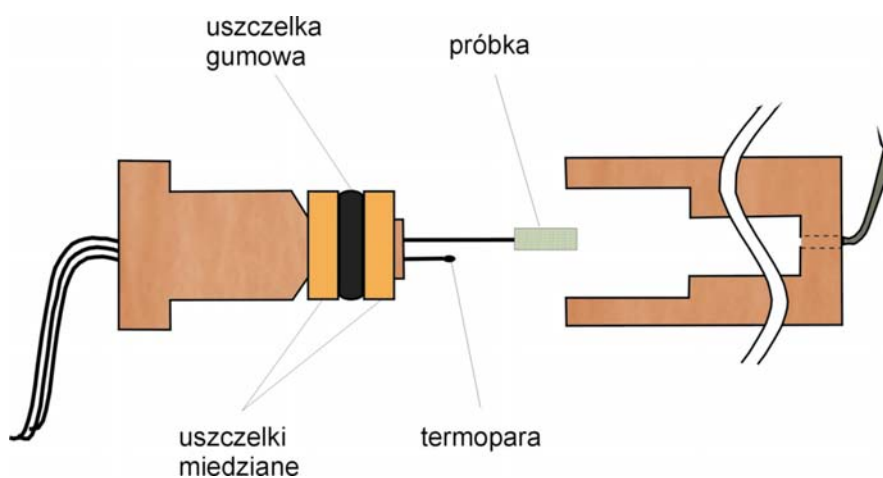
W uszczelnieniach wykorzystywana jest zasada nieskompensowanej powierzchni. Istota tej zasady polega na tym, że na obszar będący uszczelnieniem od strony ciśnienia działa element o polu powierzchni efektywnej większym niż pole powierzchni będącej podparciem obszaru uszczelniającego. Wskutek tego w obszarze uszczelniającym pojawiają się ciśnienia kwazihydrostatyczne większe od ciśnienia panującego w komorze pomiarowej. Materiał uszczelki w tych warunkach powinien wykazywać cechy bardzo lepiej cieczy [44,45]. Z tych względów, w eksperymencie środkowa uszczelka wykonana jest z materiału gumopodobnego, natomiast skrajne z miedzi (Rys. 5-4).



Rys. 5-2 Schemat kompresora gazowego IF120A.



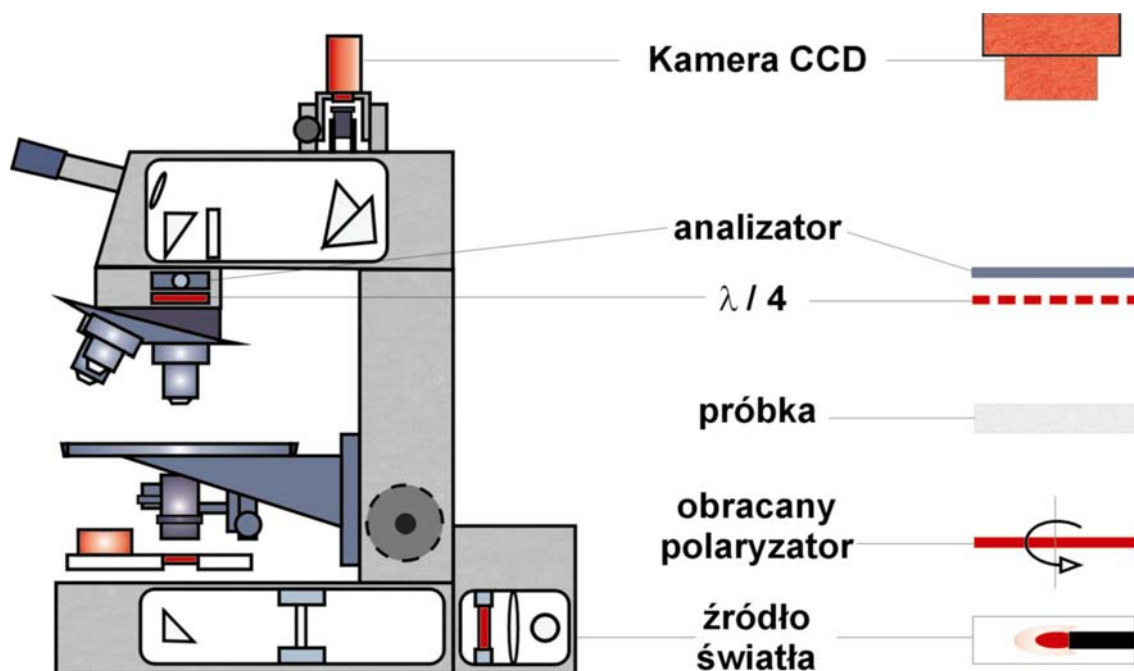
Rys. 5-3 Schemat blokowy układu do pomiarów wysokociśnieniowych.



Rys. 5-4 Schemat uszczelnienia komory wysokich ciśnień z wykorzystaniem pierścieni typu O.

5.3. Pomiary dwójłomności spontanicznej

Pomiary dwójłomności spontanicznej wykonano w Clarendon Laboratory na Uniwersytecie w Oxfordzie przy użyciu metody “imaging” opracowanej w zespole prof. M. A. Glazera [46, 47]. Układ pomiarowy składa się z mikroskopu polaryzacyjnego, komputerowo sterowanego obracanego polaryzatora oraz kołowego analizatora. Temperatura stabilizowana była z dokładnością 0.1K przy użyciu stolika grzewczo-chłodzącego firmy LINKAM TP93 (Rys. 5-5). W układzie pomiarowym wykorzystuje się metodę obracanego polaryzatora MOP [48]. Do detekcji sygnału posłużono się kamerą CCD (IK M48PK Toshiba). Układ ten pozwala mierzyć retardację z dokładnością 10^{-7} co czyni opracowaną metodę jedną z najbardziej czułych do pomiarów zmian właściwości optycznych ośrodków anizotropowych [49,50,51,52,53].

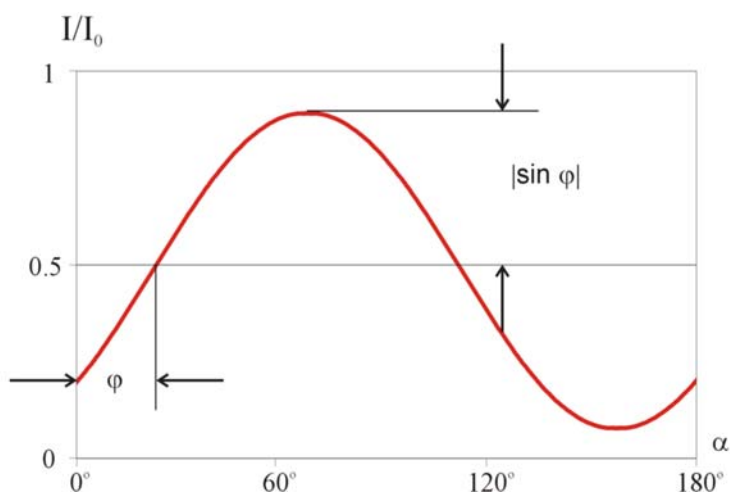


Rys. 5-5 Schemat układu do pomiaru dwójłomności metodą "imaging".

Natężenie światła po przejściu przez układ wykorzystujący MOP wyraża się wzorem:

$$\frac{2I}{I_0} = 1 + \sin[2(\omega t - \varphi)] \cdot \sin\delta, \quad (71)$$

gdzie ω jest częstością obrotu polaryzatora, φ jest azymutem fali spolaryzowanej, δ jest różnicą faz. Na Rys. 5-6 przedstawiono zależność natężenia światła wychodzącego z układu od kąta obrotu polaryzatora.



Rys. 5-6 Natężenie światła wychodzącego z układu w funkcji położenia polaryzatora.

Metoda „imaging” polega na tworzeniu obrazów reprezentujących trzy wielkości fizyczne: anizotropia optyczna $|\sin\delta|$, orientacja elipsoidy współczynników załamania φ oraz

transmisja układu I. W tym celu dokonuje się pomiaru natężenia światła dla każdego piksela obrazu dla sześciu różnych położeń polaryzatora co 30° . Natężenie światła wychodzącego z takiego układu wyraża się następująco:

$$I = a_0 + a_1 \sin 2\alpha + a_2 \cos 2\alpha \quad (72)$$

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{2} I_0, & a_1 &= \frac{1}{2} I_0 \sin \delta \cos 2\varphi \\ a_2 &= -\frac{1}{2} I_0 \sin \delta \sin 2\varphi \end{aligned} \quad (73)$$

Mierzac natężenia światła dla $N = 6$ położeń polaryzatora parametry można określić parametry a_i wchodzące w skład równania (2):

$$a_0 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} I_i, \quad a_1 = \sum_{i=1}^N \frac{2}{N} I_i \sin \alpha_i, \quad a_2 = \sum_{i=1}^N \frac{2}{N} I_i \cos \alpha_i. \quad (74)$$

Amplituda sygnału odpowiadająca anizotropii optycznej wyraża się następująco:

$$|\sin \delta| = \frac{(a_1^2 + a_2^2)^{1/2}}{a_0}, \quad (75)$$

natomiast orientacja elipsoidy współczynników załamania wyznaczana jest za pomocą równań:

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{2} \arcsin \left(-\frac{a_2}{(a_1^2 + a_2^2)^{1/2}} \right) \\ \Phi &= \frac{1}{2} \arccos \left(\frac{a_1}{(a_1^2 + a_2^2)^{1/2}} \right) \end{aligned} \quad (76)$$

Próbki kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ były wycięte równolegle do płaszczyzny [001] a następnie wypolerowane do grubości 0.1mm. Przed każdym pomiarem próbkę wygrzewano w temperaturze $T = 393\text{K}$ przez około pół godziny w celu usunięcia pary wodnej z ich powierzchni. Podczas grzania i chłodzenia temperatura zmieniana była ze stałą prędkością $1\text{K}/\text{min}$. Światło użyte w eksperymencie było światłem monochromatycznym o długości fali $\lambda = 600\text{nm}$. Pomiarów natężenia światła wychodzącego dokonywano co 30s, co odpowiada zmianie temperatury o 0.5K .

5.4. Pomiary spektroskopowe

Spektroskopia jest działem fizyki, który zajmuje się badaniem oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego lub korpuskularnego z materią. W wyniku tego oddziaływania promieniowanie jest pochłaniane, nieelastycznie rozpraszane lub emitowane przez materię. Wynikiem badań spektroskopowych jest widmo, które umożliwia identyfikację cząsteczek i badanie struktury, badanie przebiegu reakcji chemicznych, wyznaczanie funkcji termodynamicznych oraz analizę jakościową i ilościową układów cząsteczkowych.

Spektroskopia ramanowska jest jedną z ważniejszych metod spektroskopowych dostarczających informacji o różnych materiałach i ich przemianach podczas procesów chemicznych i fizycznych. Widmo Ramana jest widmem rozproszenia wiązki promieniowania elektromagnetycznego najczęściej z obszaru widzialnego lub nadfioletu. Intensywność promieniowania rozproszonego jest od czterech do ośmiu rzędów wielkości mniejsza niż intensywność promieniowania wzbudzającego, aby więc uzyskać mierzalny strumień fotonów rozproszenia ramanowskiego należy stosować do wzbudzania bardzo silne źródła promieniowania i bardzo czułe układy detekcyjne, stąd też do badań stosuje się lasery, które odznaczają się monochromatycznością i bardzo dużą intensywnością wiązki promieniowania. Otrzymane widmo jest funkcją opisującą zależność intensywności promieniowania rozproszonego od częstości. Zakres promieniowania nie odpowiada różnicy energii przejść pomiędzy poziomami energetycznymi cząsteczki, dlatego następuje rozproszenie wiązki powodowane indukowaniem momentu dipolowego molekuly stającego się źródłem promieniowania, które wypromieniowuje we wszystkich możliwych kierunkach. W celu otrzymania dobrego widma badane substancje powinny być optycznie jednorodne, bezbarwne i niefluoryzujące.

Spektroskopia podczerwieni (od angielskiego Infra Red nazywana IR) obejmuje widmo promieniowania elektromagnetycznego z zakresu między obszarem widzialnym, a obszarem mikrofalowym tzn. między 14300 a 200 cm^{-1} ($0,7 - 50\text{ }\mu\text{m}$). Obszar podczerwieni dzielony jest na:

- podczerwień bliską $14300 - 4000\text{ cm}^{-1}$
- podczerwień właściwą $4000 - 700\text{ cm}^{-1}$
- podczerwień daleką $700 - 200\text{ cm}^{-1}$

Absorpcji promieniowania w tym zakresie odpowiadają przejścia oscylacyjno - rotacyjne.

Istotą tych pomiarów jest to molekuly wirują wokół własnej osi, a jednocześnie ich atomy oscylują wokół położenia równowagi. Absorpcja promieniowania podczerwonego powoduje zmiany energii rotacyjnej i oscylacyjnej molekuly. Decydujący wpływ na postać widm ciał stałych i cieczy, mają wzbudzenia oscylacyjne, których energia jest o 1 - 2 rzędy większa od energii wzbudzeń rotacyjnych. Rotacje molekuł ciał stałych i cieczy są hamowane w skutek intensywności oddziaływań między cząsteczkowych a wzbudzenia rotacyjne powodują jedynie zwiększenie szerokości pasm absorpcyjnych. Widma ciał stałych i cieczy noszą nazwę widm oscylacyjnych.

Spektroskopia ramanowska razem ze spektroskopią podczerwieni dają praktycznie pełne informacje o widmie oscylacyjno-rotacyjnym cząsteczek w podstawowym stanie elektronowym. Oba widma są zbiorem pasm oscylacyjno-rotacyjnych odpowiadających sprzężeniu oscylacji wykonywanych przez atomy cząsteczki oraz rotacji cząsteczki. Liczba drgań, ich częstość i amplituda ściśle charakteryzują cząsteczkę. Komplementarność spektrometrii absorpcyjnej wynika z różnych reguł wyboru, które określają pojawienie się w danym typie widma pasma odpowiadającego rozpatrywanemu drganiu cząsteczki. Jeżeli drganie cząsteczki powoduje zmianę jej momentu dipolowego, to drganie takie jest aktywne w widmie podczerwieni. Jeżeli drganie powoduje zmianę polaryzowalności cząsteczki, jest ono aktywne w widmie Ramana.

Polikrystaliczne widma podczerwieni mierzono przy użyciu spektrometru FT-IR Biorad 575C. Za pomocą tego przyrządu mierzona jest absorpcja, transmitancja oraz charakterystyka widmowa poprzez wykrywanie zmian fazy między dwiema częściami podzielonej oraz spójnej wiązki promieniowania świetlnego, dochodzącymi do detektora różnymi drogami. Do pomiarów użyto sproszkowanych próbek, które dla obszaru częstości $1200-400\text{cm}^{-1}$ umieszczono w zawieszynie KBr a w obszarze częstości $500-30\text{cm}^{-1}$ w zawieszynie oleju parafinowego (nujol). Do pomiarów niskotemperaturowych widm podczerwieni wykorzystano przystawkę niskotemperaturową firmy Oxford Cryosystem. Chłodzenie odbywa się poprzez nadmuch gazowym helem o zadanej temperaturze na kryształ. Zakres zmian temperatury wynosi 10-300 K a dokładność stabilizacji temperatury wynosi około 0.1 K. Widma rejestrowane były z dokładnością 2 cm^{-1} .

Widma ramanowskie wyznaczono dla odpowiednio zorientowanych próbek przy użyciu spektrometru BRUKER 110/S. Pomiarów zależności widm ramanowskich w zakresie temperatur 100-300K przy użyciu kriostatu THMS 600 firmy Linkam.

6. Wyniki badań

6.1. Struktura kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$

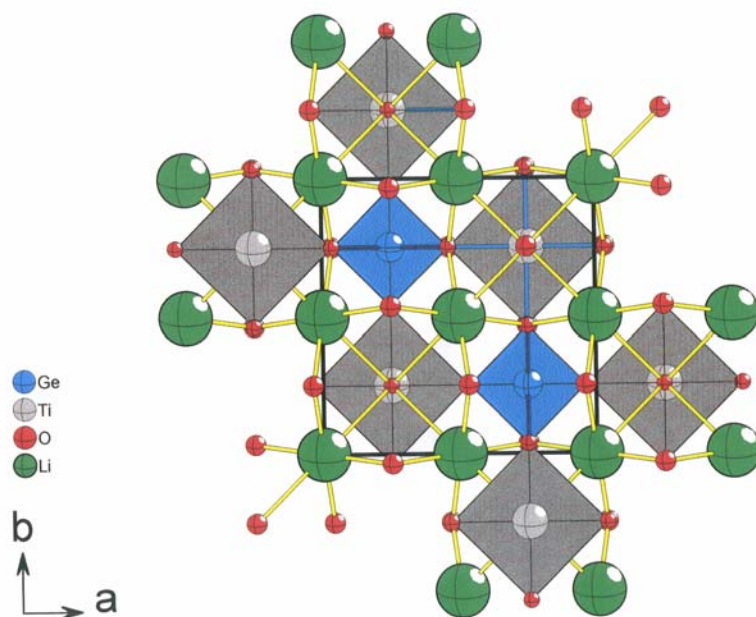
Struktura kryształu zmienia się pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak temperatura, ciśnienie oraz inne parametry termodynamiczne. Najczęściej prowadzone są badania zmiany struktury kryształów wywołane zmianami temperatury. Na podstawie pomiarów strukturalnych kryształów ferroelastycznych określa się strukturę fazy ferroelastycznej (nazywanej niskotemperaturową) oraz fazy paraelastycznej (wysokotemperaturowej).

Analizując wyniki pomiarów strukturalnych zauważono, że wszystkie strukturalne przejścia fazowe obserwowane w kryształach ferroicznych zachodzą w podobny sposób, tak że można je opisać używając odpowiednich wielkości fizycznych. Najważniejszym parametrem opisującym przejście fazowe jest parametr porządku. Stwierdzono również, że własności makroskopowe kryształów ferroelastycznych, takie jak mięknięcie fononów, mechaniczne przełączanie domen, zmiana przenikalności dielektrycznej oraz inne efekty są ściśle powiązane ze strukturalnym przejściem fazowym a w wielu przypadkach są jego bezpośrednim następstwem [54, 55,56].

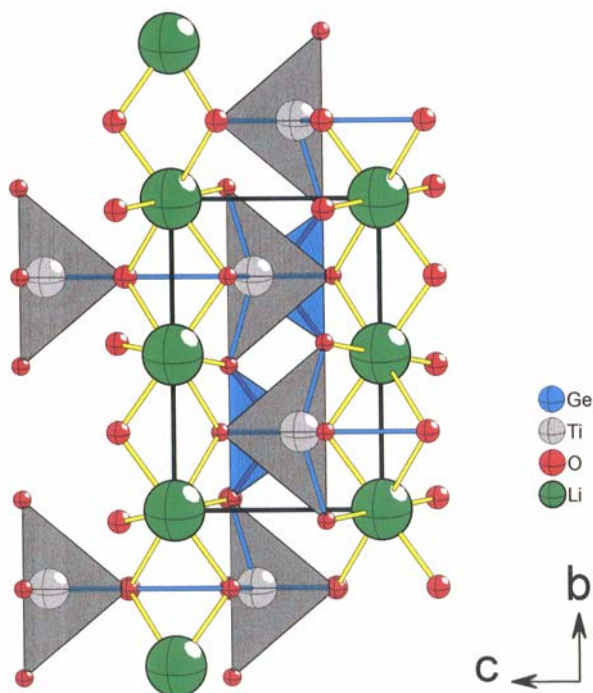
Kryształy germanianu litowo tytanowego ($\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$) należą do grupy kryształów o strukturze krystalograficznej typu *natisite* ($\text{Na}_2\text{TiOSiO}_4$) [1]. Grupa ta opisana jest ogólną formułą $\text{A}_2\{\text{MTO}_5\}$ [57] gdzie A jest metalem alkaicznym (Na, Li), M jest metalem przejściowym (Ti, V) natomiast T jest półmetalem (Ge, Si). Zamieniając poszczególne atomy w trzech różnych położeniach otrzymujemy inne związki należący do danej grupy: w miejscu A ($\text{Na}_2\text{TiOSiO}_4$ [58,59,60] - $\text{Li}_2\text{TiOSiO}_4$ [61,62]), w miejsce M ($\text{Li}_2\text{TiOSiO}_4$ - $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ [63,64]) i w miejsce T ($\text{Na}_2\text{TiOGeO}_4$ [65] - $\text{Na}_2\text{TiOSiO}_4$).

6.1.1. Struktura fazy wysokotemperaturowej

Struktura fazy wysokotemperaturowej została wyznaczona przez Kireeva [3], jednakże uzyskane przez nas wyniki są bardziej dokładne. Pomiary wykonano w temperaturze 293K. Na Rys. 6-1 i Rys. 6-2 przedstawiono rzuty struktury krystalicznej $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w fazie paraelastycznej w płaszczyznach *ab* i *cb*.



Rys. 6-1 Struktura krystaliczna kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w fazie wysokotemperaturowej $T = 293 \text{ K}$ (płaszczyzna ab).



Rys. 6-2 Dwuwymiarowy obraz struktury krystalicznej płaszczyzna cb kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w fazie wysokotemperaturowej ($T = 293 \text{ K}$).

Kryształy $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ posiadają strukturę warstwową. Warstwy anionów $[\text{TiGeO}_5]^{2-}$ zbudowane z połączonych wierzchołkami tetraedrów GeO_4 oraz piramid tetragonalnych TiO_5 oddzielone są warstwami kationów Li^+ [3, 66]. W Tab. 6-1 zamieszczono wybrane

dane dotyczące warunków pomiaru oraz wyniki udokładnienia struktury badanego kryształu.

Tab. 6-1 Parametry pomiaru oraz wyniki udokładnienia struktury w fazie wysokotemperaturowej kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

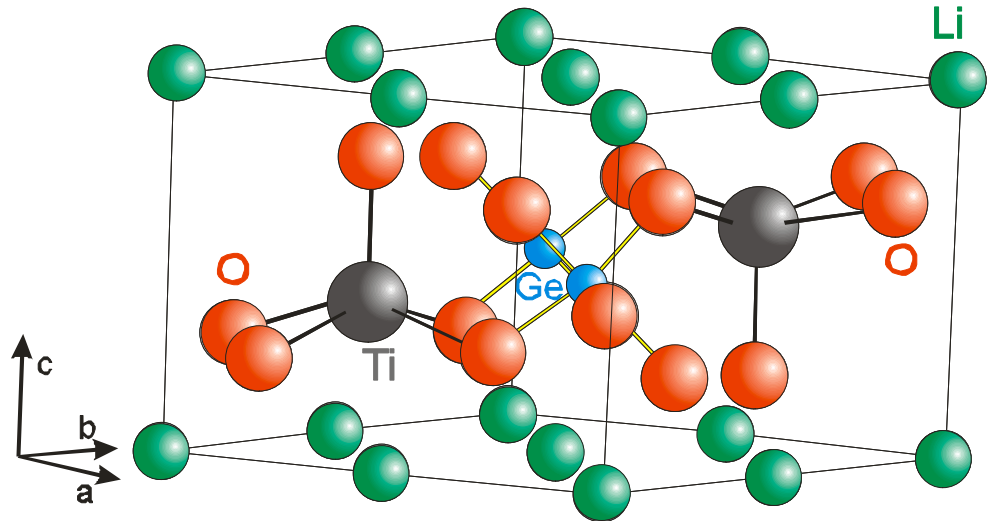
Temperatura	293 (2) K
Waga wzorcowa	214.37
Długość fali	0.71073 Å
Układ krystalograficzny	TETRAGONALNY
Grupa przestrzenna	P4/nmm
Wymiary komórki elementarnej	$a = 6.6320(10) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.6320(10) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 4.4420(10) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Objętość komórki elementarnej	$195.37(6) \text{ Å}^3$
Z	2
Gęstość	3.644 Mg/m^3
Współczynnik absorpcji	9.630 mm^{-1}
F(000)	200
Wymiary kryształu	0.15 x 0.18 x 0.21 mm
Zakres kąta θ	4.59° do 40.22°
Zakresy współczynników	$-10 \leq h \leq 11$, $-11 \leq k \leq 7$, $-5 \leq l \leq 8$
Współczynnik dopasowania	1.181
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0272$, $wR_2 = 0.0440$
R_1/wR_2 (wszystkie dane)	$R_1 = 0.0305$, $wR_2 = 0.0449$
Współczynnik ekstynkcji	0.0169(18)

W temperaturze pokojowej kryształ należy do układu tetragonalnego ($a = 6.6320(10) \text{ Å}$; $c = 4.4420(10) \text{ Å}$); o symetrii P4/nmm. Położenie elementów symetrii w stosunku do osi krystalograficznych wyraża się umownie w symbolice międzynarodowej klas. Symbol 4/nmm wskazuje, że równoległe do osi Z występuje oś czterokrotna, do której jest prostopadła płaszczyzna symetrii, natomiast równoległe do osi X, Y i kierunku [110] występują osie dwukrotne z prostopadłymi do nich płaszczyznami symetrii.

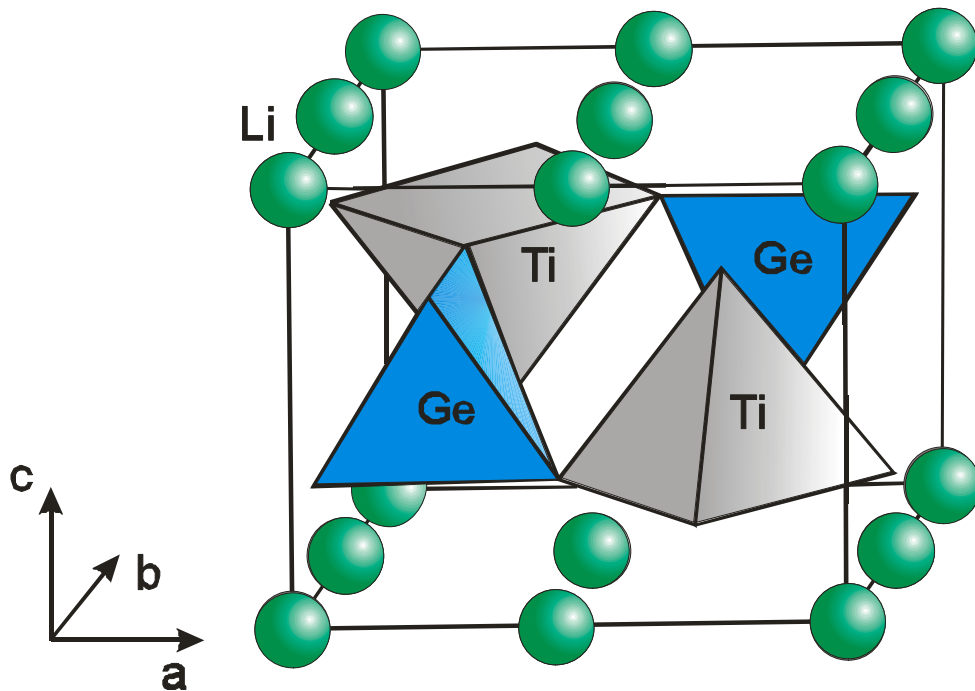
W komórce elementarnej znajdują się dwie molekuly formalne $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ ($Z = 2$). Struktura jest określona poprawnie o czym świadczy wartość współczynnika dopasowania 1.181. Wskaźnik zgodności R wybranego modelu do określenia struktury definiowany jest jako względna średnia różnica pomiędzy obliczoną amplitudą struktury $|F_c|$ i obserwowaną amplitudą struktury $|F_o|$ zgodnie z zapisem:

$$R = \frac{\sum_h ||F_o(h)| - |F_c(h)||}{\sum_h |F_o(h)|} \quad (77)$$

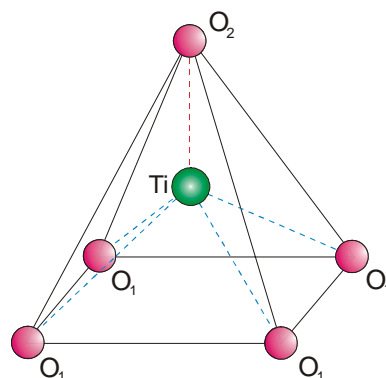
Wartości wskaźnika R_1 są znacznie mniejsze od wartości obliczonych teoretycznie [67].
Na Rys. 6-3 i Rys. 6-4 przedstawiono strukturę $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w układzie tetragonalnym.



Rys. 6-3 Komórka elementarna kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w układzie tetragonalnym.



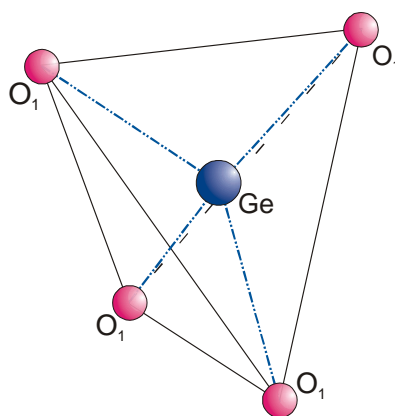
Rys. 6-4 Komórka elementarna kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w układzie tetragonalnym z zaznaczonymi wielościanami koordynacyjnymi.



Rys. 6-5 Wielościan koordynacyjny (piramida tetragonalna) atomu tytanu fazy wysokotemperaturowej w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

Sfera koordynacyjna jonu tytanu ma kształt piramidy tetragonalnej (Rys. 6-5). Cztery atomy tlenu położone są w równych odległościach od tytanu ($\text{Ti} - \text{O}(1) = 1.9742(15) \text{ \AA}$), a piąty atom tlenu znajduje się wierzchołku piramidy tetragonalnej. Odległość atomu tytanu od tlenu w tej pozycji jest mniejsza od pozostałych ($\text{Ti} - \text{O}(2) = 1.706(3) \text{ \AA}$). Po raz pierwszy podobną koordynację atomu tytanu zaobserwowano dla kryształu $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ [68] i opisano ją jako zniekształconą podwójną piramidę trygonalną z dwoma krótkimi wiązaniami Ti-O. Piramida tetragonalna koordynująca atom tytanu z jednym krótkim związaniem Ti-O została zaobserwowana w kryształach $\text{Ba}_2(\text{TiO})\text{Si}_2\text{O}_7$ [69].

Wielościanem koordynacyjnym atomu germanu w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ jest tetraedr GeO_4 (Rys. 6-6). Atom Ge znajduje się w jego środku geometrycznym, stąd odległość germanu od atomów tlenu znajdujących się w narożach czworościanu jest jednakowa ($\text{Ge} - \text{O}(1) = 1.7530(14) \text{ \AA}$).



Rys. 6-6 Wielościan koordynacyjny (tetraedr) atomu germanu w fazie wysokotemperaturowej w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

W Tab. 6-2 zestawiono długości wiązań oraz kąty pomiędzy wybranymi atomami.

Tab. 6-2 Odległości międzyatomowe (Å) i kąty (°) w Li₂TiGeO₅ (T = 293K)

Wiązanie atomowe	Długość (Å)	Oznaczenie kąta	Wymiar kąta
TiO₅			
Ti – O(1)	1.9742(15) (4x)		
Ti – O(2)	1.706(3)		
GeO₄			
Ge – O(1)	1.7530(14) (4x)	O(1) – Ge – O(1)	110.18(5) (4x)
		O(1) – Ge – O(1)	108.07(9) (2x)
LiO₆			
Li – O(1)	2.0557(9) (3x)		
Li – O(2)	2.5486(13) (2x)		
Metal – metal			
Li – Ge	3.2297(4) (11x)		
Li – Ti	2.9183(6) (5x)		

Współrzędne atomów oraz parametry anizotropowych współczynników temperaturowych w kryształach Li₂TiGeO₅ zamieszczono odpowiednio w Tab. 6-3, Tab. 6-4.

Tab. 6-3 Współrzędne atomów Li₂TiGeO₅ w temperaturze 293 K.

Atom	x	y	z	Oznaczenie Wyckoffa	Symetria węzła
Ge(1)	0.25	0.75	0.5	2b	-4m2
Ti(1)	0.25	0.25	0.3911(2)	2c	4mm
O(1)	0.25	0.5361(2)	0.2682(3)	8i	. m .
O(2)	0.25	0.25	0.7752(7)	2c	4mm
Li(1)	0	0.5	0	4d	. .2/m

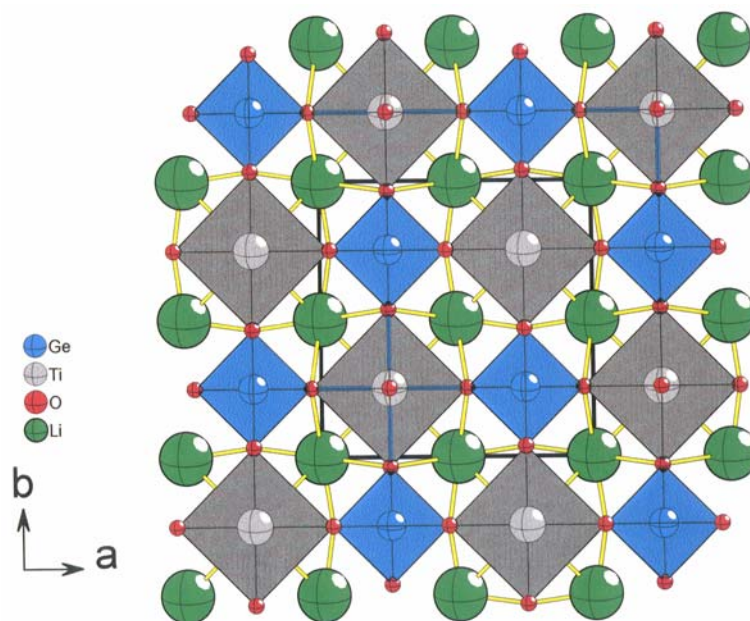
Tab. 6-4 Parametry anizotropowych współczynników temperatury w kryształach Li₂TiGeO₅. Anizotropowy współczynnik temperaturowy jest postaci:

$$T = -2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)$$

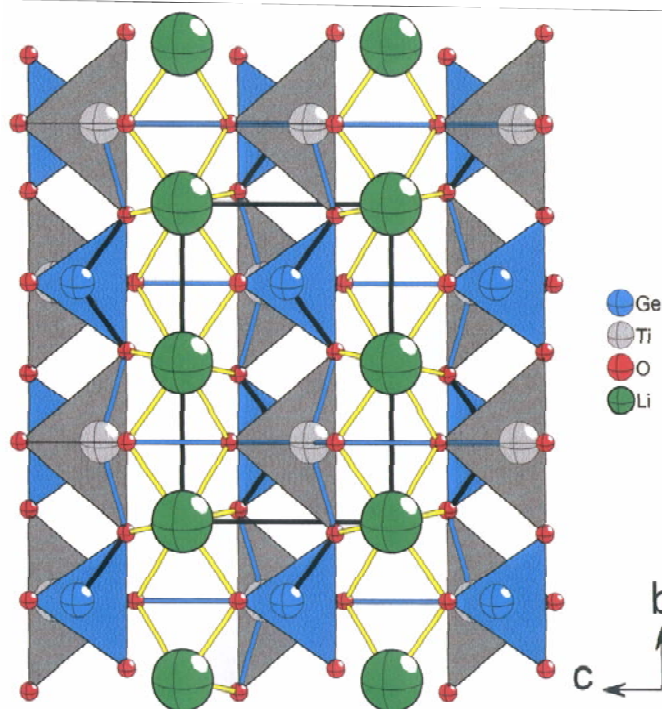
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	U _{eq}
Ge(1)	0.006(1)	0.006(1)	0.010(1)	0	0	0	0.007(1)
Ti(1)	0.007(1)	0.007(1)	0.009(1)	0	0	0	0.008(1)
O(1)	0.010(1)	0.007(1)	0.012(1)	-0.002(1)	0	0	0.010(1)
O(2)	0.022(1)	0.0022(1)	0.008(1)	0	0	0	0.018(1)
Li(1)	0.022(2)	0.022(2)	0.023(3)	0.014(2)	-0.014(2)	-0.009(2)	0.022(1)

6.1.2. Struktura $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w fazie niskotemperaturowej

Pomiary dyfrakcyjne wykonano w temperaturze 180K. Na Rys. 6-7 i Rys. 6-8 przedstawiono rzuty sieci krystalicznej w płaszczyznach ab i ac .



Rys. 6-7 Struktura krystaliczna (płaszczyzna ab) kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w fazie niskotemperaturowej ($T = 180 \text{ K}$).



Rys. 6-8 Struktura krystaliczna (płaszczyzna cb) kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w fazie niskotemperaturowej ($T = 180 \text{ K}$).

Struktura kryształu w tej fazie jest również strukturą warstwową. Warstwy anionów $[\text{TiGeO}_5]^{2-}$ oddzielone są warstwami kationów litu - Li^+ .

W Tab. 6-5 zamieszczono podstawowe dane dotyczące udokładnienia struktury badanego kryształu.

Tab. 6-5 Dane krystalograficzne fazy niskotemperaturowej $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

Temperatura	180 (2) K
Waga wzorcowa	214.37
Długość fali	0.71073 Å
Układ krystalograficzny	ORTOROMBOWY
Grupa przestrzenna	Pmmn
Wymiary komórki elementarnej	a = 6.6270(10) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 6.6290(10) Å $\beta = 90^\circ$ c = 4.4270(10) Å $\gamma = 90^\circ$
Objętość komórki elementarnej	194.48(6) Å ³
Z	2
Gęstość	3.661 Mg/m ³
Współczynnik absorpcji	9.674 mm ⁻¹
F(000)	200
Wymiary kryształu	0.15 x 0.18 x 0.21 mm
Zakres kąta θ	4.35° do 46.10°
Zakresy indeksów	-13 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 6, -6 ≤ l ≤ 8
Współczynnik dopasowania	1.680
R ₁ /wR ₂ [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0608, wR ₂ = 0.1323
R ₁ /wR ₂ (wszystkie dane)	R ₁ = 0.0671, wR ₂ = 0.1351
Współczynnik ekstynkcji	0.000(5)

Poniżej temperatury 235,5 K kryształ należy do układu ortorombowego o symetrii Pmmn. Symbol klasy mnm wskazuje, że osie krystalograficzne są dwukrotnymi osiami symetrii i do nich są prostopadłe płaszczyzny symetrii, a więc normalne do płaszczyzn symetrii są zgodne z osiami X, Y, Z. Dokładność określenia struktury uległa pogorszeniu (współczynnika dopasowania w tej fazie wynosi 1.680).

W wyniku przejścia fazowego odległości międzyatomowe ulegają zmianie. W zniekształconej piramidzie tetragonalnej TiO_5 można wyróżnić trzy rodzaje wiązań o różnych długościach. Dwa atomy tlenu są położone w równych odległościach od tytanu ($\text{Ti} - \text{O}(1) = 1.976(3) \text{ \AA}$), kolejne dwa ($\text{Ti} - \text{O}(2) = 1.974(3) \text{ \AA}$), piąty tlenu atom jest

położony w wierzchołku piramidy a jego odległość od atomu tytanu jest najmniejsza (Ti – O(3) = 1.715(3) Å). Tetraedryczna koordynacja jonu germanu ulega zniekształceniu. W wyniku obniżenia symetrii jon germanu koordynowany jest przez dwa symetrycznie niezależne jony tlenu O₁ i O₃. Odległości jonu germanu od atomów tlenu znajdujących się w narożach czworościanu są jednakowe i wynoszą 1.749(3) Å. Atom germanu uległ przesunięciu w kierunku osi Z.

W Tab. 6-6 zestawiono długości wiązań oraz kąty pomiędzy wybranymi atomami.

Tab. 6-6 Odległości międzyatomowe (Å) i kąty (°) w Li₂TiGeO₅ (T = 180K)

<i>Wiązanie atomowe</i>	<i>Długość (Å)</i>	<i>Oznaczenie kąta</i>	<i>Wymiar kąta</i>
TiO₅			
Ti – O(1)	1.976(3) (2x)		
Ti – O(3)	1.715(3)		
Ti – O(2)	1.974(3) (2x)		
GeO₄			
Ge – O(1)	1.749(3) (2x)	O(1) – Ge – O(1)	107.92(19)
Ge – O(3)	1.749(3) (2x)	O(1) – Ge – O(3)	110.25(7) (4x)
		O(3) – Ge – O(3)	107.94(19)
LiO₆			
Li – O(1)	2.0502(17) (3x)		
Li – O(2)	2.542(2) (6x)		
Li – O(3)	2.0522(18) (4x)		
Metal – metal			
Li – Ge	3.2226(5) (8x)		
Li – Ti	2.9107(6) (4x)		

Współrzędne atomów oraz anizotropowe współczynniki temperaturowe w kryształie Li₂TiGeO₅ zamieszczono odpowiednio w Tab. 6-7 oraz Tab. 6-8

Tab. 6-7 Współrzędne atomów Li₂TiGeO₅ w temperaturze 180 K.

Atom	x	y	z	Oznaczenie Wyckoffa	Symetria węzła
Ge(1)	0.25	0.75	0.4997(1)	2b	mm2
Ti(2)	0.75	0.75	0.6100(2)	2a	mm2
O(1)	0.25	0.5366(4)	0.2672(7)	4c	m . .
O(2)	0.75	0.75	0.2226(12)	2a	mm2
O(3)	0.4634(4)	0.75	0.7321(7)	4f	. m .
Li(1)	0	0.5	0	4c	-1

Tab. 6-8 Anizotropowe współczynniki temperaturowe w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

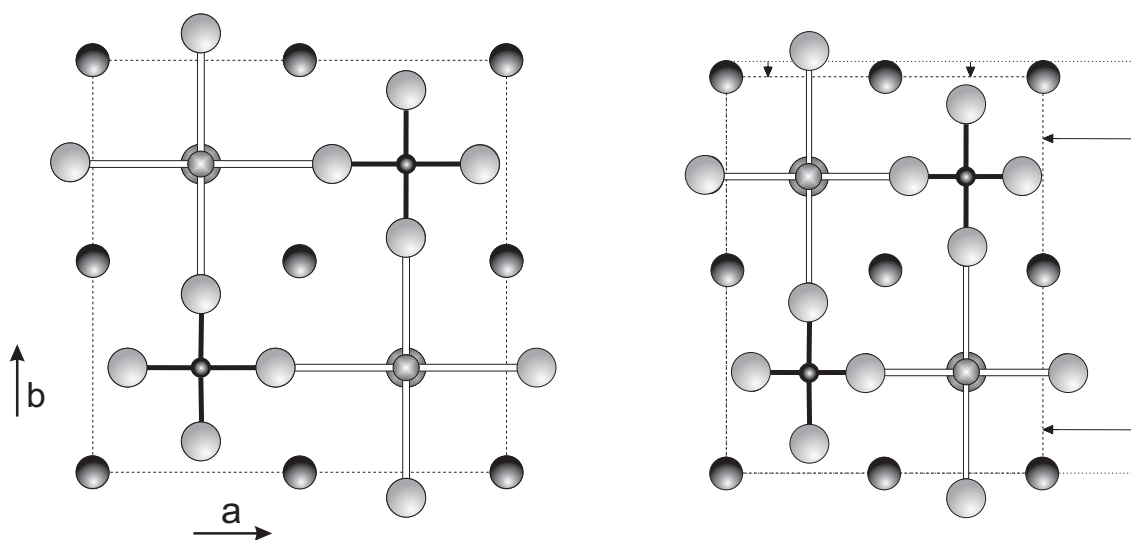
Współczynnik przesunięcia anizotropowego jest postaci:

$$T = -2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Ge(1)	0.003(1)	0.004(1)	0.007(1)	0	0	0	0.005(1)
Ti(2)	0.005(1)	0.006(1)	0.006(1)	0	0	0	0.006(1)
O(1)	0.008(1)	0.005(1)	0.009(1)	-0.002(1)	0	0	0.007(1)
O(2)	0.028(3)	0.0023(2)	0.008(2)	0	0	0	0.020(1)
O(3)	0.003(1)	0.009(1)	0.010(1)	0	-0.002(1)	0	0.007(1)
Li(1)	0.022(5)	0.026(5)	0.018(4)	0.011(4)	-0.013(3)	-0.013(4)	0.022(2)

6.1.3. Temperaturowa zależność parametrów sieciowych w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$

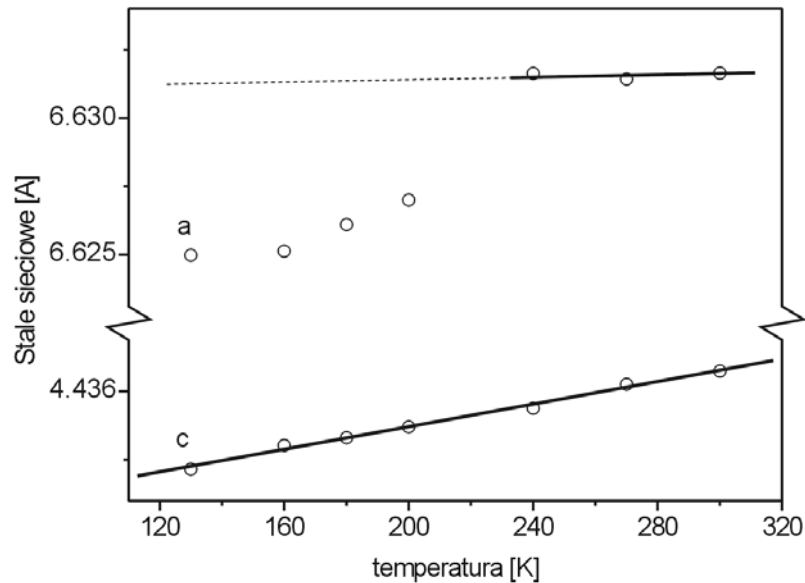
Kryształ $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w fazie paraelastycznej należy do układu tetragonalnego o symetrii P4/nmm. W wyniku ferroelastycznego przejścia fazowego kryształ przechodzi do układu ortorombowego o symetrii Pmmn (Rys. 6-9), wynikiem czego jest pojawienie się deformacji spontanicznej. Następuje wtedy charakterystyczna zmiana stałych sieciowych z $a = b$ dla $T > T_c$ do $b > a$ dla $T < T_c$. Parametr c nie ulega zmianie.



Rys. 6-9 Zmiany zachodzące w strukturze w wyniku ferroelastycznego przejścia fazowego w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$. (a) komórka elementarna w fazie tetragonalnej, (b) komórka elementarna w fazie ortorombowej.

Na podstawie pomiarów strukturalnych określono temperaturową zależność parametrów sieciowych dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ [70]. Dokładność wyznaczenia parametrów sieci w fazie paraelastycznej wynosi 1.181. Określenie parametrów sieciowych

w fazie ferroelastycznej okazało się trudne ze względu na zbliżenie krysztalu oraz fakt, że deformacja tego krysztalu jest niewielka, porównywalna do niedokładności pomiarów (współczynnik dopasowania wynosi 1.680). Ze względu na dokładność pomiaru możliwe było na wyznaczenie zależności temperaturowej tylko dwóch parametrów sieciowych a i c (Rys. 6-10).



Rys. 6-10 Temperaturowa zależność parametrów sieciowych a i c w krysztale $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

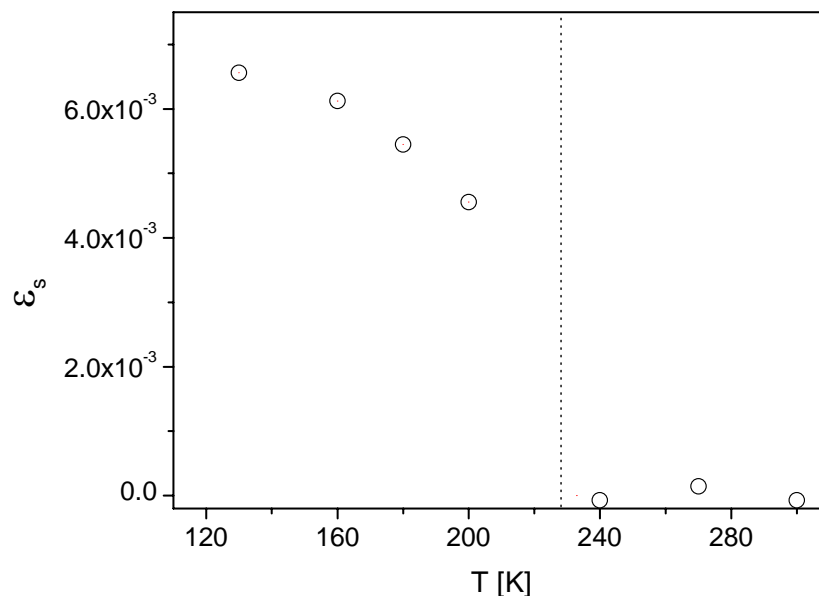
6.1.4. Deformacja spontaniczna

W celu określenia deformacji spontanicznej krysztalu ekstrapolowano liniowo zależność parametrów sieciowych z fazy wysokotemperaturowej do obszaru fazy niskotemperaturowej. Ekstrapolacja ta odpowiada tej części rozszerzalności termicznej która nie jest związana ze strukturalnym przejściem fazowym i nie ma wpływu na zmiany deformacji spontanicznej. Wartości liczbowe deformacji spontanicznej opisuje się za pomocą tensora deformacji, który określany jest poprzez porównanie w tej samej temperaturze wymiarów komórki elementarnej fazy niskosymetrycznej z wymiarami fazy wysokosymetrycznej, które są ekstrapolowane do tej samej temperatury. Dla krysztalu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ jedynymi niezerowymi składnikami tensora deformacji są $\epsilon_{11} = -\epsilon_{22}$, które opisują skrócenie w kierunku osi a oraz równoważne wydłużenie w kierunku osi b . Ponieważ objętość krysztalu zmienia się w przybliżeniu liniowo, stąd wniosek że

deformacje w kierunku a oraz b są sobie równe. Wartości liczbowe deformacji spontanicznej otrzymuje się następująco:

$$\varepsilon_{11} = -\varepsilon_{22} = \frac{a_{T < T_c} - a_{T > T_c}}{a_{T > T_c}} \quad (78)$$

gdzie parametry sieciowe dla $T > T_c$ są wartościami ekstrapolowanymi [71, 72]. Wyznaczona w ten sposób temperaturowa zależność deformacji spontanicznej została przedstawiona na Rys. 6-11. Widoczne jest pojawienie się deformacji spontanicznej w fazie ferroelastycznej, która zanika w fazie paraeelastycznej.



Rys. 6-11 Temperaturowa zależność deformacji spontanicznej określonej na podstawie pomiarów parametrów sieciowych dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

Teoretyczny opis deformacji spontanicznej jest znacznie bardziej skomplikowany od opisu magnetyzacji spontanicznej czy polaryzacji spontanicznej, ponieważ deformacja spontaniczna jest tensorem drugiego rzędu. Trudności mogą polegać na tym, że niektóre składowe tensora deformacji są różne od zera i zmieniają się wraz ze zmianą temperatury w fazie prototypowej.

Deformacja spontaniczna powinna spełniać następujące warunki:

- nie zależeć od wyboru układu współrzędnych – tzn. powinna być taka sama we wszystkich układach współrzędnych w wybranym stanie orientacyjnym fazy ferroelastycznej,
- wynosić zero w całym obszarze temperatur w fazie prototypowej.

Stany orientacyjne przyjęto oznaczać literą S . Znając jeden stan orientacyjny można wyznaczyć pozostałe stany stosując odpowiednie działania na grupie obrotów (zwierających inwersję). Takie działanie nazywa się operacją F stanu np. S do S' . W szczególności kiedy S i S' są takie same, wtedy operacja F z S do S' jest elementem symetrii punktowej kryształu w stanie S .

Niech f będzie operacją F z jednego stanu orientacyjnego S do innego stanu orientacyjnego S' kryształu ferroelastycznego. Jeżeli dowolny punkt kryształu o współrzędnych (x, y, z) zostanie przesunięty wskutek przyłożonych naprężeń poprzez f do pozycji

$$\begin{cases} x' = \alpha_{11}x + \alpha_{12}y + \alpha_{13}z \\ y' = \alpha_{21}x + \alpha_{22}y + \alpha_{23}z \\ z' = \alpha_{31}x + \alpha_{32}y + \alpha_{33}z \end{cases} \quad (79)$$

wtedy własności kryształu w stanie S określone poprzez tensor T_{ij} zmieniają się następująco

$$T'_{ij} = \sum_{r=1}^3 \sum_{s=1}^3 \alpha_{ir} \alpha_{js} T_{rs} \quad (80)$$

Otrzymany tensor określa kryształ w stanie S' .

Istnieje kilka możliwości zdefiniowania deformacji spontanicznej. Jednakże warunki sformułowane powyżej prowadzą do zdefiniowania deformacji w sposób następujący:

$$\varepsilon_s^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij}^2 \quad (81)$$

gdzie x_{ij} są elementami tensora deformacji. Ta definicja spełnia warunek niezależności deformacji od wyboru układu współrzędnych fazy ferroelastycznej, nie odnosi się jednak do warunku zerowania się deformacji w fazie prototypowej.

Przyjmuje się, że S_1, S_2, \dots, S_q oznaczają wszystkie stany orientacyjne występujące w kryształe ferroelastycznym. Deformacje spontaniczną w dowolnym stanie S_k oznacza się $\varepsilon(S_k)$. Uwzględniając powyższe oznaczenia tensor deformacji spontanicznej $\varepsilon_s(S_k)$ k -tego stanu orientacyjnego wyraża się równaniem:

$$\varepsilon_s(S_i) = \varepsilon(S_i) - \frac{1}{q} \sum_{k=1}^q \varepsilon(S_k) \quad (i = 1, 2, \dots, q) \quad (82)$$

Tak zdefiniowany tensor jest niezerowy i różny dla poszczególnych stanów orientacyjnych fazy ferroelastycznej. Natomiast w fazie prototypowej $\varepsilon(S_1) = \varepsilon(S_2) = \dots = \varepsilon(S_q)$ a tensory

deformacji spontanicznej $\varepsilon_s(S_k)$ wynoszą zero w całym zakresie temperatur tej fazy. Jeżeli dodatkowo przyjmie się oznaczenie dowolnego elementu (i,j) deformacji $\varepsilon_s(S_k)$ przez ε_{sij} wtedy deformacja spontaniczna przyjmie postać:

$$\varepsilon_s^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{sij}^2 \quad (83)$$

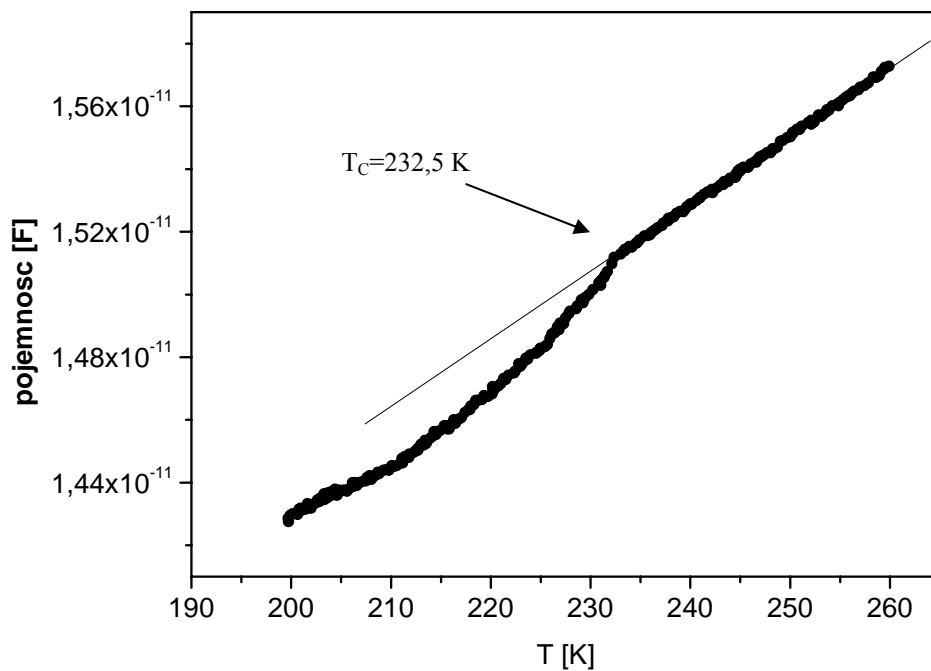
Powyższa definicja jest ogólnie przyjętą definicją deformacji spontanicznej spełniającą wszystkie wymienione powyżej warunki [73, 74].

Na podstawie powyższych rozważań dochodzi się do następujących stwierdzeń. Jeżeli wartości deformacji spontanicznej wszystkich stanów orientacyjnych ε_{sij} są sobie równe, oznacza to, że deformacja wynosi zero (brak deformacji). Podobnie jeżeli ε_{sij} mają wartości niezerowe oznacza to, że deformacja spontaniczna jest różna dla wszystkich możliwych stanów orientacyjnych.

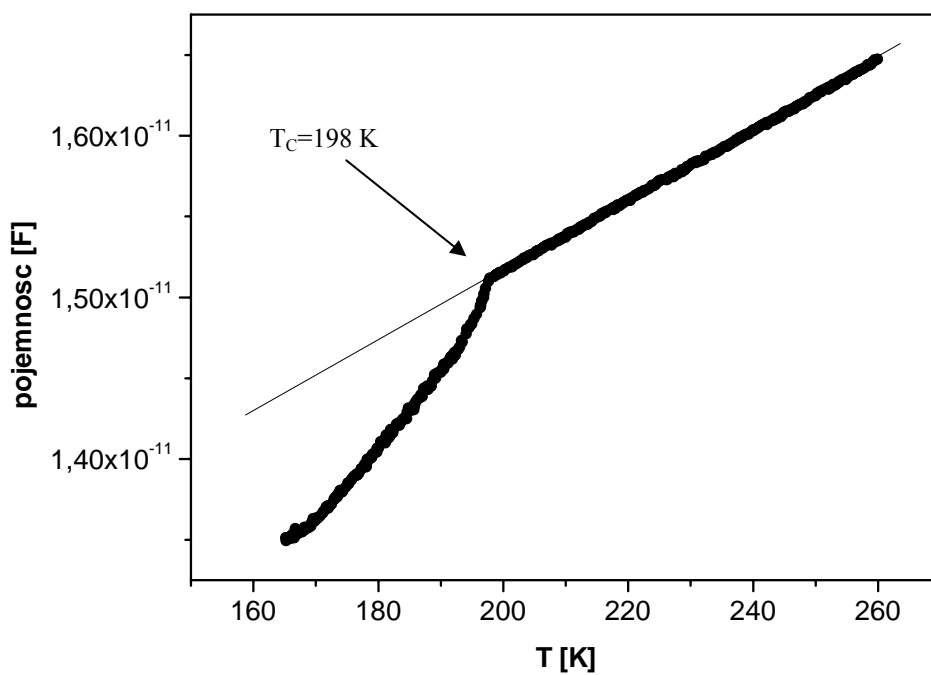
6.2. Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na przejście fazowe w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$

W celu wyznaczenia zależności temperatury przemiany fazowej od ciśnienia hydrostatycznego kryształów $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ wykonano szereg pomiarów zależności pojemności elektrycznej próbki wyciętej prostopadle do osi Z od temperatury przy ustalonym zewnętrznym ciśnieniu hydrostatycznym (izobary). Ponieważ zmiany pojemności elektrycznej próbki były bardzo małe oraz nieznanym był wpływ ciśnienia hydrostatycznego na pojemność doprowadzeń, trudno było dokonać pomiaru pojemności samej próbki. Mierzone wartości pojemności elektrycznej były sumą pojemności próbki oraz pojemności doprowadzeń. Mimo to anomalne zmiany pojemności próbki związane z przejściem fazowym są wyraźnie widoczne. Na Rys. 6-12 i Rys. 6-13 przedstawiono przykładowe zależności pojemności elektrycznej od temperatury przy ustalonych ciśnieniach dla pojemności doprowadzeń niewiele mniejszej od pojemności próbki. Porównując dla przykładu wyniki uzyskane przy ciśnieniu 10 MPa dla którego temperatura przejścia fazowego wynosi 232,5K z wynikami przy ciśnieniu 150 MPa. – 198K dochodzimy do wniosku, że ciśnienie hydrostatyczne ma znaczący wpływ na temperaturę przemiany fazowej w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$. Na podstawie wyznaczonych zależności pojemności elektrycznej układu od temperatury przy ustalonych wartościach ciśnienia wyznaczono temperaturę przejścia fazowego dla różnych ciśnień z zakresu 0.1 – 250 MPa.

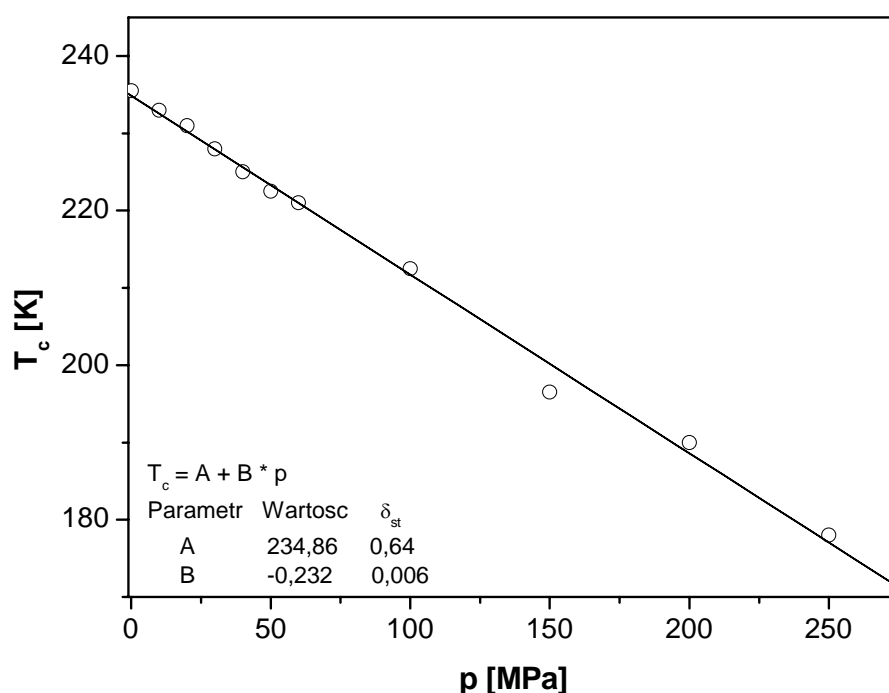
Korzystając z otrzymanych wyników sporządzono wykres zależności temperatury przemiany fazowej od ciśnienia hydrostatycznego dla kryształów $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ (Rys. 6-14). Z otrzymanego diagramu fazowego wynika, że przejście fazowe przy ciśnieniu atmosferycznym ($p=0.1\text{MPa}$) zachodzi w temperaturze 234,86 K. Zwiększając ciśnienie o 10 MPa następuje obniżenie temperatury przejścia fazowego o około 2,3 K.



Rys. 6-12 Zależność pojemności elektrycznej kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ od temperatury przy ustalonym ciśnieniu $p = 10$ MPa.



Rys. 6-13 Zależność pojemności elektrycznej kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ od temperatury przy ustalonym ciśnieniu $p = 150$ MPa.



Rys. 6-14 Zależność temperatury przemiany fazowej w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ od ciśnienia.

Zależność temperatury przejść fazowych drugiego rodzaju od ciśnienia hydrostatycznego opisana jest równaniem Ehrenfesta [75] :

$$\frac{dp}{dT_0} = \frac{\Delta c_p}{T_p \cdot V_m \cdot \Delta \alpha} \quad (84)$$

gdzie p – ciśnienie hydrostatyczne, T_p – temperatura przejścia fazowego, Δc_p – skok ciepła właściwego w temperaturze przejścia, V_m – objętość molowa, $\Delta \alpha$ – skok współczynnika rozszerzalności objętościowej w temperaturze przemiany fazowej.

Skok współczynnika rozszerzalności objętościowej wyznaczono na podstawie danych uzyskanych z pomiarów dylatometrycznych i wyznaczono jako średnią arytmetyczną ze wzoru:

$$\Delta \alpha = \frac{2\Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_3}{3} = -1,4 \cdot 10^{-4} \quad (85)$$

gdzie $\Delta \alpha_1$, $\Delta \alpha_3$ są to skoki współczynników rozszerzalności objętościowej w kierunkach a i c . Człon $2\Delta \alpha_1$ wynika z faktu, że w fazie paraelastycznej, kryształ należy do układu tetragonalnego.

Wartość skoku ciepła właściwego podczas przemiany fazowej oszacowano na podstawie danych kalorymetrycznych [32]

$$\Delta c_p = 20 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \quad (86)$$

Objętość molową obliczono ze wzoru:

$$V_m = a^2 c N_A = (1284,28 \cdot 10^{-7})/2 \text{ m}^3 = 0,642 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (87)$$

gdzie a i c to wymiary komórki elementarnej uzyskane na podstawie badań strukturalnych, N_A – stała Avogadro ($6.02214199(47) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Podstawiając powyższe wartości do równania Ehrenfesta otrzymujemy:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{T \cdot V_m \cdot \alpha} = -\frac{20}{235,5 \cdot 0,642 \cdot 10^{-4} \cdot 1,4 \cdot 10^{-4}} = -2362196 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} \quad (88)$$

$$\frac{dT}{dp} \approx -0,10 \frac{\text{K}}{\text{MPa}} \quad (89)$$

Jak widać przy zmianie ciśnienia o 10 MPa temperatura przejścia fazowego powinna obniżyć się o około 1K. Z przytoczonych rozważań wynika, że w granicach niepewności pomiarów wartość dT/dp uzyskana na podstawie równania Ehrenfesta oraz wyznaczona z bezpośrednich pomiarów są ze sobą zgodne.

Kryształy $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ są bardzo wrażliwe na działanie zewnętrznych naprężeń mechanicznych, co potwierdza fakt silnego wpływu ciśnienia hydrostatycznego na temperaturę przemiany fazowej. Dla porównania wielkości wpływu ciśnienia hydrostatycznego na temperaturę przemiany fazowej często wprowadza się zredukowany parametr $\zeta = T_0^{-1} \cdot dT_0/dp$ [76], który dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ wynosi $-0,98 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$.

W **Tab. 6-9** zestawiono informacje o klasie symetrii w fazie ferroelastycznej, temperaturze przemiany fazowej T_0 , pochodnej temperatury przemiany fazowej po ciśnieniu dT_0/dp oraz jej wartości zredukowanej ζ , jak również rząd zachodzącej przemiany fazowej dla różnych kryształów ferroelastycznych.

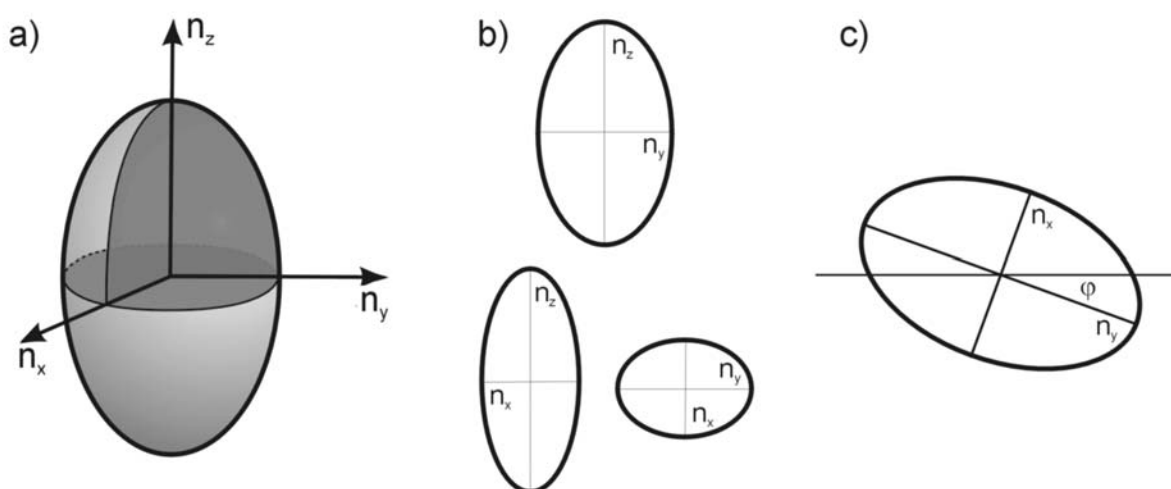
Tab. 6-9 Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na temperaturę przemiany fazowej dla wybranych kryształów ferroelastycznych.

Grupa	Symetria	T_0 [K]	dT_0/dp [K/GPa]	$\zeta = T_0^{-1} \cdot dT_0/dp$ [GPa ⁻¹]	Rząd przejścia
Kryształy o warstwowej strukturze perowskitu					
Li₂TiGeO₅	Pmmn	235	-230	-0.98	II
La ₂ CuO ₄ [77]		430	-65	-0.15	I
(CH ₃ NH ₃) ₂ FeCl ₄ [78]		270	-22	-0.08	I
Rb ₃ Cd ₂ Cl ₇ [79]	Bbmm	214	57	0.27	II
Kryształy o strukturze perowskitu					
CsPbBr ₃ [80]	t	403	113	0.28	I
KCaCl ₃ [81]	t	908	196	0.22	I
CsSrCl ₃ [82]	P4/mbm	390	101	0.26	I
KMnF ₃ [83]	I4/mcm	187	39	0.21	I
RbCaF ₃ [84]	I4/mcm	193	36	0.19	I
Związki typu ReO ₃					
CoZrF ₆ [85]	$R\bar{3}$	270	340	1.25	I

W większości kryształów ferroelastycznych zwiększenie zewnętrznego ciśnienia powoduje wzrost temperatury przemiany fazowej a zredukowany parametr ζ zmienia się w bardzo wąskim przedziale wartości. Wyjątek stanowi związek typu ReO₃. Porównując wartości zestawionych parametrów dla kryształu Li₂TiGeO₅ z pozostałymi związkami można dojść do wniosku, że kryształ ten należy do nielicznej grupy kryształów w których obserwuje się ujemny współczynnik dT_0/dp . Warto podkreślić, że wartość współczynnika ζ kryształów Li₂TiGeO₅ jest największa dla grupy o strukturze perowskitu znanych autorowi.

6.3. Dwójłomność spontaniczna

Większość kryształów ferroicznych jest optycznie anizotropowa, oznacza to, że własności optyczne np. prędkość rozchodzenia się światła w ośrodku, zależą od kierunku propagacji fali świetlnej. Wyjątek stanowią kryształy należące do układu regularnego, będące ośrodkami izotropowymi. Zmianę współczynników załamania opisują się powierzchnią nazywaną indyktrycą, która ma ogólną postać elipsoidy, stąd też inna nazwa elipsoida współczynników załamania (Rys. 6-15 (a)).



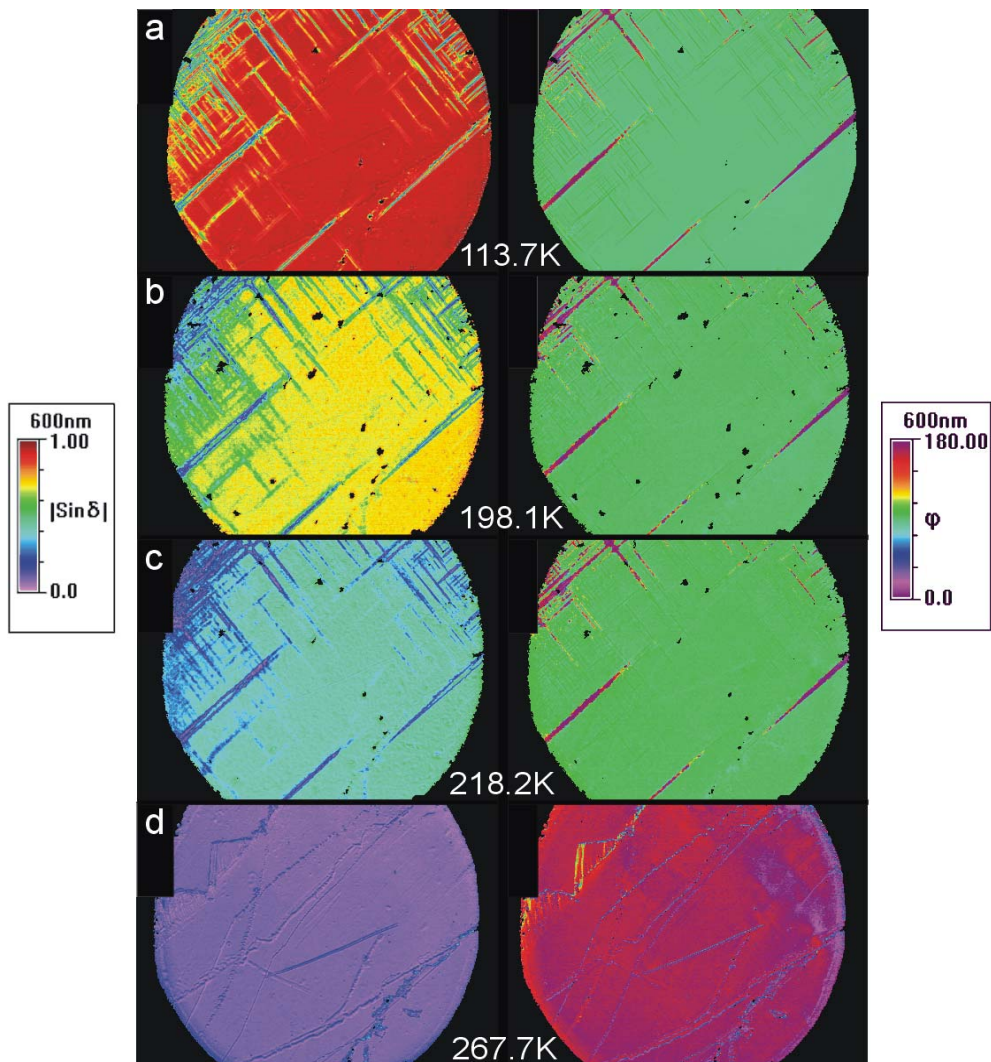
Rys. 6-15 Elipsoida współczynników załamania. (a) Ogólna postać elipsoidy z trzema głównymi osiami, przedstawiającymi współczynniki załamania n_x , n_y , n_z . (b) Główne przekroje poprzeczne elipsoidy. (c) Definicja azymutu światła spolaryzowanego.

Dla wszystkich kierunków padania promienia świetlnego, przekrojem poprzecznym elipsoidy jest elipsa (z wyjątkiem kierunków osi optycznych), a dwójłomność wyznacza się jako różnicę współczynników załamania reprezentowanych przez osie elipsoidy (Rys. 6-15 (b)). Orientację elipsoidy współczynników załamania określa się dla przekroju poprzecznego prostopadłego do kierunku propagacji światła jako kąt pomiędzy kierunkiem położenia analizatora a większą osią elipsy ((Rys. 6-15 (c))). Spolaryzowane liniowo światło przechodząc przez kryształ dwójłomny ulega rozdzieleniu na dwa wzajemnie prostopadłe promienie poruszające się z różnymi prędkościami. Przesunięcie fazowe między szybkim i wolnym promieniem światła przechodzącego przez kryształ dane jest zależnością:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n L \quad (90)$$

gdzie λ jest długością fali światła, L jest grubością próbki, $\Delta n = n_z - n_x$. ΔnL jest drogą optyczną nazywaną inaczej retardacją optyczną [86].

Pomiaru dokonywano poprzez rejestrowanie natężenie światła wychodzącego z układu. Następnie dla danej temperatury dokonywano obliczenia i sporządzano obrazy anizotropii optycznej $|\sin\delta|$ oraz orientacji elipsoidy współczynników załamania φ . Na Rys. 6-16 przedstawiono zależności $|\sin\delta|$ oraz φ dla czterech różnych temperatur.

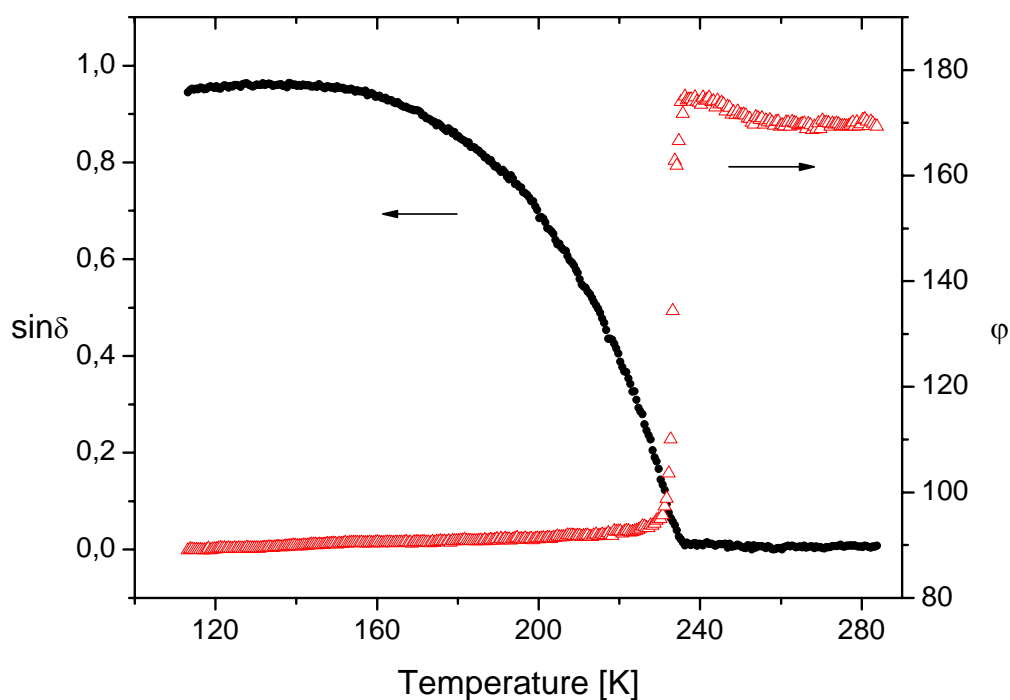


Rys. 6-16 Obrazy pokazujące zmiany anizotropii optycznej $|\sin\delta|$ oraz orientacji elipsoidy współczynników załamania φ w różnych temperaturach dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

Przejście fazowe z fazy ortorombowej do tetragonalnej jest dobrze widoczne. Poniżej temperatury T_c pojawia się deformacja spontaniczna w kierunkach $[100]$ oraz $[010]$, co prowadzi do powstania ferroelastycznej struktury domenowej (Rys. 6-16 a-c). Wartości anizotropii optycznej $|\sin\delta|$ zmieniają się znacznie co objawia się zmianami koloru na obrazie. Orientacja indyktrysy φ nie zmienia się i wynosi około 90° względem krawędzi kryształu.

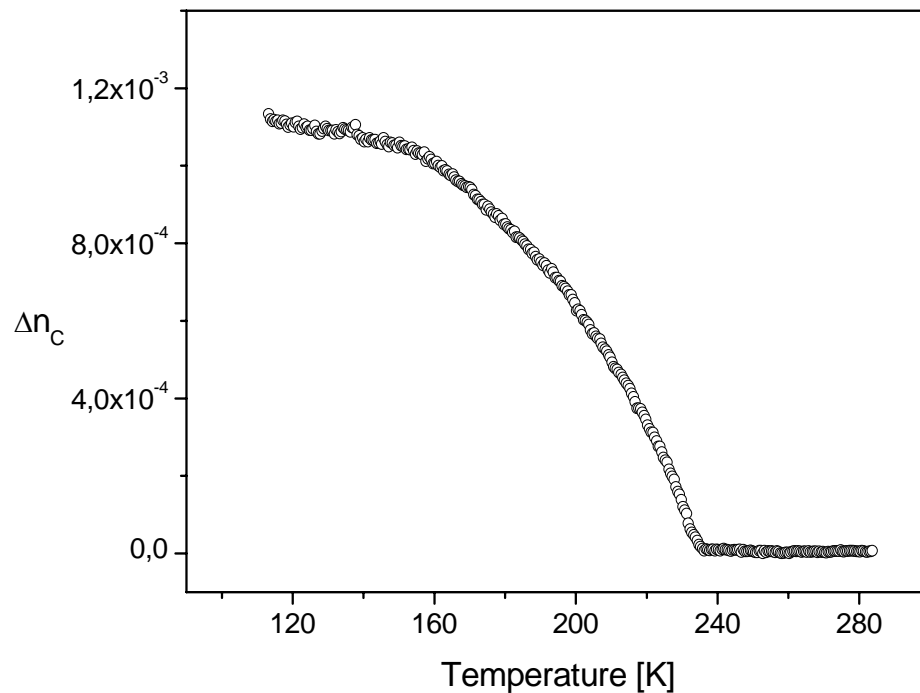
Powyżej przejścia fazowego (w fazie paraelastycznej) anizotropia $|\sin\delta|$ przyjmuje małe wartości. Orientacja φ jest stała i wynosi około 170° , jednak ze względu na to, że dwójłomność jest bliska zeru, nie ma możliwości wyznaczenia wartości orientacji stąd wniosek, że ten wynik powinno się zaniedbać.

Z otrzymanych obrazów wybrano jednorodne obszary monodomenowe w celu uniknięcia wpływu ścian domenowych na wartość dwójłomności. Dla tak wybranych obszarów uśredniono wartości $|\sin\delta|$ oraz φ i wykreślono ich zależności temperaturowe (Rys. 6-17).



Rys. 6-17 Zależności $|\sin\delta|$ i φ od temperatury dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

Znając wymiary geometryczne próbki oraz długość fali użytego światła obliczono temperaturową zależność dwójłomności (Rys. 6-18). Wartości dwójłomności uzyskane dla grzania jak i dla chłodzenia z różnych wybranych obszarów były jednakowe. Nie zaobserwowano histerezy temperaturowej, co potwierdziło że przejście fazowe jest przejściem drugiego rodzaju. W fazie paraelastycznej dwójłomność przyjmuje wartości bliskie zeru, natomiast poniżej T_c obserwuje się wzrost wartości dwójłomności. Taka dwójłomność nazywa się dwójłomnością morficzną.



Rys. 6-18 Zależność zmian dwójłomności od temperatury dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

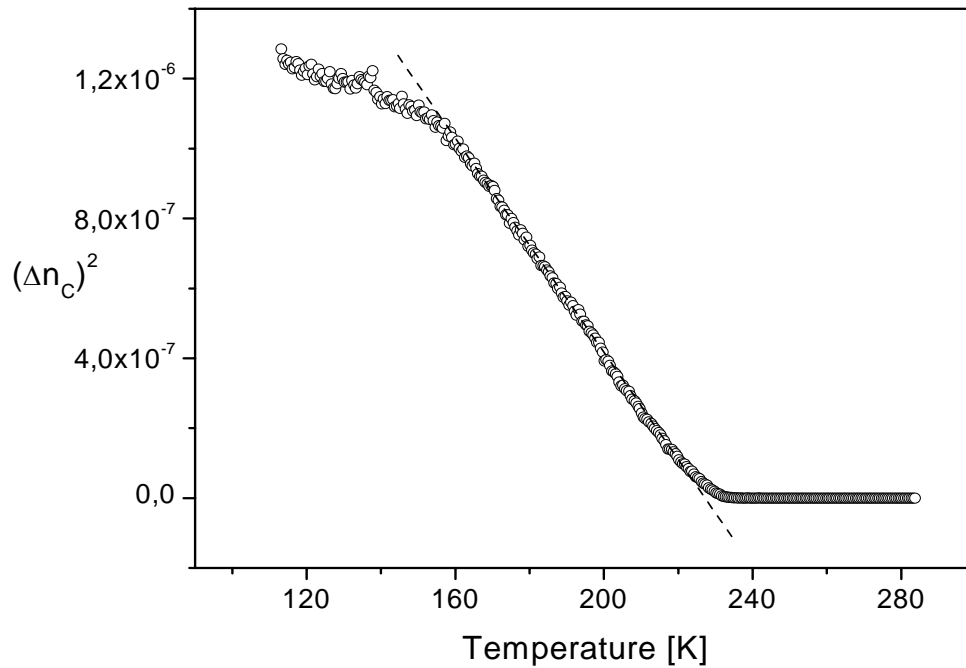
Na Rys. 6-19 przedstawiono zależność kwadratu dwójłomności $(\Delta n)^2$ w funkcji temperatury. Dla przedziału 160 – 233K $(\Delta n)^2$ jest liniową funkcją temperatury, co oznacza że w tym obszarze dwójłomność jest wprost proporcjonalna do parametru porządku η . W takim przypadku pomiary dwójłomności mogą posłużyć do określenia zależności z jaką parametr porządku zdąża do zera przy przejściu fazowym [87]:

$$\Delta n \propto \eta \propto |t|^\beta \propto \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right|^\beta \quad (91)$$

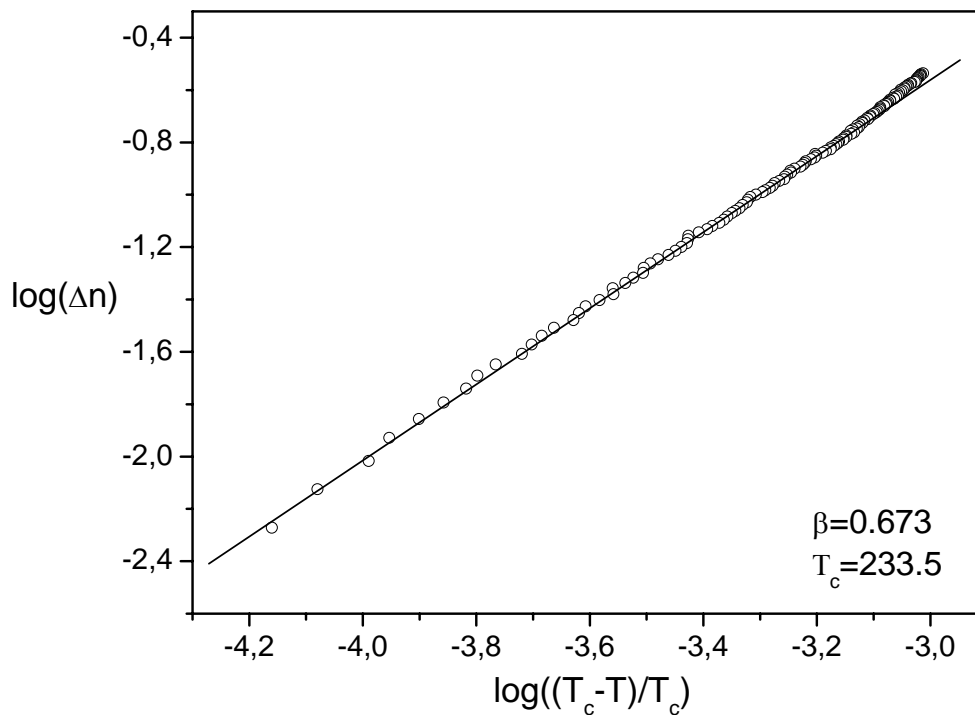
gdzie β jest wykładnikiem krytycznym. Przy wyznaczaniu indeksu krytycznego β z pomiarów dwójłomności trzeba wziąć pod uwagę wpływ efektu domenowego na wartości dwójłomności. Pomiary dwójłomności metodą „imaging” kryształu PbTiO_3 wykazały, że wartości wykładnika β uzyskane tą metodą mogą być nawet czterokrotnie większe od tych uzyskanych innymi metodami [88].

Na Rys. 6-20 przedstawiono zależność $\log(\Delta n)$ w funkcji $\log((T_c - T)/T_c)$. Na podstawie równania (91) dla wartości $T_c = 233.5\text{K}$ oraz temperatur z przedziału $160 < T < 231\text{K}$ wyznaczono wartość indeksu krytycznego $\beta = 0.673 \pm 0.004$. Wyznaczona wartość jest zbliżona do wartości wykładnika krytycznego β wyznaczonej metodą obracanego analizatora [32]. Zgodnie z teorią Landaua dla dwójłomności morficznej przy przejściu fazowym drugiego rodzaju z układu tetragonalnego do ortorombowego wykładnik β wynosi

0.5 [89]. Różnica wartości wykładnika β wyznaczonych różnymi metodami dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ może wynikać z trudności wybrania jednorodnego obszaru monodomenowego. Wartości indeksu β wyznaczone na podstawie badań dwójłomności dla kryształów ferroelastycznych z przejściem fazowym drugiego rodzaju są zbliżone do wartości teoretycznej [90,91].



Rys. 6-19 Zależność kwadratu dwójłomności $(\Delta n)^2$ od temperatury dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

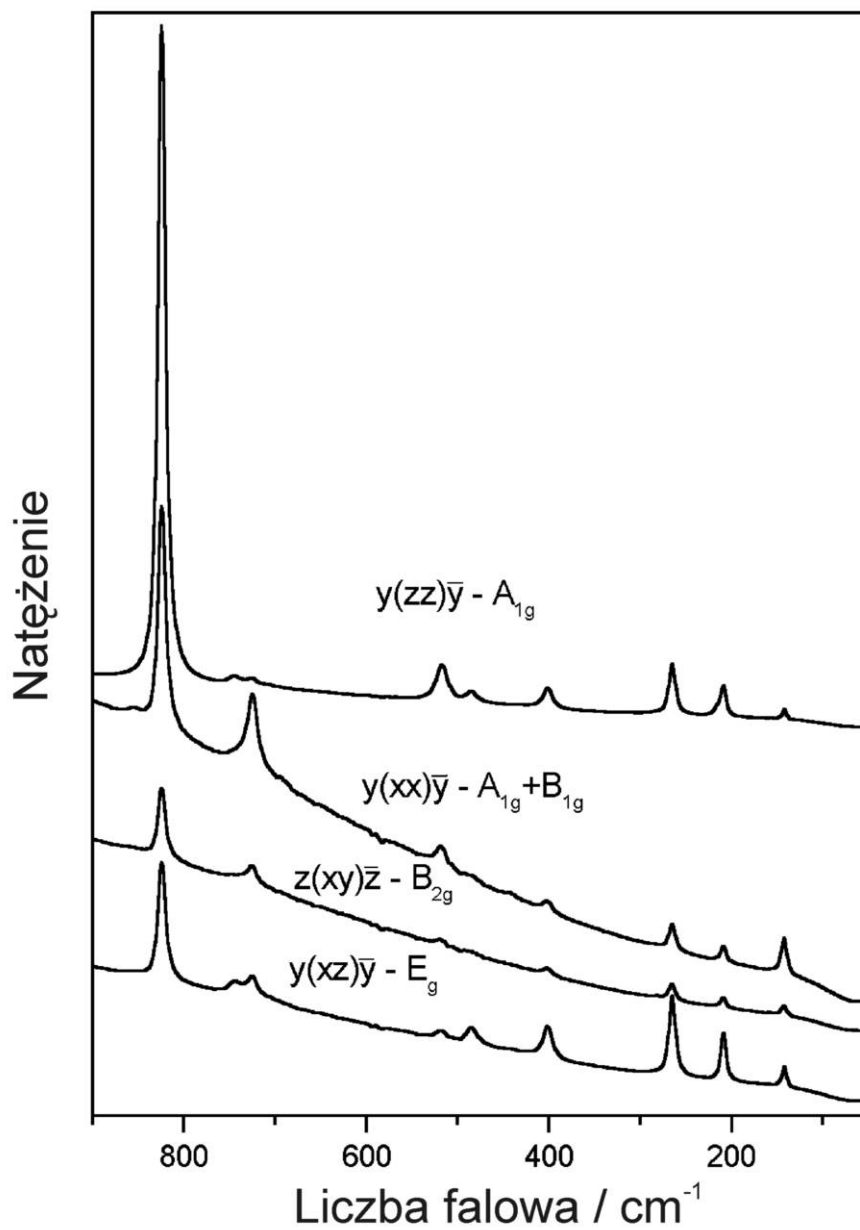


Rys. 6-20 Zależność $\log(\Delta n)$ w funkcji $\log((T_c - T)/T_c)$.

6.4. Pomiar spektroskopowy – rozpraszanie w podczerwieni oraz Ramana

W temperaturze pokojowej kryształ $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ należy do układu tetragonalnego o symetrii $P4/nmm$. Dla tej symetrii teoria grup przewiduje $A_{1g}+A_{2g}+3B_{1g}+B_{2g}+6E_g+2A_{1u}+7A_{2u}+3B_{1u}+3B_{2u}+9E_u$ drgań. Te drgania można podzielić na $3A_{1g}+A_{2g}+2B_{1g}+B_{2g}+4E_g+A_{1u}+3A_{2u}+B_{1u}+2B_{2u}+4E_u$ drgań rozciągających oraz zginających grup GeO_4 oraz TiO_5 , $A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$ translacji jonów Ti^{4+} , $B_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$ translacji jonów Ge^{4+} oraz $A_{1u}+2A_{2u}+2B_{1u}+B_{2u}+3E_u$ translacji jonów Li^+ . Trzeba pamiętać, że wśród translacji dwa drgania (A_u oraz E_u) są drganiami akustycznymi. Spośród wszystkich drgań w widmie Ramana widoczne będą drgania A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} oraz E_g natomiast w widmie podczerwieni drgania A_{2u} i E_u . Drgania A_{2g} , A_{1u} , B_{1u} oraz B_{2u} nie będą aktywne zarówno w widmie Ramana jak i podczerwieni. Z powyższej analizy wynika, że w pomiarach spektroskopii Ramana oraz podczerwieni dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ powinno obserwować się 14 drgań.

Widmo Ramana w temperaturze pokojowej dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ dla różnych polaryzacji przedstawiono na Rys. 6-21. Na rysunku tym widać, że spośród spodziewanych 14 drgań, można wyróżnić tylko 10. Mniejsza ilość obserwowanych drgań może być spowodowana tym, że część drgań może mieć bardzo małą intensywność lub część drgań nakłada się na inne mody tzn. mają bardzo zbliżone częstotliwości. Pomimo faktu, że widma Ramana nie są dobrze spolaryzowane, można dokonać porównania widm mierzonych dla różnych polaryzacji. Stwierdzono, że pasma przy 824, 725 oraz 519 cm^{-1} odpowiadają drgania o symetrii A_{1g} . Drgania E_g są najlepiej widoczne w polaryzacji $y(xx)y$ dla 743, 488, 401, 265 oraz 209 cm^{-1} . Drganie w 215 cm^{-1} jest widoczne tylko w polaryzacji $y(xx)y$ tuż obok pasma 209 cm^{-1} , stąd można mu przypisać symetrię A_{1g} . Drganie o najniższej częstotliwości 142 cm^{-1} ma największą intensywność w polaryzacji $y(xx)y$ i można mu przypisać symetrię B_{1g} .



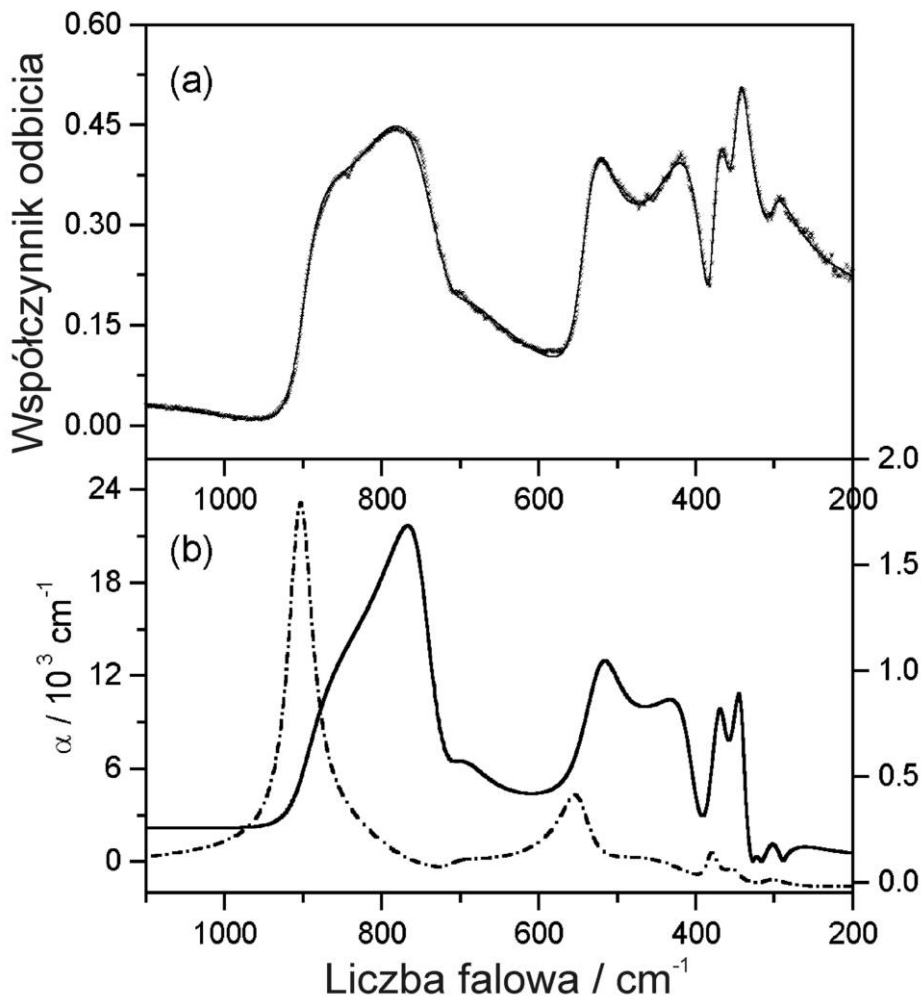
Rys. 6-21 Widma Ramana dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

Widmo podczerwieni wyznaczone dla monokryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ przedstawiono na Rys. 6-22. Widmo odbiciowe podczerwieni rejestrowane było dla polaryzacji równoległej do osi x . Dla takiej polaryzacji widoczne powinny być tylko drgania E_g . Aby uzyskać informacje na temat liczb falowych dla fononów podłużnych i poprzecznych, widmo podczerwieni przybliżono funkcją przy użyciu modelu cztero składnikowego [92]. Zgodnie z tym

modelem, zespolona przenikalność dielektryczna jest wyrażona poprzez drgania aktywne w widmie podczerwieni:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_j \frac{\omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jLO}}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jTO}} \quad (92)$$

gdzie ω_{jTO} i ω_{jLO} oznaczają odpowiednio rezonansowe liczby falowe j-tych poprzecznych oraz podłużnych drgań, a γ_{jTO} i γ_{jLO} są odpowiadającymi im współczynnikami zmięknienia. ε_{∞} jest przenikalnością dielektryczną.



Rys. 6-22

(a) Zależność współczynnika odbicia dla widma w podczerwieni dla polaryzacji $E \parallel x$. Linia ciągła stanowi najlepsze dopasowanie przy użyciu czteroskładnikowego modelu.
 (b) Zależność współczynnika absorpcji od liczby falowej (linia ciągła) oraz część urojona odwrotności przenikalności dielektrycznej (linia przerywana).

Dla normalnych częstości, odbicie podczerwieni R oraz przenikalność dielektryczna powiązane są ze sobą następującą zależnością:

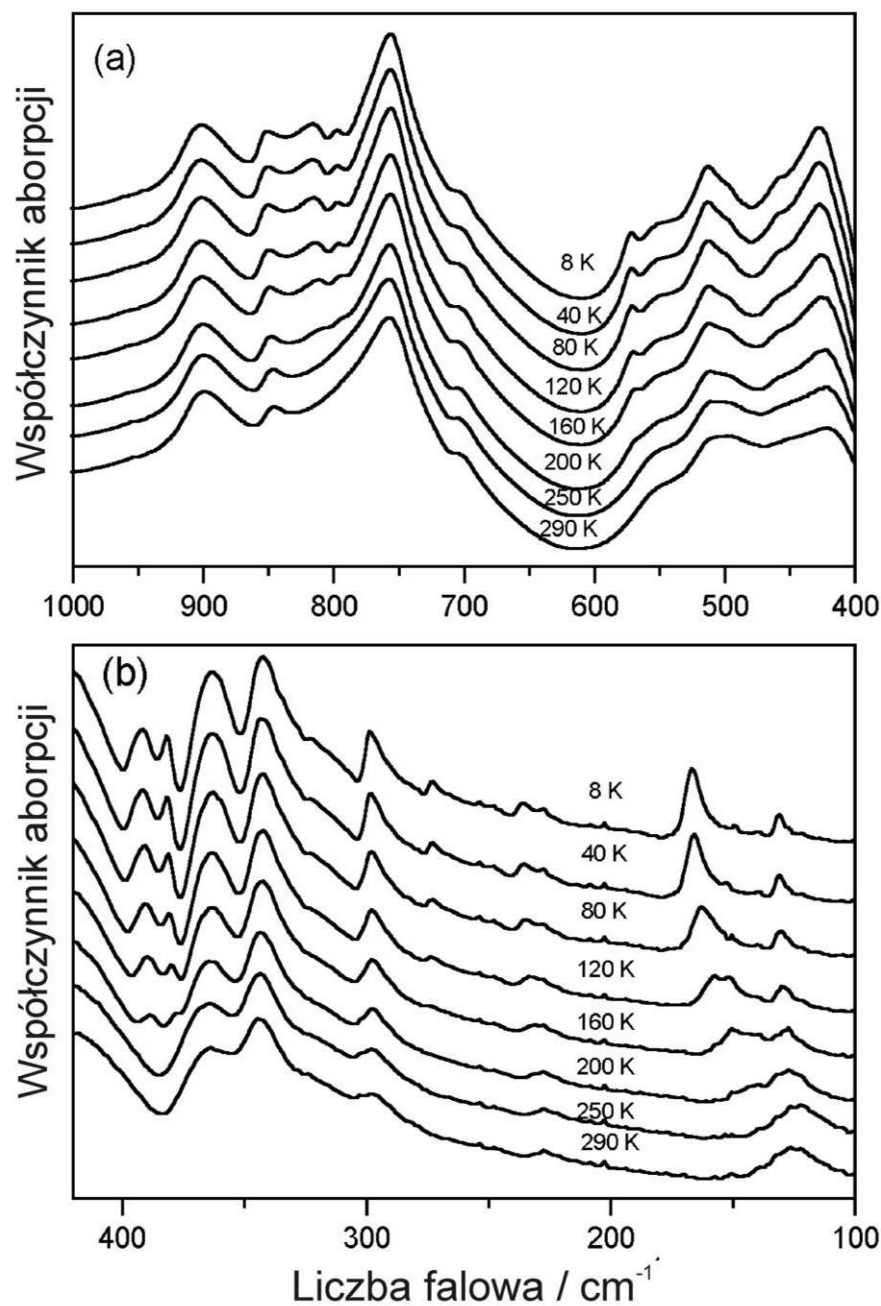
$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 \quad (93)$$

Wyniki dopasowania danych eksperymentalnych powyższym modelem zostały przedstawione w Tab. 6-10. W tabeli zestawiono również siły oscylacji $\Delta\varepsilon_{\text{TO}}$.

Tab. 6-10 Parametry dyspersyjne najlepszego dopasowania do danych eksperymentalnych odbiciowych widm podczerwieni dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ dla polaryzacji $E \parallel x$.

$\omega_{\text{TO}} (\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{\text{TO}} (\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{LO}} (\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{\text{LO}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\varepsilon_{\text{TO}}$
299.0	32.3	306.3	31.4	0.553
339.3	15.2	353.0	22.5	0.861
366.0	20.8	381.2	16.8	0.408
405.4	40.4	445.1	194.8	0.535
517.1	52.3	548.4	45.1	0.319
709.7	70.4	709.8	49.3	0.001
746.6	55.7	832.8	196.9	0.648
$\varepsilon_{\infty} = 2.81$				

W widmie odbiciowym obserwuje się 7 drgań E_u w obszarze 1000-200 cm^{-1} . Widma w podczerwieni przedstawione są na Rys. 6-23. Na widmie widocznych jest kilka innych pasm: 899, 847, 553, 491, 452 oraz 322 cm^{-1} , którym można przypisać symetrię A_{2u} . Dodatkowo w tym widmie obserwuje się dwa pasma w 227 oraz 125 cm^{-1} . Natężenie drgania 227 cm^{-1} jest bardzo słabe i zakłócanie jest przez drganie w 240 cm^{-1} , stąd trudno jest jednoznacznie powiedzieć czy to drganie pojawia się w widmie odbiciowym czy nie. Z drugiej jednak strony ze względów aparaturowych nie ma możliwości dokonania poprawnych pomiarów widma odbiciowego poniżej 200 cm^{-1} . Z powyższych przyczyn nie oznaczono symetrii tych dwóch drgań.



Rys. 6-23 Widma podczerwieni dla różnych temperatur (a) obszar średniej-podczerwieni i (b) obszar dalekiej-podczerwieni.

6.4.1. Obliczenia dynamiki sieci oraz oznaczenie drgań

W celu przyporządkowania maksimów w widmie Ramana do odpowiednich drgań atomów, wykonano obliczenia dynamiki sieci. Ponieważ kryształ $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ składa się głównie z jonów, stąd obliczenia oparto na częściowo jonowym modelu opisanym przez Nozaki'ego [93]. Położenia atomów wzięto z pomiarów krystalograficznych. Do obliczeń dynamiki sieci posłużono się następującym potencjałem:

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + (b_i + b_j) \exp\left[\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right] - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{ij} (\exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] - 2 \exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)]) \quad (94)$$

Potencjał ten składa się z oddziaływania coulombowskiego (pierwszy człon) dla modelu o daleko zasięgowych oddziaływaniach; oddziaływania odpychającego typu Borna-Mayera (drugi człon) uwzględniający siły oddziaływań krótko zasięgowych; oddziaływania van der Waalsa (trzeci człon) uwzględniające oddziaływania pomiędzy dipolami oraz potencjał Morse'a (ostatni człon) uwzględniający kowalencyjność wiązań. z_i oraz z_j są to ładunki jonów odpowiednio i oraz j oddzielonych od siebie o odległość r_{ij} . Parametry (a_i , a_j) oraz (b_i , b_j) odpowiadają odpowiednio promieniom jonowym oraz sztywnością jonowym. Wartości powyższych parametrów dla tlenu, litu oraz tytanu wzięto z literatury [90]. Wartości dla germanu wzięto z pracy opisującej obliczenia dynamiki sieci dla GeO_2 [94]. Część parametrów została zmieniona podczas obliczeń w celu otrzymania najlepszego dopasowania obserwowanych w eksperymencie oraz obliczonych wartości liczb falowych. Parametry, które odpowiadające najlepszemu dopasowaniu zestawiono w Tab. 6-11

Tab. 6-11 Parametry potencjału użytego do obliczeń dynamiki sieci.

i-ty jon	z_i (e)	a_i (Å)	b_i (Å)	C ($\text{kcal}^{1/2} \text{Å}^3 \text{mol}^{-1/2}$)
Li	0.7	0.954	0.09	5
Ti	1.8	1.079	0.10	0
Ge	1.8	0.868	0.09	0
O	-1.0	1.926	0.16	20
Para jonów	D_{ji} (kcal mol^{-1})	β_{ij} (Å)	r_{ij}^* (Å)	
Ti-O	24.0	1.9	1.8	

Porównanie wyliczonych wartości częstości z wynikami eksperymentalnymi przedstawiono w Tab. 6-12.

Tab. 6-12 Obserwowane w eksperymencie oraz wyliczone liczby falowe dla drgań w widmach ramanowskich (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g) oraz podczerwieni (A_{2u} i E_u) dla kryształu Li_2TiGeO_5 .

Raman			Podczerwień			Oznaczenie
obs.	obl.	symmetria	obs.	obl.	symmetria	
824s	885	A_{1g}	899m	879 (910)	A_{2u}	$\nu(Ti-O2)$
	619	B_{2g}	847w	728 (730)	A_{2u}	$\nu(Ge-O1-Ti)$
743w	612	E_g	755s	608 (665)	E_u	$\nu(Ge-O1-Ti)$
725w	765	A_{1g}				$\nu(Ge-O1-Ti)$
519w	586	A_{1g}	553sh	535 (660)	A_{2u}	$\delta(Ge-O1-Ti) + \delta(Ge-O1-Ti)*T'(Li)$
488w	502	E_g	513m	521 (605)	E_u	$\delta(Ge-O1-Ti) + \delta(Ge-O1-Ti)*T'(Li)$
	506	B_{1g}	452sh	437 (506)	A_{2u}	$\delta(Ge-O1-Ti) + \delta(Ge-O1-Ti)*T'(Ti)$
401w	444	E_g	416s	442 (515)	E_u	$\delta(Ge-O1-Ti)+T'(Li)$
	324	B_{1g}	365w	430 (431)	E_u	$\delta(Ge-O1-Ti)$
265m	274	E_g	343s	403 (411)	E_u	$T'(Ti) + \delta(Ge-O1-Ti)$
215sh	245	A_{1g}	322sh	303 (308)	A_{2u}	$T'(Ti) + T'(Li)$
209m	215	E_g	296w	302 (312)	E_u	$T'(Ti)$
			-	168 (206)	A_{2u}	$T'(Ge)$
	154	E_g	227w	206 (252)	E_u	$T'(Ge)$
142w	137	B_{1g}	125m	123 (180)	E_u	$T'(Ge) + \delta(Ti-O2)* T'(Li)$

ν oraz δ oznaczają drgania rozciągające oraz zginające. $T'(Li)$, $T'(Ti)$ oraz $T'(Ge)$ oznaczają przesunięcia jonów Li^+ , Ti^{4+} oraz Ge^{4+} . "*" oznacza podwojenie.

Analizując otrzymane wyniki widać, że widma dzielą się na dwa obszary: 700-900 oraz 100-560 cm^{-1} . Na podstawie obliczeń stwierdzono, że drgania o wyższej częstotliwości odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań Ge-O oraz Ti-O a obszar niskich częstotliwości odpowiada drganiom zginającym oraz drganiom sieci. Wykazano, że drganie na widmie ramanowskim w 824 (885) cm^{-1} oraz drganie w widmie podczerwieni w 899 (879) cm^{-1} jest drganiem rozciągającym wiązania Ti-O2. Podobne drganie rozciągające w widmie Ramana zaobserwowano przy częstotliwości 865-875 cm^{-1} dla kryształów o podobnej strukturze warstwowej $M_2La_2Ti_3O_{10}$ ($M = Li, Na, Rb$) [91]. Pozostałe drgania rozciągające związane są z drganiami atomów tlenu O1, które łączą jony TiO_5 i GeO_4 . Drgania grupy atomów Ge-O-Ge zaobserwowano przy 700 cm^{-1} oraz 800-860 cm^{-1} podobnie jak dla kryształów Li_2GeO_3 [95, 96] oraz $Li_2Ge_7O_{15}$ [97].

Oznaczenie drgań o częstotliwościach poniżej 560 cm^{-1} na podstawie widma jest utrudnione ze względu fakt, że w tym obszarze jest kilka drgań o podobnych częstotliwościach. Na podstawie obliczeń stwierdzono, że drgania w 401, 488 oraz 519 cm^{-1} są drganiami

zginającymi grupy Ge-O1-Ti. Drgania obserwowane na widma ramanowskim w 215, 209 oraz 265 cm^{-1} są związane z ruchem translacyjnym jonów Ti^{4+} a drganie w 142 cm^{-1} z ruchem translacyjnym jonów Ge^{4+} . Drgania grupy Ge-O1-Ti w widmie podczerwieni są widoczne w obszarze 340-513 cm^{-1} . W wyniku obliczeń wykazano, że w tym obszarze występują drgania związane z ruchem jonów Li^+ stąd drgania o częstości 553 oraz 513 cm^{-1} są złożeniem ruchów translacyjnych atomów litu oraz drganiami zginającymi grupy Ge-O-Ti. Podobnie jest z drganiem o częstości 452 cm^{-1} , które jest związane z ruchem translacyjnym atomów tytanu oraz drganiami zginającymi grupy Ge-O-Ti. Na podstawie obliczeń wykazano, że drgania związane z ruchem translacyjnym atomów Li powinny być widoczne jako drgania o częstości 416 (442) oraz 322 (303) cm^{-1} . Wyniki te są zgodne z wynikami uzyskanymi dla kryształu Li_2GeO_3 (drgania z obszaru 250-500 cm^{-1} [92]). Ruch translacyjny jonów Ti^{4+} oraz Ge^{4+} uwidacznia się w widmie podczerwieni w drganiach o częstości 296 oraz 227 cm^{-1} . Na podstawie obliczeń wykazano, że drgania o najniższej częstości obserwowane w widmie podczerwieni dla częstości 125 cm^{-1} , związane są z drganiami jonów Li oraz O2.

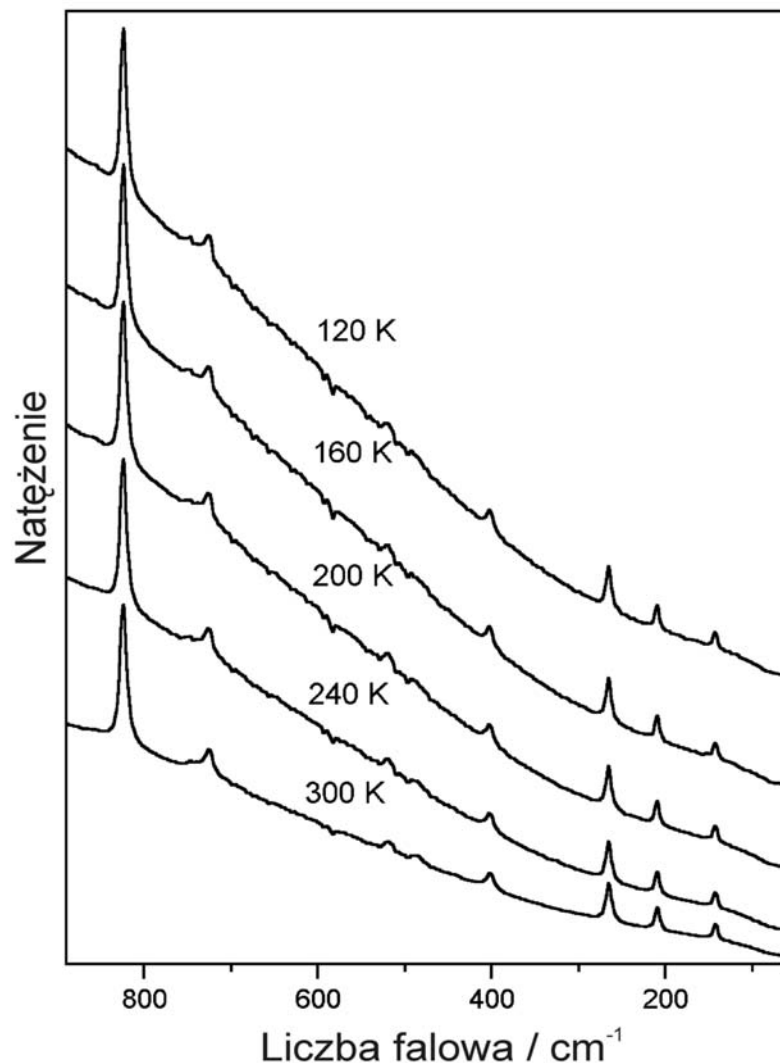
6.4.2. Zależności temperaturowe widm ramanowskich oraz podczerwieni

Na podstawie badań strukturalnych wykazano, że przy przejściu fazowym z układu tetragonalnego do układu ortorombowego w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ nie zmienia się liczba jonów. Stosując teorię grup dla przejścia fazowego o zmianie symetrii z $P4/nmm$ na $Pmmn$ można zapisać możliwe drgania dla poszczególnych atomów (Tab. 6-13). Z tabeli tej wynika, że drgania E_g oraz E_u powinny ulegać rozszczepieniu podczas przejścia fazowego. Trzy drgania B_{2u} oraz jedno A_{2g} w fazie paraelastycznej, które są niewidoczne zarówno w widmie ramanowskim jak i podczerwieni, powinny stać się widoczne poniżej temperatury przemiany fazowej.

Tab. 6-13 Relacje pomiędzy drganiami optycznymi a elementami symetrii $P4/nmm$ oraz $Pmmn$ dla kryształu (dane dla symetrii $Pmmn$ zostały umieszczone w nawiasach). Drgania, które powinny stać się widoczne w fazie paraelastycznej pogrubiono.

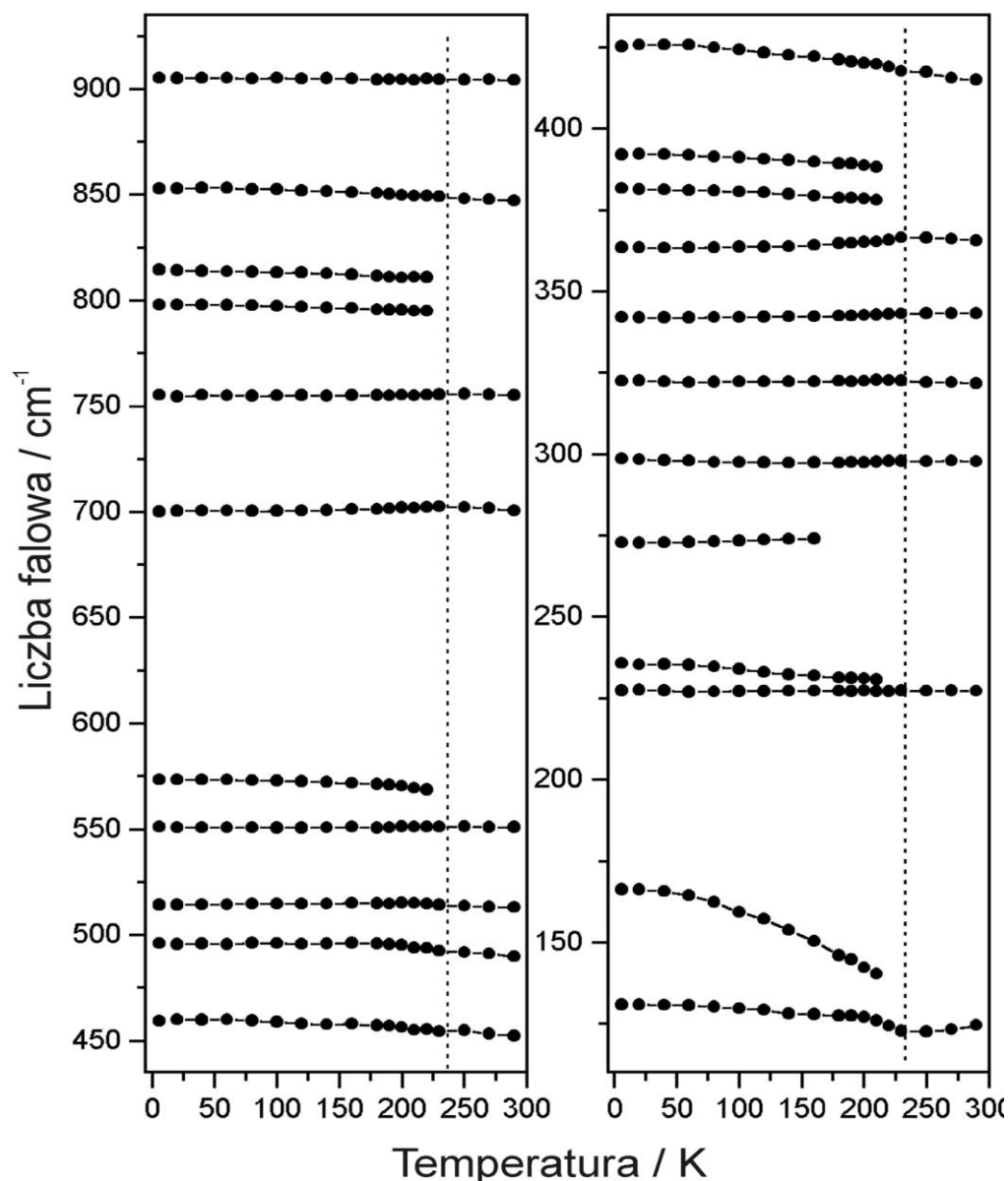
Jony	Rodzaj symetrii	Symbol grupy symetrii
Ti i O2	C_{4v} (C_{2v})	D_{4h} (D_{2h})
	A_1 (A_1)	A_{1g} (A_g)
		A_{2u} (B_{1u})
	E (B_1+B_2)	E_g ($B_{2g}+B_{3g}$)
		E_u ($B_{2u}+B_{3u}$)

Jony	Rodzaj symetrii	Symbol grupy symetrii
Ge	$D_{2d} (C_{2v})$	$D_{4h} (D_{2h})$
	$B_2 (A_1)$	$B_{1g} (A_g)$
	$E (B_1+B_2)$	$A_{2u} (B_{1u})$ $E_g (B_{2g}+B_{3g})$ $E_u (B_{2u}+B_{3u})$
Li	$C_{2h} (C_i)$	$D_{4h} (D_{2h})$
	$A_u (A_u)$	$A_{1u} (A_u)$
	$2B_u (2A_u)$	$B_{2u} (B_{1u})$ $E_u (B_{2u}+B_{3u})$ $2A_{2u} (2B_{1u})$ $2B_{1u} (2A_u)$ $2E_u (2B_{2u}+2B_{3u})$
O1	$C_s (C_s)$	$D_{4h} (D_{2h})$
	$A'' (2A'')$	$A_{2g} (B_{1g})$ $B_{2g} (B_{1g})$ $E_g (B_{2g}+B_{3g})$ $A_{1u} (A_u)$ $B_{1u} (A_u)$ $E_u (B_{2u}+B_{3u})$
	$2A' (4A')$	$2A_{1g} (2A_g)$ $2B_{1g} (2A_g)$ $2E_g (2B_{2g}+2B_{3g})$ $2A_{2u} (2B_{1u})$ $2B_{2u} (B_{1u})$ $2E_u (2B_{2u}+2B_{3u})$



Rys. 6-24 Widma Ramana dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ dla różnych temperatur dla polaryzacji $z(xx+xy)z$.

Na podstawie pomiarów zależności temperaturowych widm ramanowskich (Rys. 6-24) nie stwierdzono żadnych rozszczepień drgań, oraz pojawienia się nowych drgań, odpowiadających drganiom A_{2g} struktury o symetrii $P4/nmm$. W widmie podczerwieni zmiany są znaczne (Rys. 6-25). Pojawia się kilka nowych drgań o częstościach 812, 795, 571, 389, 379 oraz 273 cm^{-1} . Pojawienie się nowych drgań może być związane z rozszczepieniem drgań E_u lub pojawieniem się drgań B_{2u} związanych z symetrią $P4/nmm$. Poniżej temperatury przemiany fazowej obserwuje się również rozszczepienie pasm 227 oraz 125 cm^{-1} , co wskazuje na to, że te drgania w fazie paraelastycznej mają symetrię E_u .



Rys. 6-25 Zależność temperaturowa częstości drgań dla widma podczerwieni (a) obszar wysokich częstości (b) obszar niskich częstości. Pionową linią przerywaną zaznaczono temperaturę przemiany fazowej.

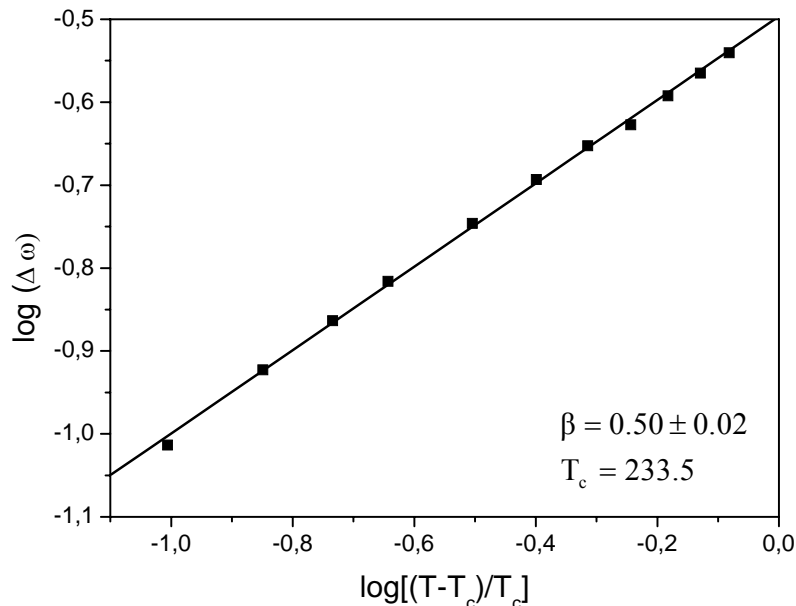
Natężenie nowych drgań pojawiających się poniżej temperatury przemiany fazowej wzrasta wraz z obniżaniem się temperatury, co jest charakterystyczne dla przejść fazowych drugiego rodzaju. Stosunkowo duże rozszczepienie drgań E_u związane jest ze zmianą parametrów komórki elementarnej z układu tetragonalnego na ortorombowy. Wiadomo jednak, że w widmie ramanowskim nie będą widoczne drgania jonów litu Li^+ , które są dobrze widoczne na widmie podczerwieni. Stąd wywnioskowano, że znaczące zmiany obserwowalne w widmie podczerwieni mogą być związane ze zmianami zachodzącymi w kryształce Li_2TiGeO_5 w płaszczyźnie jonów litu. Uwzględniając wyniki pomiarów

kalorymetrycznych, z których wynika, że przemiana ta jest typu porządek-nieporządek, można na podstawie wyników badań spektroskopowych wnioskować, że jony litu odgrywają znaczącą rolę w mechanizmie przemiany fazowej. Uporządkowanie jonów Li^+ odpowiadające za mechanizm przemiany fazowej w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ jest podobne do kryształów $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ oraz $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [94, 98], w których zaobserwowano przemiany fazowe typu porządek-nieporządek.

Dla rozszczepionego drgania 125 cm^{-1} wyznaczono zależności zmian częstości tego drgania od temperatury (poniżej temperatury przemiany fazowej). Zmiany częstości drgań mogą posłużyć do określenia zależności z jaką parametr porządku zdąża do zera przy przejściu fazowym:

$$\Delta\omega \propto \eta \propto \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right|^\beta \quad (95)$$

gdzie β jest wykładnikiem krytycznym. Dla przejść fazowych drugiego rodzaju wykładnik β otrzymany z pomiarów spektroskopowych wynosi 0.5 [99]. Na Rys. 6-26 przedstawiono zależność $\log(\Delta\omega)$ w funkcji $\log((T_c - T)/T_c)$. Na podstawie tej zależności (dla $T_c = 233.5\text{K}$) oraz temperatur z przedziału $40 < T < 220\text{K}$ wyznaczono wartość indeksu krytycznego $\beta = 0.50 \pm 0.02$. Podobne zachowanie zaobserwowano dla kryształów As_2O_5 [100] oraz $\text{Pb}_3(\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4)_2$ [101].



Rys. 6-26 Zależność $\log(\Delta\omega)$ od $\log((T_c - T)/T_c)$.

7. Zależność parametru porządku od temperatury dla kryształów $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$

Jednoskładnikowym parametrem porządku dla kryształów ferroelastycznych jest najczęściej deformacja spontaniczna wynikająca bezpośrednio ze zmiany symetrii kryształu przy przejściu fazowym [102]. Na podstawie pomiarów strukturalnych (rozdz. 6.1) nie było możliwe precyzyjne określenie zależności parametru porządku od temperatury. Ze względu na silne zbliżenie kryształu występujące poniżej T_c określono dla kilku temperatur deformację spontaniczną w dwóch kierunkach krystalograficznych (rozdz. 6.1.4).

Na podstawie wyników pomiarów ciepła właściwego od temperatury można określić zmiany parametru porządku z temperaturą. Zgodnie z teorią Landaua zmiana entropii wyznaczona na podstawie pomiarów ciepła właściwego [4] jest proporcjonalna do kwadratu parametru porządku

$$\Delta S \propto \eta^2 \quad (96)$$

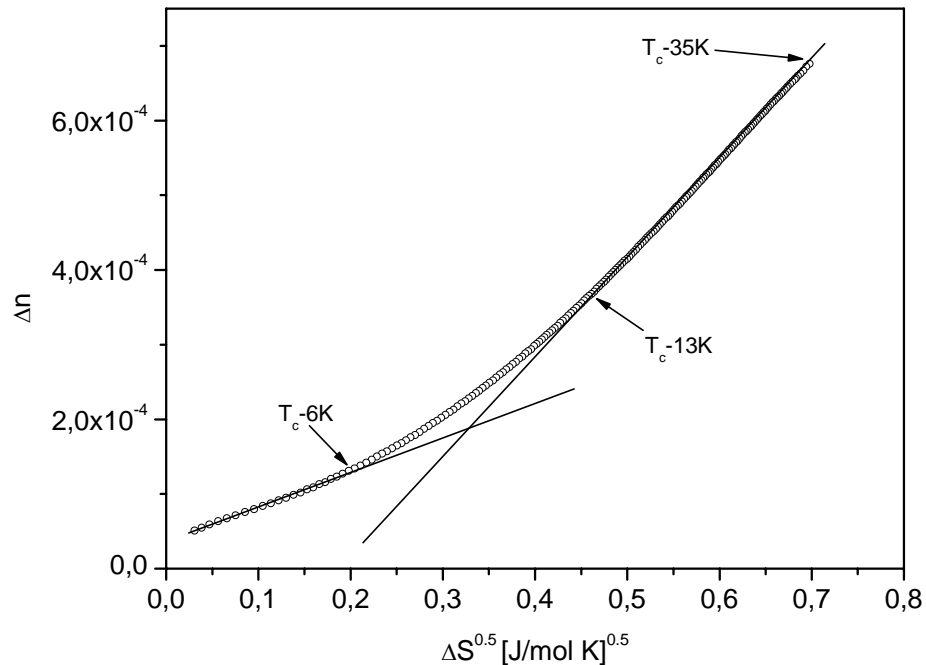
Porównanie temperaturowej zależności parametru porządku określonej na podstawie pomiarów ciepła właściwego z tym samym parametrem wyznaczonych z innych pomiarów pozwoliło na dokładne określenie zależności parametru porządku od temperatury w pobliżu T_c .

Pomiary spektroskopowe oraz pomiary wielkości optycznych takich jak dwójłomność spontaniczna czy aktywność optyczna pozwalają na wyznaczenie parametru porządku od temperatury [103]. Zmiany dwójłomności spontanicznej związane bezpośrednio ze strukturalnym przejściem fazowym można porównać ze zmianami entropii i określić przedział temperatur w którym zależność parametru porządku jest zgodna z wynikami uzyskanymi na podstawie teorii Landaua [104]. W przypadku przejścia fazowego drugiego rodzaju dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ zmiana entropii jest proporcjonalna do kwadratu parametru porządku (96) natomiast zmiany dwójłomności spontanicznej są proporcjonalne do parametru porządku (91), stąd można zapisać

$$\Delta S^{0.5} \propto \Delta n \quad (97)$$

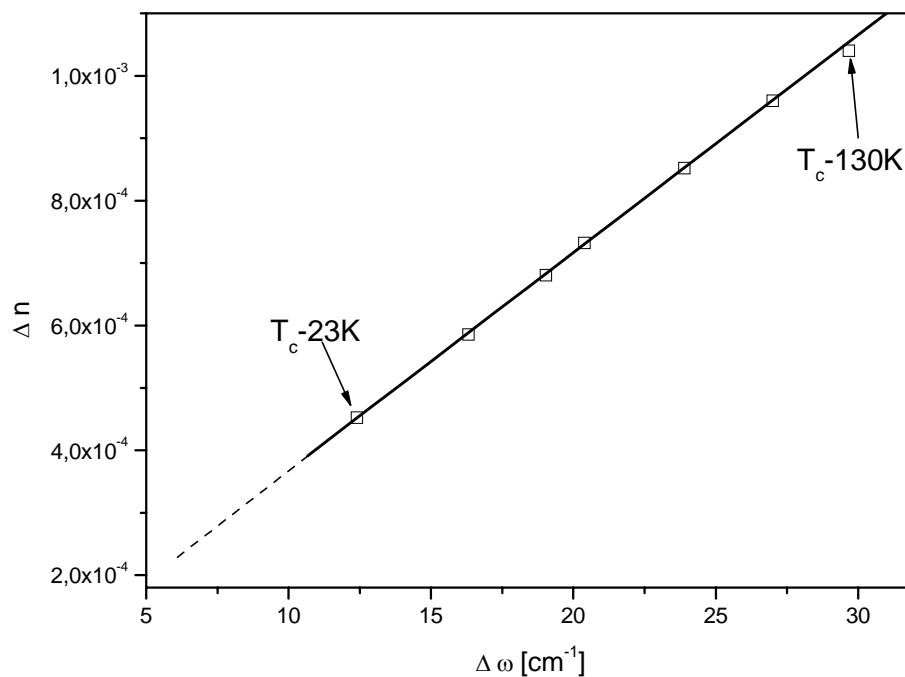
Na **Rys. 7-1** dokonano porównania zmian entropii ze zmianami dwójłomności spontanicznej. Dla przedziału temperatur $0\text{K} < T - T_c < 6\text{K}$ zmiany entropii są liniową funkcją zmian dwójłomności. Liniowa zależność obserwowana jest także dla przedziału temperatur $T_c - 13\text{K}$ do $T_c - 35\text{K}$. Taka sytuacja może być spowodowana niedokładnym określeniem

zmian entropii na podstawie pomiarów ciepła właściwego a dokładniej brakiem danych ciepła właściwego w niskich temperaturach co uniemożliwiło dokładne określenie ciepła sieciowego.



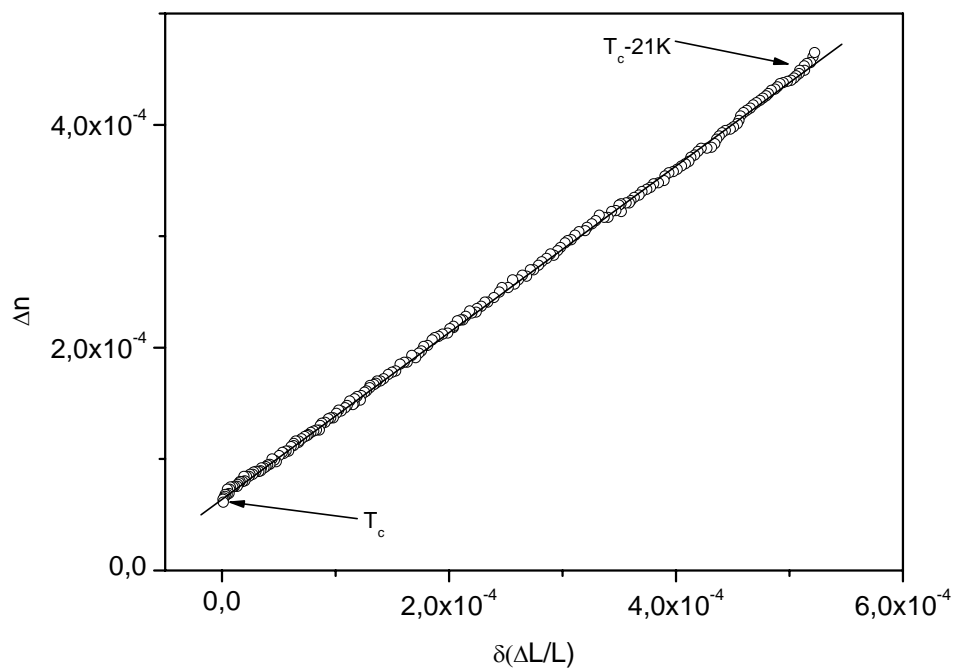
Rys. 7-1 Zależność zmian dwójłomności spontanicznej od pierwiastka zmian entropii.

Na podstawie pomiarów spektroskopowych kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ (rozd. 6.4.2), można określić zależność parametru porządku od temperatury. Parametr porządku jest proporcjonalny do zmian częstości drgań. Zgodnie z powyższymi rozważaniami zmiany dwójłomności spontanicznej są proporcjonalne do zmian częstości drgań sieci kryształu. Na **Rys. 7-2** przedstawiono zależność zmian dwójłomności spontanicznej od zmian częstości drgania w 125cm^{-1} . Z powodu braku możliwości dokładnego określenia częstości drgań przy częstotliwości obszarze temperatur bliskich temperatury przemiany fazowej, powyższego porównania dokonano dla obszaru $23\text{K} < T - T_c < 130\text{K}$. Dla tego przedziału temperatur obserwuje się liniową zależność pomiędzy $\Delta\omega$ a Δn .



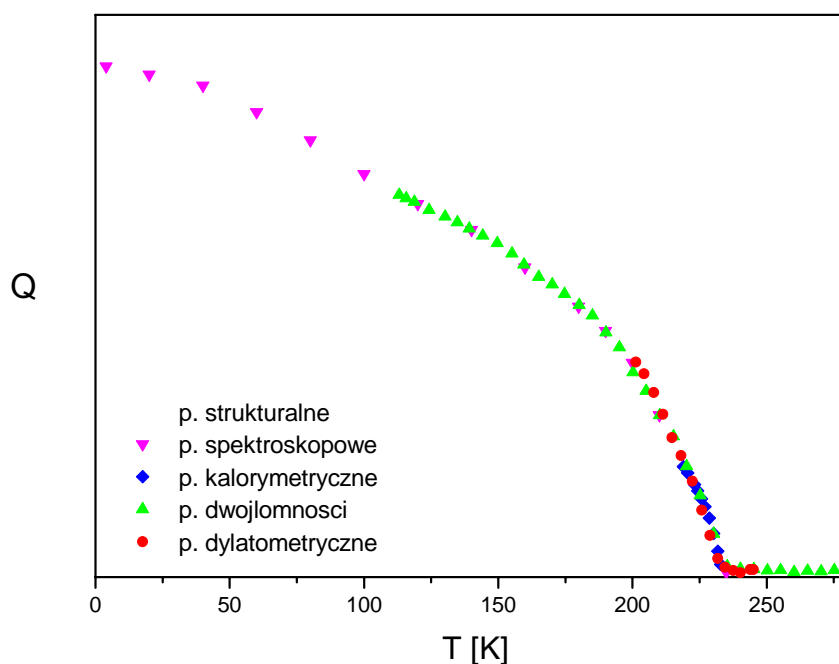
Rys. 7-2 Zależność zmian dwójłomności spontanicznej od zmian częstości drgania o częstości 125 cm⁻¹.

Linową zależność pomiędzy dwoma wielkościami fizycznymi pochodzącymi z dwóch niezależnych pomiarów zaobserwowano również porównując zmian dwójłomności z deformacją kryształu w kierunku [100] otrzymaną na podstawie pomiarów dylatometrycznych (**Rys. 7-3**).



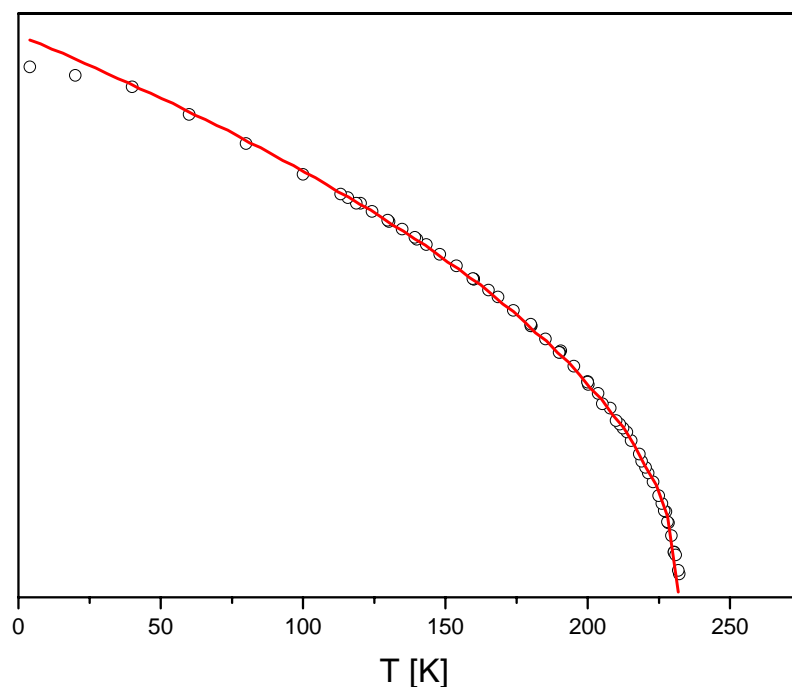
Rys. 7-3 Zależność zmian dwójłomności spontanicznej od deformacji kryształu w kierunku krystalograficznym [100].

Na podstawie powyższej analizy znaleziono obszary w których wielkości fizyczne są proporcjonalne do siebie. Uznano, że w tych obszarach wielkości mogą posłużyć do wyznaczenia temperaturowej zależności parametru porządku. Po unormowaniu wszystkich wyników wykreślono krzywą, która przedstawia charakter zmian parametru porządku od temperatury (**Rys. 7-4**). Z rysunku wynika, że przejście fazowe w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ jest przejściem fazowym drugiego rodzaju.



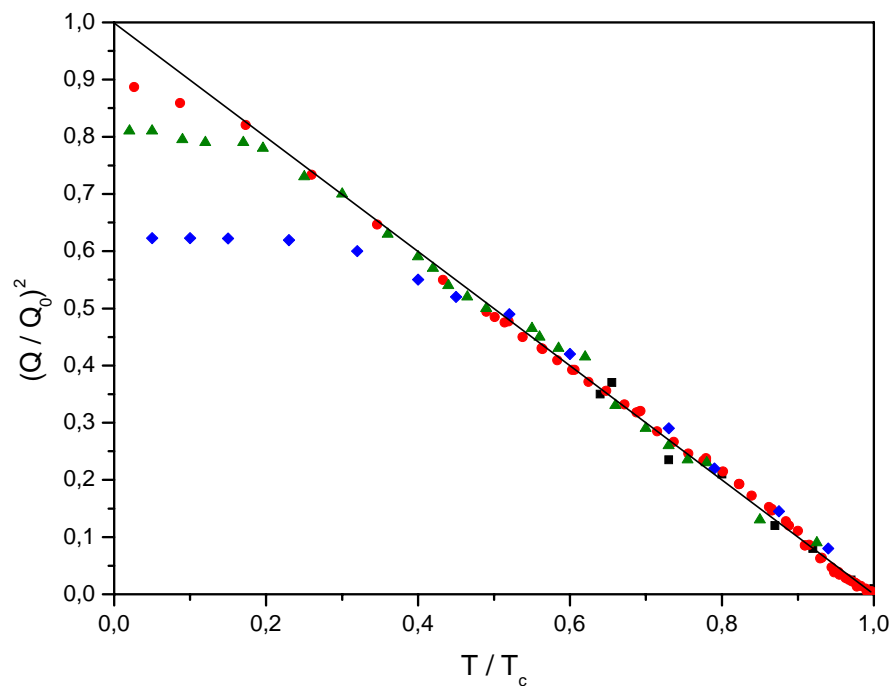
Rys. 7-4 Zależność parametru porządku od temperatury uzyskana na podstawie różnych pomiarów.

Korzystając z teorii Landaua przybliżono otrzymane wyniki zależnością (50), która uwzględnia wpływ naprężeń zewnętrznych na własności kryształu (**Rys. 7-5**). Jak widać taki sposób określenia temperaturowej zależności parametru porządku od temperatury jest w bardzo dobrej zgodności z zależnością otrzymaną na podstawie teorii Landaua.



Rys. 7-5 Unormowany parametr porządku w funkcji temperatury. Linia ciągła wynika z modelu Landaua (50).

Na **Rys. 7-6** przedstawiono porównanie unormowanego parametru porządku dla kryształów z przejściem fazowym drugiego rodzaju. Temperatura została unormowana względem temperatury przemiany fazowej T_c . Parametr porządku został unormowany tak aby jego wartość w temperaturze $T = 0K$ wynosiła 1. Do określenia wartości parametru porządku w temperaturze $0K$ posłużono się teorią Landaua. Wykładnik unormowanego parametru $n = 2$ oznacza, że mamy do czynienia z przejściem fazowym drugiego rodzaju. Analizując zestawione wyniki widać, że zależność parametru porządku od temperatury dla kryształu Li_2TiGeO_5 wyznaczony na podstawie szeregu zupełnie różnych i niezależnych pomiarów bardzo dobrze pokrywa się z innymi wynikami otrzymanymi dla innych ferroelastycznych kryształów. Obserwowane w niskich temperaturach odstępstwa od liniowego charakteru może być związane z niedokładnym określeniem badanej wielkości fizycznej albo z tzw. nasyceniem parametru porządku, który związany jest z efektami kwantowymi występującymi w tych materiałach bądź też z fluktuacjami parametru porządku. Efekt nazywany nasyceniem parametru porządku jest niejednokrotnie uwzględniany przy zapisywaniu potencjału termodynamicznego [105,106,107].



Rys. 7-6

Zależność unormowanego parametru porządku od temperatury dla wybranych kryształów z przejściem fazowym drugiego rodzaju. Czarne kwadraty: $\text{Na}_{0.69}\text{K}_{0.31}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ [55]; niebieskie romby: $\text{Pb}_3(\text{P}_{0.65}\text{As}_{0.35}\text{O}_4)$ [108]; zielone trójkąty: LaAlO_3 [109]; czerwone kółka: $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$.

8. Wnioski

Kryształ $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ jest kryształem ferroelastycznym, w którym w temperaturze 233,5 K zaobserwowane jest ferroelastyczne przejście fazowe. Na podstawie badań rentgenowskich wyznaczono strukturę kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w temperaturach 293 K i 180 K oraz sporządzono obrazy struktury komórki elementarnej. W temperaturze pokojowej kryształ należy do układu tetragonalnego o grupie przestrzennej $P4/nmm$ i wymiarach komórki elementarnej $a = b = 6.6320(10) \text{ \AA}$; $c = 4.4420(10) \text{ \AA}$. Kryształ charakteryzuje się strukturą warstwową, co jest przyczyną anizotropii wielu wielkości fizycznych takich jak na przykład przewodnictwo elektryczne. Kryształ w fazie ferroelastycznej należy do układu ortorombowego o grupie przestrzennej $Pmmn$ i wymiarach komórki elementarnej $a = 6.6270(10) \text{ \AA}$, $b = 6.6290(10) \text{ \AA}$, $c = 4.4270(10) \text{ \AA}$. Wartości w nawiasach oznaczają odchylenie standardowe. Na podstawie wyników badań krystalograficznych wykazano zmianę symetrii kryształu przy przejściu fazowym. Określono deformację spontaniczną w tym kryształcie jako wydłużenie w kierunku $[010]$ oraz skrócenie kierunku $[100]$. W wyniku pomiarów strukturalnych wyznaczono odległości międzyatomowe oraz położenia poszczególnych atomów.

Na podstawie zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego przeprowadzono analizę struktury domenowej. Określając stany orientacyjne na podstawie zmiany elementów symetrii występującej podczas przemiany fazowej, wyznaczono równania ścian domenowych $y = \pm x$.

W pracy dokonano również pomiarów zależności pojemności elektrycznej kryształu od temperatury i ciśnienia hydrostatycznego. Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono diagram fazowy temperatury przejścia fazowego od ciśnienia. W wyniku pomiarów wyznaczono $dT_0/dp = -0,23\text{K/MPa}$. Na podstawie równania Ehrenfesta, (korzystając z wyników badań kalorymetrycznych i dylatometrycznych) oszacowano współczynnik zmian temperatury przemiany fazowej pod wpływem ciśnienia ($dT_0/dp = -0,21\text{K/MPa}$).

Przeprowadzono pomiary zmian dwójłomności spontanicznej od temperatury przy użyciu metody „imaging”, która pozwala również na obserwacje zmian struktury domenowej przy przejściu fazowym.

W wyniku pomiarów widm Ramana oraz podczerwieni wyznaczono symetrię obserwowanych drgań oraz określono jaki element struktury odpowiada za dane drganie. Rozszczepienie drgań E_u oraz pojawienie się nowych drgań obserwowanych w widmie

podczerwieni potwierdziły istnienie ciągłej przemiany fazowej w temperaturze 233.5K. Na podstawie tych wyników stwierdzono, że przejście fazowe w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ może być związane z uporządkowaniem jonów Li^+ , co potwierdziło by fakt, że przemiana ta jest typu porządek-nieporządek.

Na podstawie wykonanych pomiarów oraz korzystając z teorii Landaua dotyczącej przejść fazowych drugiego rodzaju sporządzono zależność określającą zmiany parametru porządku w funkcji temperatury. Dokonano również opisu fenomenologicznego własności fizycznych badanego kryształu. Zaproponowano potencjał termodynamiczny uwzględniający nieliniowe zachowanie się przenikalności elektrycznej poniżej przejścia fazowego, oddziaływanie kryształu z polem elektrycznym oraz wpływ naprężeń mechanicznych na własności fizyczne kryształu. Zaproponowany model fenomenologiczny pozwala na opisanie zależności $\varepsilon(T)$, $C_p(T)$, $\Delta n(T)$, $\eta(T)$ oraz związków pomiędzy tymi wielkościami. Wykazano związki pomiędzy wynikami różnych, niezależnych pomiarów jak badania kalorymetryczne, dylatometryczne, dielektryczne, spontaniczna dwójłomność, badania strukturalne oraz spektroskopowe i parametrem porządku, a także udowodniono wzajemne korelacje między wielkościami fizycznymi wyznaczonymi z tych pomiarów. Przeprowadzono analizę numeryczną zaproponowanego potencjału i porównano z wynikami badań eksperymentalnych.

9. Spis tabel

Tab. 3-1	Energie modów normalnych oraz temperatury Debey'a i Einsteina oszacowane z danych pomiarów ciepła właściwego dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$	20
Tab. 6-1	Parametry pomiaru oraz wyniki udokładnienia struktury w fazie wysokotemperaturowej kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$	45
Tab. 6-2	Odległości międzyatomowe (\AA) i kąty ($^\circ$) w $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ ($T = 293\text{K}$).....	48
Tab. 6-3	Współrzędne atomów $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w temperaturze 293 K.	48
Tab. 6-4	Parametry anizotropowych współczynników temperatury w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$. Anizotropowy współczynnik temperatury jest postaci:	48
Tab. 6-5	Dane krystalograficzne fazy niskotemperaturowej $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$	50
Tab. 6-6	Odległości międzyatomowe (\AA) i kąty ($^\circ$) w $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ ($T = 180\text{K}$).....	51
Tab. 6-7	Współrzędne atomów $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ w temperaturze 180 K.	51
Tab. 6-8	Anizotropowe współczynniki temperatury w kryształach $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$	52
Tab. 6-9	Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na temperaturę przemiany fazowej dla wybranych kryształów ferroelastycznych.	61
Tab. 6-10	Parametry dyspersyjne najlepszego dopasowania do danych eksperymentalnych odbiciowych widm podczerwieni dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ dla polaryzacji $E \parallel x$	70
Tab. 6-11	Parametry potencjału użytego do obliczeń dynamiki sieci.....	72
Tab. 6-12	Obserwowane w eksperymencie oraz wyliczone liczby falowe dla drgań w widmach ramanowskich (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g) oraz podczerwieni (A_{2u} i E_u) dla kryształu $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$	73
Tab. 6-13	Relacje pomiędzy drganiami optycznymi a elementami symetrii $P4/nmm$ oraz $Pmmn$ dla kryształu (dane dla symetrii $Pmmn$ zostały umieszczone w nawiasach). Drgania, które powinni stać się widoczne w fazie paraelastycznej pogrubiono.	74

10. Dodatek

Physical properties and ferroelastic phase transition of $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ crystals

Abstract

The lithium titanium germanate $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ crystals exhibit the ferroelastic second order phase transition at 233.5 K. The crystal in the paraelastic phase is tetragonal (space group $P4/nmm$) with unit cell parameters of $a = b = 6.6320(10)$ Å; $c = 4.4420(10)$ Å. The crystal structure consists of layers of GeO_4 tetrahedra and TiO_5 square pyramids joined by shared corners. The layers of $[\text{TiGeO}_5]^{2-}$ anions are separated by layers of lithium ions. The layered structure creates a large anisotropy in the physical properties; for instance the ratio of the electric conductivity along the a and the c axes is of the order $10^3 - 10^4$. Below the phase transition temperature the crystal is orthorhombic (space group $Pmmn$) with unit cell parameters $a = 6.6270(10)$ Å, $b = 6.6290(10)$ Å, $c = 4.4270(10)$ Å. Unit cell parameters a and b differ slightly from each other, pointing to a very small deformation of the crystal. An extension in the $[010]$ direction and a shortening in the $[100]$ direction cause a spontaneous strain.

Crossed-polar observations of c -face performed at different temperatures have shown that below 233.5 K the ferroelastic domain structure becomes visible. Its geometry indicates that the ferroelastic phase has to be orthorhombic. An angle that forms domain walls is about 90° and the domain wall orientation with respect to the $[010]$ direction is about 45° . The domains observations allows us to classify this phase transition to possible Aizu species as $4/mmmFmmm$.

$\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ crystals exhibit very small but distinguished anomaly of the electrical permittivity at the phase transition and thus this anomaly was taken into consideration for determining of the phase transition temperature as a function of pressure. The hydrostatic pressure has a significant impact on the phase transition temperature in $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ crystals. The determined pressure coefficient of the phase transition shift dT_0/dp is equal to $0.23 \pm 0.02 \text{K/MPa}$. Having the results of the calorimetric and dilatometric measurements estimated from Ehrenfest equation the coefficient $dT_0/dp = -0,21 \text{K/MPa}$.

The ferroelastic phase transition in $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ at 233.5 K was studied with the aid of an imaging version of the rotating-polarizer method in the temperature range of 110 – 290K. With this method images of the extinction angle φ and the magnitude of the optical

anisotropy were determined, measured as $|\sin\delta|$, where δ is the phase shift of the light in the sample. This method also showed evidence of the dynamics of a twin formation and a domain-wall evolution with the temperature.

The performed Raman and IR studies allowed us to establish symmetry of the observed vibrational modes and to propose an assignment of the observed modes to respective vibrations of structural units. The measured IR spectra show very clearly the onset of the 233.5 K phase transition through splitting of the E_u modes and an activation of new modes which were inactive in the paraelastic phase. The character of the observed changes in the IR spectra confirms that the phase transition is continuous. The spectroscopic results suggest also that this transition may be connected with significant changes within the Li^+ layers, possibly the ordering of Li^+ ions below T_c .

On the basis of the performed measurements and using the Landau theory of the second order phase transitions, the temperature dependence of the order parameter was studied. The phenomenological description of the temperature dependences of the electric permittivity, the specific heat, the spontaneous birefringence and the order parameter of $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ crystals was proposed. Relations between various, independent physical quantities (as calorimetric, dilatometric, dielectric, spontaneous birefringence measurements, structural, spectroscopic and order parameter investigations) were shown and the correlations between these quantities were established.

11. Literatura

- [1] H. Nyman, M. O'Keeffe and J.-O. Bovin, *Sodium titanium silicate, Na₂TiSiO₅*, Acta Cryst. B34, (1978), pp. 905-906.
- [2] R. Poprawski, J. Przesławski, V. V. Kireev, Yu. V. Schaldin and M. Just, *Ferroelastic Phase Transition In Li₂TiGeO₅ Crystals*, Phys. Stat. Sol., V. 183 (2001) pp. R7.
- [3] V. V. Kireev, O. Y. Yakubovich, A. K. Ivanov-Shits, O. K. Mel'nikov, L. N. Dem'yanets, J. Skunman and N. G. Chaban, *Growth, Structure and Electrophysical Properties of Single Crystals of A₂TiGeO₅ (A = Li and Na)*, Russ. J. of Coord. Chem., V. 27 (2001) pp. 31-37.
- [4] J. Przesławski, R. Poprawski, M. Just, V. V. Kireev, S. Mielcarek and B. Mróz, *Li₂TiGeO₅ – a novel ferroelastic crystal*, Ferroelectrics, V. 267 (2002) pp.202.
- [5] L. Guttman, "Crystal Structures and Transformations in Indium-Thallium Solid Solutions", J. Metals., V. 188 (1950) pp. 1472.
- [6] K. Aizu, "Possible Species of "Ferroelastic" Crystals and of Simultaneously Ferroelectrics and Ferroelastic Crystals", J. Phys. Soc. Japan, V. 27 (1969) pp. 387.
- [7] K. Aizu, „Determination of the State Parameters and Formulation of Spontaneous Strain for Ferroelastic”, J. Phys. Soc. Japan, V. 28 (1970) pp. 706.
- [8] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford 1977.
- [9] P. Ehrenfest, *Phase Transitions In the normal and generalized sense classied according to the singularities of the thermodynamic functions*, Proc. Acad. Sci. (Amsterdam), V. 36 (1933) pp. 153.
- [10] L. D. Landau, E. M. Lifszyc, *Statisticzeskaja Fizika*, Izd. Nauka, Moskwa 1976
- [11] L. D. Landau, *On the Theory of Phase Transitions*, Phys. Z. Soviet, V. 11 (1937) pp. 26, 545. English translation in "Collected Papers of L. D. Landau" by D. Ter Haar, Gordon and Breach, New York 1965.
- [12] V. L. Ginzburg, *On the theory of spin*, Zh. Ekip. Teor. Fiz., V.17 (1947) pp.227.
- [13] V. L. Ginzburg, *On the dielectric properties of ferroelectric (segnetoelectric crystals and bariom titanate*, J. Phys. USSR, V. 10 (1946) pp.107.

-
- [14] A. F. Devonshire, *Theory of barium titanate*, Phil. Mag., V. **40** (1949) pp.1040; V. **42** (1951) pp.1065.
- [15] B. A. Strukov, A. P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena In Crystals*, Springer, Berlin 1998.
- [16] J. C. Toledano and P. Toledano, *The Landau theory of phase transitions*, World Scientific Publishing Co, Singapore 1987.
- [17] J. Klamut, K. Durczewski, J. Sznajd, *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, Ossolineum, Wrocław 1979.
- [18] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford 1971.
- [19] M. E. Fisher, *The nature of critical points*, University of Colorado Press, Boulder-Colorado 1965.
- [20] J. M. H. Sengers, *Critical exponent at the turn of the century*, Physica A, V. **82** (1976) pp. 319.
- [21] M. E. Fisher, *Theory of condensation and critical point*, Physics – New York, V. **3** (1967) pp. 255.
- [22] E. Salje and V. Devarajan, *Phase transitions in systems with strain-induced coupling between two order parameters*, Phase Transitions, V. **6** (1986) pp. 235.
- [23] Y. Achiam and Y. Imry, *Phase transitions in systems with a coupling to a non-ordering parameter*, Phys. Rev. B., V. **12** (1975) pp. 2768.
- [24] Yu. M. Gufan and E. S. Larin, *Theory of phase transitions described by two order parameters*, Sov. Phys. Sol. State, V. **22** (1980) pp. 270.
- [25] V. V. Kireev, O. Y. Yakubovich, A. K. Ivanov-Shits, O. K. Mel'nikov, L. N. Dem'yanets, J. Skunman and N. G. Chaban, *Growth, Structure and Electrophysical Properties of Single Crystals of A_2TiGeO_5 ($A = Li$ and Na)*, Russ. J. of Coord. Chem., V. **27** (2001) pp. 31-37.
- [26] M. Just, R. Poprawski, Materiały Konferencyjne „Nauczanie Fizyki w Wyższych Szkołach Technicznych” Wrocław 2000.

-
- [27] Nye. J. F. “Właściwości fizyczne kryształów w ujęciu macierzowym i tensorowym”, PWN, Warszawa 1962.
- [28] Aizu K. „Determination of the state parameters and formulation of spontaneous strain for ferroelastics”, Journal of the Physical Society of Japan, vol.28, 1970, pp.706-716.
- [29] Sapriel J. „Domain-wall orientations in ferroelastics”, Physical Review B, vol. 12, 1975, pp.5128-5140.
- [30] E. Salje, B. Kuscholke and B. Wruck, *Domain wall formation in minerals: I Theory of twin boundary shapes in Na-feldspar*, Phys. Chem. Min., V. **12** (1985) pp.132.
- [31] C. Boulesteix, B. Yangui, M. Ben Salem, C. Manolikas and S. Amelinckx, *The orientation of interfaces between a prototype phase and its ferroelastic derivatives: theoretical and experimental study*, J. Physique, V. **47** (1986) pp. 461.
- [32] M. Chabin, F. Gilletta and J. P. Ildefonse, *Investigation of the ferroelastic domain structure in lead phosphate*, J. Appl. Cryst., V. **10** (1977) pp.247.
- [33] D. Bosbach, A. Putnis, U. Bismayer and B. Güttler, *An AFM study on ferroelastic domains in lead phosphate $Pb_3(PO_4)_2$* , J. Phys. Condens. Matter, V. **9** (1997) pp.8397.
- [34] S. Kamba, J. Pokorny, V. Porokhonsky, J. Petzelt, M. P. Moret, A. Garg, Z. H. Barber and R. Zallen, *Ferroelastic phase in $SrBi_2Ta_2O_9$ and study of the ferroelectric phase-transition dynamics*, Appl. Phys. Lett., V. **81** (2002) pp.1056.
- [35] A. R. Lim, S. H. Choh and M. S. Jang, *Prominent ferroelastic domain walls in $BiVO_4$ crystal*, J. Phys. Cond. Matt., V. **7** (1995) pp.7309.
- [36] A. Sieradzki, A. Cizman, R. Poprawski, V. Shuvaeva and M. A. Glazer, *Birefringence imaging of phase transition in ferroelastic Li_2TiGeO_5* , Phase Transitions, V. **78** (2005), p.351-356.
- [37] W. H. Bragg, *X-rays and crystals; The specular reflection of X-rays*, Nature V.**90** (1912) pp.219, 410.
- [38] P. Luger, *Rentgenografia strukturalna monokryształów*, PWN, Warszawa 1989.
- [39] T. Penkala, *Zarys Krystalografii*, PWN, Warszawa 1983.
- [40] L. E. Alexander and G. S. Smith, *Single-crystal intensity measurements with the three-circle counter diffractometer*, Acta Cryst., V. **15** (1962) pp. 983.

-
- [41] G. M. Sheldrick, SHELXL93, *Program system for crystal structure refinement*, University of Göttingen, Germany 1993.
- [42] G. M. Sheldrick, SHELXS86, *Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany 1986.
- [43] Instrukcja obsługi kompresora gazowego IF012A.
- [44] R. Wiśniewski, A. J. Rostocki, W. Bock, K. Rajski, *Wysokie ciśnienia*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
- [45] D. S. Ciklis, *Technika badań fizykochemicznych pod wysokimi ciśnieniami*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1955.
- [46] Glazer A. M., Lewis J. G. and Kaminsky W., *An automatic optical imaging system for birefringent media*, Proc. R. Soc. Lond. A, V. **452** (1996) pp.2751.
- [47] Geday M. A., Kaminsky W., Lewis J. G. and Glazer A. M., *Images of absolute retardance $L\Delta n$, using the rotating polarizer method*, J. of Micro., V. **198** (2000) pp.1.
- [48] Wood, I.G. and A.M. Glazer, *Birefringence measurements using the rotating-analyser method: ferroelastic phase transitions in $BiVO_4$ (I)*. J. Appl. Cryst., V. **13** (1980) pp.217.
- [49] Geday, M., Kreisel, J., Glazer, A.M. and Roleder, K., *Birefringence imaging of phase transitions: application to $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* . J. Appl. Cryst., V. **33** (2000) pp.909.
- [50] Hernandez-Rodriguez, C., Geday, M.A., Kreisel, J., Glazer, A.M. and Hidalgo-Lopez, A., *Optical birefringence imaging of the phase transition of $K_2Mn_2(SO_4)_3$* , J. Appl. Cryst., V. **36** (2003) pp. 914.
- [51] Zekria, D., Glazer, A.M., Shuvaeva, V. and Dec, J. *Birefringence of Lead Titanate ($PbTiO_3$)*, J. Appl. Cryst., V. **37** (2004) pp.551.
- [52] Geday, M. and Glazer, A.M., *Birefringence of $SrTiO_3$ at the Ferroelastic Phase Transition*, J. Phys. Condens. Mat., V. **16** (2004) pp.3308.
- [53] Zekria D., Shuvaeva V. A., Glazer A. M., *Birefringence imaging measurements on the phase diagram of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$* , J. Phys. Condens. Matter, V. **17** (2005) pp.1593.
- [54] A. D. Bruce and R. A. Cowley, *Structural Phase Transition*, Taylor&Francis, London 1981.

-
- [55] E. K. H. Salje, *Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge 1990.
- [56] E. K. H. Salje, *Crystallography and structural phase transitions, an introduction*, Acta Cryst. A, V. **47** (1991) pp. 453.
- [57] O. V. Yakubovich, V. V. Kireev and O. K. Mel'nikov, *Refinement of crystal structure of a Ge-analogue of natisite $Na_2\{TiOGeO_4\}$ and prediction of new phases with anionic $\{MTO_5\}$ radicals*, Crystallography Reports, V. **45** (2000) pp. 578-584.
- [58] A. W. Nikitin, W. W. Ilyukhin, B. N. Litvin, O. K. Melnikov and N. V. Belov, *Kristalliczeskaja struktura sintjeticzeskogo titanosilikata natrija $Na_2(TiO)[SiO_4]$* , Doklady Akademii Nauk SSSR, V. **157** (1964) pp. 1355.
- [59] Yu. K. Egorov-Tismenko, M. A. Simonov and N. V. Belov, *Refined Crystal Structure of Synthetic Sodium Titanosilicate $Na_2(TiO)(SiO_4)$* , Doklady Akademii Nauk SSSR, V. **109** (1978) pp. 78.
- [60] A. Ziadi, H. Hillebrecht, G. Thiele and B. Elouadi, *Crystal Structure of Orthorhombic $LT-Na_2TiSiO_5$ and its Relation to the Tetragonal HT -Form*, J. Sol. St. Chem., V. **123** (1996) pp.324.
- [61] A. Ziadi, G. Thiele and B. Elouadi, *The crystal structure of Li_2TiSiO_5* , J. Solid State Chem., V. **109** (1994) pp. 112.
- [62] T. J. Bastow, G. A. Botton, J. Etheridge, M. E. Smith and H. J. Whitfield, *As Study of $Li_2TiOSiO_4$ and $Li_2TiOGeO_4$ by X-ray powder and electron single-crystal diffraction, ^{17}O MAS NMR and O K-edge and Ti $L_{2,3}$ -edge EELS*, Acta Cryst., V. **A55** (1999) pp.127.
- [63] K. K. Rangan, Y. Piffard, O. Joubert and M. Tournoux, *Li_2VOSiO_4 : a Natisite-type structure*, Acta Cryst., **C54** (1998), pp. 176.
- [64] P. Millet and C. Satto, *Synthesis and Structures of the Layered Vanadyl(IV) Silico-Germanates $Li_2VO(Si_{1-x}Ge_x)O_4$ ($x=0, 0.5, 1$)*, Mat. Res. Bull., V. **33** (1998) pp. 1339.
- [65] V. Ya. Verkhovskii, E. A. Kuz'min, V. V. Ilyukhin and N. V. Belov, *Kristalliczeskaja struktura Na-titanogermanata $Na_2(TiO)[GeO]_4$* , Doklady Akademii Nauk SSSR, V. **190** (1970) pp. 91.

-
- [66] A. Sieradzki, R. Poprawski and A. Pietraszko, *Investigation of the crystal structure and influence of hydrostatic pressure on phase transition in $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ ferroelastics*, Phase Transitions, V 77 (2004) pp. 289.
- [67] A. J. C. Wilson, *Largest likely values for the reliability index*, Acta Cryst., V. 3 (1950) pp. 397.
- [68] S. Andersson and A. D. Wadsley, *Five Co-ordinated Titanium in K_2TiO_5* , Nature, V. 187 (1960) pp. 499.
- [69] P. B. Moore and J. Louisnathan, *Fresnoite: Unusal Titanium Coordination*, Science, V. 156 (1967) pp.1361.
- [70] E. Ciunik (informacja prywatna)
- [71] V. K. Wadwahan, „*Ferroelasticity and related properties of crystals*”, Phase Transitions, vol.3 (1982) pp.3 .
- [72] S. A. Redfern and E. Salje, *Spontaneous strain and the ferroelastic phase transition in As_2O_5* , J. Phys.C: Solid State Phys., V. 21 (1988) pp. 277.
- [73] J. F. Nye, „*Właściwości fizyczne kryształów w ujęciu macierzowym i tensorowym*”, PWN, Warszawa 1962.
- [74] K. Aizu, „*Determination of the state parameters and formulation of spontaneous strain for ferroelastics*”, Journal of the Physical Society of Japan, vol.28, 1970, pp.706-716.
- [75] B. A. Strukov, A. P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals*, Springer, Berlin 1998.
- [76] I. N. Flerov, M. V. Gorev and K. S. Aleksandrov, „*Influence of hydrostatic pressure on phase transitions in perovskite-like ferroelastics*”, Phys. Solid State, V.35 (1993) pp.834.
- [77] R.J. Birgeneau, C.Y. Chen, D.R. Gabbe, H.P. Jenssen, M.A. Kastner, C.J. Peters, P.J. Picone, Tineke Thio, T.R. Thurston, and H.L. Tuller, „*Soft-phonon behaviour and transport in single-crystal La_2CuO_4* ”, Phys. Rev. Lett. V.59 (1987) pp.329.
- [78] T. Goto, M. Yoshizawa, A. Tanaki and T. Fujimura, „*Elastic and thermal properties of the layered compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$* ”, J. Phys. C V. 15 (1982) pp.3041.
- [79] I. N. Flerov and M. V. Gorev, Sov. Phys. Solid State V.34 (1992) pp.1369.

-
- [80] K. Gesi, K. Ozawa and S. Hirotsu, "Effect of Hydrostatic Pressure on the Structural Phase Transitions in CsPbCl₃ and CsPbBr₃", J. Phys. Soc. Japan, V.38 (1975) pp.463.
- [81] M. Midorikawa, Y. Ishibashi and Y. Takagi, "Optical and dilatometric Studies of KCaCl₃ and RbCaCl₃ Crystals", J. Phys. Soc. Japan, V.46 (1979) pp.1240.
- [82] M. Midorikawa, Y. Ishibashi and Y. Takagi, "Dilatometric and Pressure Studies of Phase Transitions in CsSrCl₃", J. Phys. Soc. Japan, V.41 (1976) pp.2001.
- [83] B. Okai and J. Yoshimoto, "Pressure Dependence of the Structural Phase Transition Temperature in SrTiO₃ and KMnF₃", J. Phys. Soc. Japan, V.39 (1975) pp.162.
- [84] K. A. Müller, W. Berlinger, J. Y. Buzare and J. C. Fayet, "Shift of the first-order transition in RbCaF₃ under hydrostatic pressure", Phys. Rev. B, V.21 (1980) pp.1763.
- [85] Gorev M.V., Flerov I.N., Tressaud A., Granec J., Rodriguez V. and Couzi M., "Thermodynamic investigations of the phase transition in ferroelastic CoZrF₆", Phys. Stat. Sol. (b), V.169 (1992) pp.65.
- [86] Hartshorne N. H. and Stuart A., *Crystals and polarizing microscope*, London: Arnold 1970.
- [87] Gehring G. A., *On the observation of critical indices of primary and secondary order parameters using birefringence*, J. Phys. C, V. 10 (1977) pp.531.
- [88] Zekria D., Glazer A. M., Shuvaeva V., Dec J. and Miga S., *Birefringence of lead titanate (PbTiO₃)*, J. Appl. Cryst, V.37 (2004) pp.551.
- [89] Fousek J., Petzelt J., *Changes of refractive indices of crystals induced by structural phase transitions*, Phys. Stat. Sol. (a), V.55 (1979) pp.11.
- [90] Wood, I.G. and Glazer A. M., *Birefringence measurements using the rotating-analyser method: ferroelastic phase transitions in BiVO₄ (I)*, J. Appl. Cryst., V.13 (1980) pp.217.
- [91] Salje E., Bismayer U. and Jansen M., *Temperature evolution of the ferroelastic order parameter of As₂O₅ as determined from optical birefringence*, J. Phys. C: Solid State Phys. V.20 (1987) pp.3613.
- [92] Gervais F, Echegut P, *Incommensurate phases in dielectrics*, edited by Blinc R, Levanyuk AP, North Holland, Amsterdam, 1986, p.337.

-
- [93] Nozaki R., Kondo J. N., Hirose C., Domen K., Wada A., Morioka Y., “*Vibrational Study of Layered Perovskites $M_2La_2Ti_3O_{10}$ ($M = Li, Na, K, Rb$): Raman Spectra and Normal Mode Analysis*”, J. Phys. Chem. B, V.105 (2001) pp.7950.
- [94] Tsuchiya T., Yamanaka T. and Matsui M., “*Molecular dynamics study of the crystal structure and phase relation of the GeO_2 polymorphs*”, Phys. Chem. Minerals, V.25 (1998) pp.94.
- [95] Xu Y., Li Y. and Lan G., “*Pressure-induced amorphization of Li_2GeO_3 and $Li_6Ge_2O_7$ crystals*”, Spectrochim. Acta A, V.52 (1996) pp.1417.
- [96] Orel B., Klanjek M., Moiseenko V., Volnyanskii M., Le Calve N., Pasquier B. and Novak A., Phys. Stat. Sol. B, V.128 (1985) pp.53.
- [97] Torgashev V., Yuzyuk Yu., Latush L., Burmistrova L., Kadlec F., Smutny F. and Petzelt J. “*Infrared and Raman spectroscopy of $Li_2Ge_7O_{15}$ single crystals: spectra of the paraelectric and aristotype phases*”, J. Phys: Cond. Matter., V.7 (1995) pp.5681.
- [98] Buixaderas E., Kamba S., Gregora I., Vanek P., Petzelt J., Yamaguchi T. and Wada M., “*Far-infrared and Raman studies of the ferroelectric phase transition in $LiNaGe_4O_9$* ”, Phys. Stat. Sol. B, V.214 (1999) pp.441.
- [99] J. Petzelt, V. Dvorak, *Changes of infrared and Raman-spectra induced by structural phase-transitions .I. General considerations*, J. Phys. C: Solid State Phys., V. 9 (1976) pp. 1571.
- [100] U. Bismayer, E. Salje, M. Jansen and S. Dreher, *Raman scattering near the structural phase transition of As_2O_5 : order parameter treatment*, J. Phys. C: Solid State Phys., V. 19 (1986) pp. 4537.
- [101] E Salje, V Devarajan, U Bismayer and D M C Guimaraes, *Phase transitions in $Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$: influence of the central peak and flip mode on the Raman scattering of hard modes*, J. Phys.C: Solid State Phys. V. 16 (1983) pp. 5233.
- [102] M. A. Carpenter, E. K. H. Salje and A. Graeme-Barber, *Spontaneous strain as a determinant of thermodynamic properties for phase transitions in minerals*, European J. Min., V. 10 (1998) pp. 621.

-
- [103] E. Salje and B. Wruck, *Specific heat measurements and critical exponents of the ferroelastic phase transition in $Pb_3(PO_4)_2$ and $Pb_3(P_xAs_{1-x}O_4)_2$* , Phys. Rev., V. **28** (1983) pp. 6510.
- [104] U. Bismayer, E. Salje and C. Joffrin, *Reinvestigation of the stepwise character of the ferroelastic phase transition in lead phosphate-arsenate, $Pb_3(PO_4)_2$ - $Pb_3(AsO_4)_2$* , J. Phys. V. **43** (1982) pp. 1379.
- [105] E. K. H. Salje, B. Wruck and H. Thomas, *Order parameter saturation and low-temperature extension of Landau theory*. Zeitschrift der Physik B: Condensed Matter, V. **82** (1991) pp. 399.
- [106] S. A. Hayward, S. A. T. Redfern and E. K. H. Salje, *Order parameter saturation in $LaAlO_3$* , J. Phys.: Condens. Matter, V. **14** (2002) pp. 10131.
- [107] J. M. Perez-Mato and E. K. H. Salje, *Quantum fluctuation of order parameter in structural phase transitions and the pressure dependence of transition temperatures*, J. Phys.: Condens. Matter, V. **12** (2000) pp. 29.
- [108] U. Bismayer, E. Salje, A. M. Glazer and J. Cosier, *Effect of strain-induced order parameter coupling on the ferroelastic behaviour in lead phosphate-arsenate*, Phase Transitions, V. **6** (1986) pp. 129.
- [109] K. A. Müller, W. Berlinger and F. Waldner, *Characteristic structural phase transition in perovskite-type compounds*, Phys. Rev. Lett., V. **21** (1968) pp. 814.