

УДК 537.94

© 1992

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\{N(CH_3)_4\}_2FeCl_4$ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

О. Г. Влох, А. В. Китыж, В. П. Сопрунск

Изучено влияние гидростатического давления на аномалии температурных зависимостей скоростей и затухания поперечных ультразвуковых волн в области фазовых переходов кристалла $\{N(CH_3)_4\}_2FeCl_4$, включая переходы в несоизмерную фазу. Полученные результаты обсуждаются в рамках феноменологической теории на основе учета особенностей взаимодействия ультразвуковых волн с неголдстоуновским фазоном и верхней модой.

Кристаллы ферумхлората тетраметиламмония $\{N(CH_3)_4\}_2FeCl_4$ (сокращенно ТМАТХ—Fe) при атмосферном давлении обладают рядом структурных фазовых переходов (ФП), включая переходы в несоизмерную фазу (НФ) [1]. Исходная парафаза (ПФ) этих кристаллов характеризуется структурой типа $\beta-K_2SO_4$ с пространственной группой симметрии D_{2h}^{16} и четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке. Согласно результатам рентгеновских исследований [1], ФП из ПФ в НФ ($T_c=282$ К) связан с конденсацией мягкой моды в точке зоны Бриллюэна $k_0=\xi a^*$, где волновой параметр $\xi \approx 0.445$ при $T=T_c$ и параметр обратной решетки $a^*=2\pi/a$. С понижением температуры параметр ξ в НФ уменьшается и при $T_c=270.5$ К его величина скачком обращается в $3/7$, что отвечает переходу в соразмерно-модулированную фазу (СФ) с волновым вектором $k_{c1}=(3/7)a^*$ и пространственной группой симметрии D_2^5 . Дальнейшее понижение температуры сопровождается переходами в несобственную сегнетоэластическую фазу (СЭФ-1, пр. группа C_{2h}^5 , $k_{c2}=a^*/3$) при $T_1=266.5$ К и собственную сегнетоэластическую фазу (СЭФ-2, пр. группа C_{2h}^5 , $k_{c3}=0$) при $T_2=240$ К.

Фазовая диаграмма гидростатическое давление—температура (P , T -диаграмма) кристаллов ТМАТХ—Fe изучалась ранее в работе [2] методом дифференциального термического анализа. В частности, было установлено наличие тройных точек на P , T -диаграмме с координатами ($P_{k1}=100$ МПа, $T_{k1}=281$ К) и ($P_{k2}=150$ МПа, $T_{k2}=295$ К), в которых с увеличением давления исчезают СЭФ-1 и НФ соответственно. Несмотря на имеющиеся отличия последовательности ФП в ТМАТХ—Fe и остальных кристаллах группы ТМАТХ—X ($X=Zn, Co, Mn$), их фазовые P , T -диаграммы, как показано в [3], отвечают некоторой единой приведенной фазовой P , T -диаграмме. При этом последовательность ФП и значение волнового вектора несоизмерной модуляции k_0 в кристаллах ТМАТХ—Fe при атмосферном давлении такие же, как и в ТМАТХ—Mn при высоких давлениях, либо в ТМАТХ—Zn или ТМАТХ—Co в области «отрицательных» давлений. В этом смысле кристаллы ТМАТХ—Fe занимают промежуточное место между последними, следовательно, исследование их упругих свойств в области ФП представляется вполне актуальным главным образом с точки зрения более полного изучения природы ФП в группе кристал-

лов ТМАТХ—Х (Х=Zn, Fe, Co, Mn). Настоящая работа, в частности, посвящена изучению влияния гидростатического давления на температурные зависимости скоростей и затухания поперечных ультразвуковых волн (УЗВ) кристаллов ТМАТХ—Fe в области ФП. Аналогичные исследования для кристаллов ТМАТХ—Х (Х=Zn, Co, Mn) проводились ранее в [4-7].

Кристаллы ТМАТХ—Fe выращивались из водного раствора соединений $N(CH_3)_4Cl$ и $FeCl_2$, взятых в стехиометрическом соотношении методом медленного испарения при температуре 300 К. Полученные кристаллы имели хорошее оптическое качество, которое контролировалось с помощью поляризационного микроскопа. Установка образцов в кристаллографической системе коор-

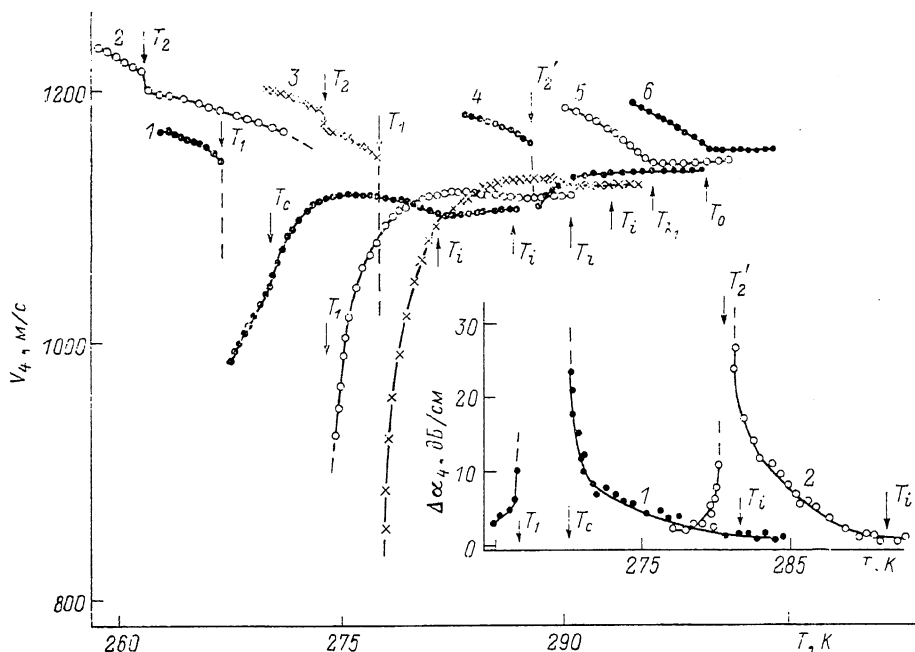


Рис. 1. Температурные зависимости скорости поперечной УЗВ V_4 .

P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 50, 3 — 80, 4 — 120, 5 — 150, 6 — 168. На вставке — температурные зависимости изменения ее затухания $\Delta\alpha_4$. P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 100.

динат проводилась рентгеновским методом. При этом оси выбирались так, что $b=Y > a=X > c=Z$ ($b \approx \sqrt{3}c$, a — псевдогексагональная ось). Для исследований в условиях высоких гидростатических давлений использовалась камера, которая позволяла проводить акустические измерения при давлениях 0.1—350 МПа в температурном интервале 200—450 К. Скорость УЗВ определялась эхо-импульсным методом на частоте 10 МГц согласно методики [8]. Относительная погрешность измерений при этом составляла 10^{-4} . Затухание УЗВ определялось методом сравнения экспоненциально убывающих амплитуд эхо-импульсов с абсолютной точностью измерений 10—15 %. Акустические исследования проводились при постоянном давлении и медленном охлаждении образцов со скоростью 0.1 К/мин.

Результаты исследований влияния гидростатического давления на температурные зависимости скоростей и затухания поперечных УЗВ V_4 ($q \parallel c$, $S \parallel b$), V_5 ($q \parallel a$, $S \parallel c$) и V_6 ($q \parallel a$, $S \parallel b$) (q — волновой вектор УЗВ, S — ее поляризация) кристалла ТМАТХ—Fe приведены на рис. 1—3. Обозначения температуры ФП, фигурирующих на указанных рисунках и в тексте последующего изложения, становятся понятными из фазовой P , T -диаграммы (рис. 4).

Изобарические температурные зависимости скорости поперечной УЗВ V_4 и изменений ее затухания $\Delta\alpha_4(T)$ показаны на рис. 1. В условиях атмосферного давления зависимость $V_4(T)$ характеризуется изломом в окрестности ФП ПФ—НФ. При этом скорость УЗВ в НФ вначале незначительно возрастает, а затем существенно уменьшается. В области ФП из НФ в СФ ($T=T_c$) наблюдается излом зависимости $V_4(T)$, а при переходе СФ \rightarrow СЭФ-1 — скачок ве-

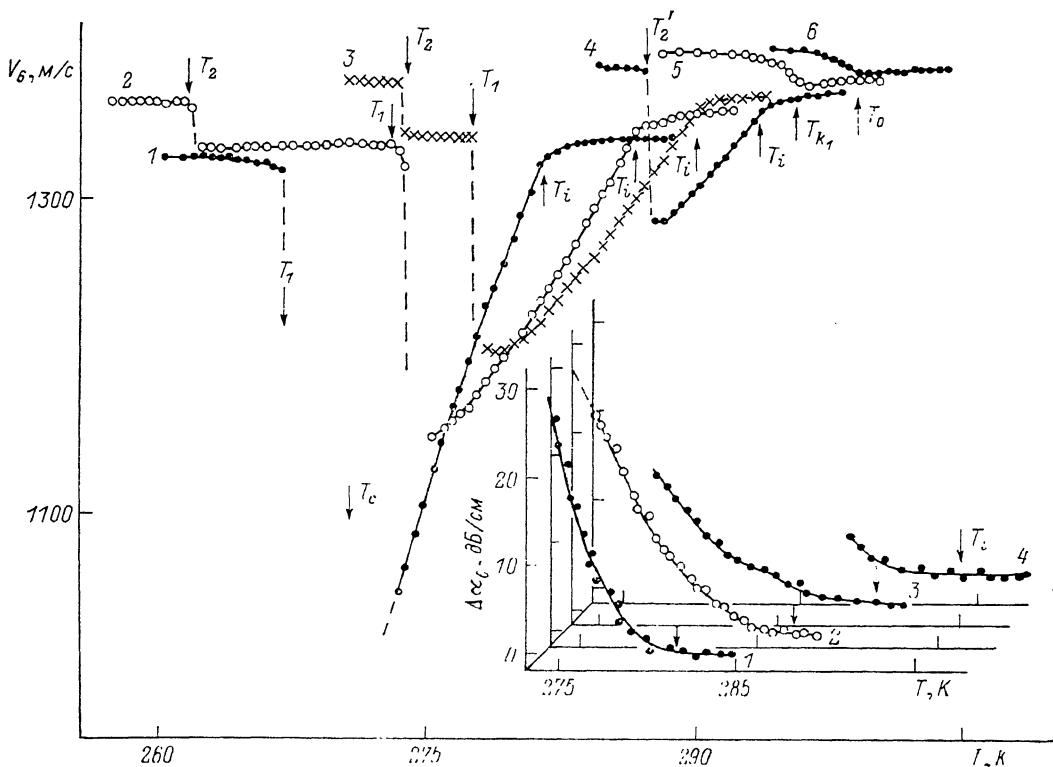


Рис. 2. Температурные зависимости скорости поперечной УЗВ V_6 .

P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 50, 3 — 80, 4 — 120, 5 — 150, 6 — 168. На вставке — температурные зависимости изменения ее затухания $\Delta\alpha_4$ в НФ. P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 50, 3 — 80, 4 — 120.

личины V_4 . Уменьшение скорости УЗВ V_4 в НФ сопровождается также возрастанием ее затухания (рис. 1, вставка), причем в СФ его корректное определение затрудняется вследствие фактического исчезновения на экране осциллографа всех отраженных эхо-импульсов, за исключением первого. С повышением давления происходит смещение температур ФП в высокотемпературную область. При этом изменения скорости этой УЗВ и ее затухания в НФ становятся более резкими. Наблюдаемые при высоких давлениях ФП из СЭФ-1 в СЭФ-2 при $T=T_2$ (кривые 2, 3), а также из НФ в СЭФ-2 при $T=T_2'$ (кривая 4) сопровождаются скачками величины скорости V_4 . При $P > 150$ МПа в зависимости $V_4(T)$ виден лишь излом (кривые 5, 6), отвечающий непосредственному ФП из ПФ в СЭФ-2. В результате проведенного изучения влияния гидростатического давления на температурные зависимости скорости УЗВ V_4 в настоящей работе удалось впервые установить на фазовой P, T -диаграмме кристаллов ТМАТХ—Fe область существования СФ. Последняя с повышением давления сужается и исчезает в критической точке с координатами $P_{k1} \approx 10$ МПа, $T_{k1} \approx 273.5$ K (рис. 4, вставка).

Скорость поперечной УЗВ V_6 и ее затухание $\Delta\alpha_6$ приведены на рис. 2. Из этого рисунка видно, что скорость V_6 в НФ с понижением температуры претерпевает резкое уменьшение, тогда как величина затухания $\Delta\alpha_6$ заметно возрастает (рис. 2, вставка). В СФ акустические исследования скорости этой УЗВ затруднены сильным ее затуханием. Переход в СЭФ-1 сопровождается скачкообразным возрастанием величины V_6 при $T=T_1$. Более слабые скачки скорости V_6 также имеют место в окрестности ФП СЭФ-1 \rightarrow СЭФ-2 при $T=T_2$

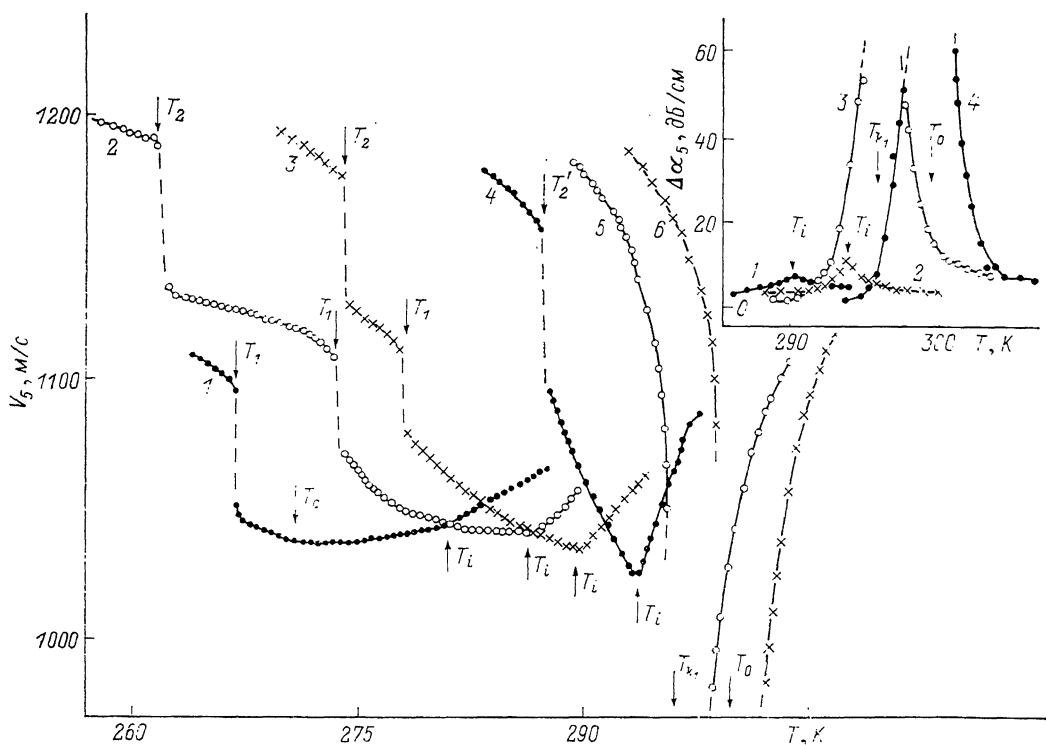


Рис. 3. Температурные зависимости скорости поперечной УЗВ V_5 .

P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 50, 3 — 80, 4 — 120, 5 — 150, 6 — 168. На вставке — температурные зависимости изменения ее затухания $\Delta\alpha_5$. P , МПа: 1 — 80, 2 — 120, 3 — 150, 4 — 168.

(кривые 2, 3) и НФ \rightarrow СЭФ-2 при $T=T'_2$ (кривая 4). При $P > 150$ МПа в зависимостях $V_6(T)$ наблюдается лишь излом в области T_0 (кривые 5, 6), соответствующий ФП второго рода из ПФ в СЭФ-2. Важно отметить, что изменения $V_6(T)$ и $\Delta\alpha_6(T)$ в НФ с повышением давления становятся менее резкими, причем если при низких давлениях аномальное затухание $\Delta\alpha_6$ проявляется практически во всей области НФ, то при высоких давлениях оно лишь незначительно возрастает вблизи перехода в СЭФ-2.

Изобарические температурные зависимости скорости поперечной УЗВ V_5 кристаллов ТМАТХ—Fe также характеризуются аномальным поведением в окрестности всех вышеуказанных переходов (рис. 3). При этом изменения V_5 в области ФП ПФ—НФ с возрастанием давления становятся более резкими. Особенно четко это проявляется при $P > 150$ МПа вблизи перехода ПФ \rightarrow СЭФ-2 ($T=T_0$), где величина указанной скорости существенно уменьшается (кривые 5, 6), тогда как затухание $\Delta\alpha_5$ резко возрастает (рис. 3, вставка).

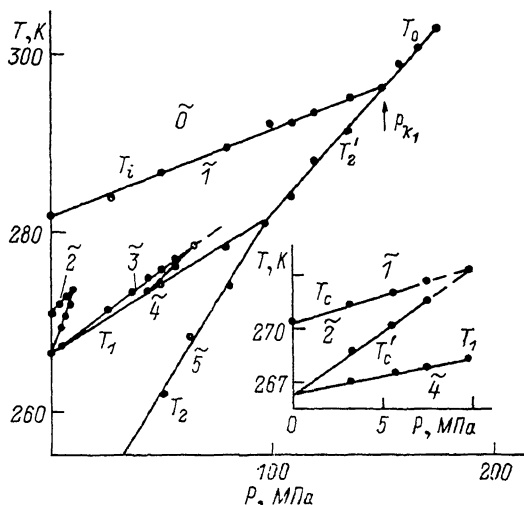
Полученная из акустических исследований фазовая P, T -диаграмма кристаллов ТМАТХ—Fe (рис. 4) хорошо согласуется с результатами работы [2]. Из

рис. 4 видно, что на фазовой P, T -диаграмме также приведена область существования несобственной сегнетоэлектрической фазы $\tilde{3}$ (пр. группа симметрии C_{2v}^u , $k_{c3}=(2/5)a^*$), которая практически не проявляется в температурных зависимостях скоростей УЗВ, однако хорошо идентифицируется исходя из исследований линейного электроакустического эффекта, наблюдаемого главным образом лишь в области полярной фазы. Подробное изложение результатов этих исследований будет опубликовано вскоре.

Аномальное поведение скоростей и затухания УЗВ в области ФП кристаллов ТМАТХ—Fe в рамках феноменологической теории объясняется на основе учета в выражении свободной энергии членов, описывающих взаимодействие соответствующих компонент деформаций с параметром порядка. В качестве последнего удобно выбрать некоторую фоновую координату Q_k , преобразующуюся по двумерному неприводимому представлению Σ_4 группы симметрии исходной парафазы. Свободную энергию, включающую в себя такие взаимодействия, на основании [9] с учетом дополнительных членов можно записать в виде

Рис. 4. Фазовая P, T -диаграмма кристаллов ТМАТХ—Fe.

$\tilde{0}$ — ПФ, $\tilde{1}$ — НФ, $\tilde{2}$ — СФ, $\tilde{3}$ — сегнетоэлектрическая фаза, $\tilde{4}$ — СЭФ-1, $\tilde{5}$ — СЭФ-2. На вставке детально показана область существования СФ на фазовой P, T -диаграмме.



$$F = F_Q + F_Q, v,$$

$$F_Q = \omega_k^2 Q_k Q_k^* + \frac{1}{2} B (Q_k Q_k^*)^2 + \frac{1}{3} C (Q_k Q_k^*)^3 + \dots,$$

$$F_{Q, v} = \sum_{i=1}^3 a_i Q_k Q_k^* U_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 b_i Q_k Q_k^* U_i^2 + \beta_0 Q_0 U_5 + \beta_3 (Q_{1/2}^3 + Q_{1/3}^3) U_4 + \beta_5 (Q_{2/3}^3 + Q_{2/5}^3) U_5 + \beta_7 (Q_{1/7}^3 + Q_{2/7}^3) U_4 + \beta_2^* Q_{k_0}^2 U_6 (K') + \beta_3^* Q_{k_0}^2 U_4 (K''), \quad (1)$$

где $\omega_k^2 = A_0 (T - T_0) + h (k_0 - |k|)^2$ — частота мягкой моды; $K' = a^* - 2k_0$; $K'' = a^* - 3k_0$; $U_1 - U_6$ — компоненты деформаций; Q_{k_0} , $Q_{1/7}$, $Q_{1/3}$, $Q_{1/5}$, Q_0 — нормальные координаты фононов в НФ, СФ, сегнетоэлектрической фазе, СЭФ-1 и СЭФ-2 соответственно. Дальнейший анализ поведения упругих свойств в настоящей работе будет касаться главным образом области НФ. Особая роль здесь принадлежит двум последним членам разложения (1), которые для ультразвуковых частот, когда волновой вектор УЗВ $q \ll K' (K'')$, согласно [10, 11], принимают вид

$$\begin{aligned} & \frac{3}{2} Q_{k_0}^* R_{k_0+q} U_6(q), \\ & \frac{3}{2} Q_{k_0}^2 Q_{q^*-2k_0+q} U_4(q), \end{aligned} \quad (2)$$

где R_{k_0+q} и $Q_{a^*-2k_0+q}$ — изменения нормальных координат верхней моды и второй гармоники модуляции структуры под влиянием деформаций U_6 и U_4 соответственно. Проводя над выражением (1) обычные преобразования (см., например, [12]), получаем следующие выражения для изменений скоростей и затухания поперечных УЗВ в НФ:

$$\Delta V_4 = \frac{1}{2\rho V_4} \left[b_4 Q_*^2 - \frac{\beta_3^2 Q_*^2}{2\omega_\phi^2 (1 + \Omega^2 \tau_\phi^2)} \right], \quad (3a)$$

$$\Delta \alpha_4 = \frac{1}{\rho V_4^2} \frac{\beta_3^2 Q_*^2 \Omega^2 \tau_\phi}{4\omega_\phi^2 (1 + \Omega^2 \tau_\phi^2)}, \quad (3b)$$

$$\Delta V_5 = \frac{1}{2\rho V_5} b_5 Q_*^2, \quad (4a)$$

$$\Delta \alpha_5 = 0, \quad (4b)$$

$$\Delta V_6 = \frac{1}{2\rho V_6} \left[b_6 Q_*^2 - \frac{2\beta_2^2 Q_*^2}{\omega_R^2 (1 + \Omega^2 \tau_R^2)} \right], \quad (5a)$$

$$\Delta \alpha_6 = \frac{1}{\rho V_6^2} \frac{\beta_2^2 Q_*^2 \Omega^2 \tau_R}{\omega_R^2 (1 + \Omega^2 \tau_R^2)}, \quad (5b)$$

где $Q_*^2 = A_0 (T_i - T) / B$ — равновесное значение амплитуды параметра порядка; $\Omega = qV$ — частота УЗВ; $\omega_\phi^2 = hK''^2 = h [(3\xi - 1) a^*]^2$ и τ_ϕ — частота и время релаксации неголдстоуновского фазона; ω_R и τ_R — частота и время релаксации верхней моды; ρ — плотность кристалла. Из приведенных уравнений следует, что температурные зависимости скоростей поперечных УЗВ в области ФП из ПФ в НФ должны испытывать изломы, причем в соответствии с экспериментом $b_4 > 0$, $b_5 > 0$ и $b_6 < 0$. Резкое уменьшение скорости УЗВ V_4 и возрастание затухания $\Delta \alpha_4$ при приближении к T_c обусловлены вкладом неголдстоуновского фазона. В отличие от ТМАТХ—Mn [5] его влияние на упругие свойства кристаллов ТМАТХ—Fe, подобно как и в случае ТМАТХ—Zn [4] и ТМАТХ—Co [6], проявляется уже при атмосферном давлении. Это объясняется существенно меньшим значением частоты ω_ϕ , поскольку точка конденсации мягкой моды в этих кристаллах при $P = 0.1$ МПа по сравнению с ТМАТХ—Mn является смещенной к точке $a^*/3$ зоны Бриллюэна, а $\omega_\phi \rightarrow 0$ при $\xi \rightarrow 1/3$. При этом, как следует из рис. 1, с увеличением давления отрицательный вклад в изменение скорости ΔV_4 и величина аномального затухания $\Delta \alpha_4$ в НФ возрастают. Последнее свидетельствует об усилении влияния неголдстоуновского фазона на упругие свойства, что вызвано перемещением под влиянием давления минимума мягкой моды в зоне Бриллюэна от $a^*/2$ к $a^*/3$ и является типичным для всех кристаллов группы ТМАТХ—X [4-7]. На основании второго члена в выражении (3a) также можно легко объяснить наличие при низких давлениях в зависимостях $V_4(T)$ наклонной «полки» в области СФ (рис. 1). Подобно кристаллам ТМАТХ—Co [6] ее существование обусловлено постоянством волнового параметра ξ в СФ ($\xi = 3/7$), вследствие чего частота ω_ϕ в интервале температур $T'_c - T_c$ не изменяется. В случае же НФ на зависимость $V_4(T)$, кроме изменяющейся с температурой амплитуды параметра порядка, влияет также температурная зависимость частоты фазона. Важно при этом отметить, что для корректного объяснения зависимостей $V_4(T)$ и $\Delta \alpha_4(T)$ в области СФ необходимо учитывать вклады, следующие из других смешанных инвариантов разложения (1), например, за счет инварианта $\beta_7 (Q_{i_7}^j + Q_{i_7}^{*j}) U_4(0)$. Однако учет последнего является чисто формальным, поскольку величина его вклада в упругие свойства пропорциональна $|Q_{i_7}^j|^{12}$, что на несколько порядков малости выше, чем в рассмотренном нами случае.

Температурное поведение скорости УЗВ V_6 (рис. 2) в НФ при низких давлениях также нельзя полностью объяснить лишь при учете первого члена в выражении (5a). В частности, зависимость $V_6 \sim (T_i - T)^{2\beta}$, где критический индекс $\beta \approx 0.58$ резко отличается от его значения, определенного из структурных исследований ($\beta \approx 0.36$) [1]. Кроме того, сильное уменьшение V_6 в НФ сопровождается затуханием, тогда как смешанный инвариант $b_6 Q_k Q_k U_6^2$ ни-

когда не приводит к аномалиям затухания, если не учитывать флуктуаций параметра порядка. Наблюдаемое необычное температурное поведение скорости и затухания этой УЗВ в области низких давлений является прямым следствием существенного влияния на упругие свойства верхней моды. При этом ее вклад в $V_6(T)$ и $\Delta\alpha_6(T)$ с повышением давления подавляется, что вызвано повышением частоты ω_R вследствие смещения минимума мягкой моды от края зоны Бриллюэна и хорошо согласуется с результатами исследований остальных кристаллов группы ТМАТХ—Х [4-7].

В заключение обсудим температурные зависимости скорости и затухания УЗВ V_5 . В разложении свободной энергии (4) фигурируют два члена, с помощью которых можно объяснить ее аномальное поведение. При низких давлениях, когда температура ФП в СЭФ-2 находится вдали от НФ, зависимости $V_5(T)$ и $\Delta\alpha_5(T)$ определяются соотношениями (4а) и (4б), которые следуют из учета члена $b_5 Q_{k_0} Q_{k_0}^* U_5^2$. Экспериментальные данные согласуются с указанными соотношениями. В частности, зависимости $V_5(T)$ при $T=T_i$ характеризуются изломом, а затухание в области этого ФП отсутствует. Изменение же характера температурных зависимостей V_5 и $\Delta\alpha_5$ при высоких давлениях объясняется возрастающей ролью члена $\beta_0 Q_0 U_5$, который обуславливает смягчение упругого модуля C_{55} в связи с «приближением» ФП в СЭФ-2 со спонтанной деформацией U_5^2 . Особенно четко такое смягчение проявляется в области прямого ФП из ПФ в СЭФ-2, где изменение скорости V_5 подчиняется закону Кюри—Вейса

$$\Delta V_5 = \begin{cases} \frac{1}{2\rho V_5} \frac{\beta_0^2}{A_0 (T - T_0)}, & T > T_0, \\ \frac{1}{2\rho V_5} \frac{\beta_0^2}{2A_0 (T_0 - T)}, & T < T_0, \end{cases} \quad (6a)$$

а затухание

$$\Delta\alpha_5 = \begin{cases} \frac{1}{2\rho V_5^2} \frac{1}{A_0 (T - T_0)} \frac{\beta_0^2 \Omega^2 \tau_0}{(1 + \Omega^2 \tau_0^2)}, & T > T_0, \\ \frac{1}{2\rho V_5^2} \frac{1}{2A_0 (T_0 - T)} \frac{\beta_0^2 \Omega^2 \tau_0}{(1 + \Omega^2 \tau_0^2)}, & T < T_0, \end{cases} \quad (6b)$$

где τ_0 — время релаксации мягкой моды для СЭФ-2. Хорошее согласие экспериментально полученных результатов с зависимостями (6а) и (6б) для УЗВ V_5 фактически подтверждает наличие собственного сегнетоэластического ФП.

Список литературы

- [1] Mashiyama H., Tanisaki S. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. N 2. P. L455—L459.
- [2] Shimizu H., Abe N., Kokubo N., Yasuda N., Fujimoto S., Yamaguchi T., Sawada S. // Solid State Commun. 1980. V. 34. N 2. P. 363—368.
- [3] Gesi K. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. N 1/4. P. 269—286.
- [4] Влох О. Г., Есаян С. Х., Китык А. В., Мокрый О. М. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53. № 7. С. 1364—1368.
- [5] Влох О. Г., Китык А. В., Мокрый О. М. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1044—1051.
- [6] Влох О. Г., Китык А. В., Мокрый О. М. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 4. С. 894—899.
- [7] Влох О. Г., Китык А. В., Мокрый О. М. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2558—2562.
- [8] Papadakis E. P. // J. Acoustic Soc. Amer. 1967. V. 42. N 5. P. 1045—1051.
- [9] Mashiyama H. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 6. P. 2270—2277.
- [10] Lemanov V. V., Esayan S. Kh. // Ferroelectrics. 1987. V. 73. N 1/2. P. 125—144.
- [11] Dvorak V., Esayan S. Kh. // Solid State Commun. 1982. V. 44. N 5. P. 901—903.
- [12] Есаян С. Х. // Препринт ФТИ АН СССР № 963, 964. Л., 1985.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило в Редакцию
10 июля 1991 г.
В окончательной редакции
27 августа 1991 г.