

Акустические исследования ферроэластического фазового перехода в кристалле LiCsSO_4

© А.К. Раджабов, Е.В. Чарная

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

E-mail: ali.radzhabov@pobox.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 25 сентября 2000 г.)

Проведены акустические исследования температурных зависимостей скорости и поглощения ультразвуковых волн в кристалле LiCsSO_4 в интервале температур 190–295 К, включающем область псевдособственного ферроэластического фазового перехода II рода (202 К). Обнаружено уменьшение скорости поперечной xu акустической моды при фазовом переходе более чем в 6 раз. Показана возможность проведения ультразвуковых исследований в области и ниже температуры ферроэластического фазового перехода. Результаты интерпретируются в рамках теории Ландау. Для волн, не связанных с мягкой модой, обнаружены аномалии, предположительно обусловленные наличием промежуточной фазы, на существование которой указывалось в ряде работ.

Кристалл литиево-цезиевого сульфата LiCsSO_4 интересен как материал, испытывающий фазовое превращение и имеющий при низких температурах ферроэластическую доменную структуру (см., например, работу [1] и ссылки в ней). Отмечаются также высокие оптические качества кристалла [1] и его необычные термические свойства [2], что делает LiCsSO_4 перспективным материалом для практического применения. В связи с этим кристалл LiCsSO_4 является объектом многочисленных исследований, проводимых различными методами.

LiCsSO_4 — представитель семейства соединений типа $ACBX_4$ (семейство сульфата калия), где A, C — щелочные металлы или ионы NH_4 , а BX_4 — тетраэдрические ионы SO_4 , SeO_4 и другие [3]. Согласно работам [4–8], LiCsSO_4 претерпевает структурный фазовый переход при температуре около 202 К из параэластической фазы с ромбической точечной группой mmm в ферроэластическую моноклинную структуру класса $2/m$ без изменения числа атомов в элементарной ячейке. В [7] на основании наблюдений в поляризационный микроскоп был сделан вывод, что переход в группу $2/m$ осуществляется через промежуточную фазу с неустановленной, предположительно моноклинной, симметрией в интервале температур 206–199 К. В дальнейшем результаты рентгеновских и калориметрических исследований [4,8,9] не подтвердили наличия такой промежуточной фазы, а сам переход трактовался авторами как типичный фазовый переход II рода. Однако в работах [2,10], посвященных изучению фазового перехода в LiCsSO_4 методами электронного парамагнитного резонанса, вновь сообщается о промежуточной структуре в вышеуказанном температурном интервале. Таким образом, вопрос о механизме перехода в LiCsSO_4 из пара- в ферроэластическую фазу остается не вполне ясным.

Свойства LiCsSO_4 исследовались также методами комбинационного рассеяния света [11], ядерного магнитного резонанса [1,12] и другими. Было установлено, что пе-

реход в ферроэластическую фазу сопряжен с сильным смягчением акустической фононной моды, связанной со сдвиговой компонентой ε_{xy} тензора деформации. В то же время первичный (микроскопический) параметр порядка характеризует упорядочение сульфатных тетраэдров [7], и по терминологии [13] фазовый переход является псевдособственным ферроэластическим переходом, при котором первичный параметр η и компонента сдвиговой деформации ε_{xy} линейно связаны друг с другом. В связи с ферроэластическим характером фазового перехода в LiCsSO_4 проводились исследования упругих свойств кристалла. Температурные зависимости динамических модулей упругости $c_{\alpha\beta}$ (α, β — индексы Фойгта) изучались в основном методами манделштамбриллюэновского рассеяния света [5] и ультразвуковыми методами [14–16]. Было обнаружено сильное уменьшение модуля c_{66} , а также выявлены слабые аномалии ряда других компонент тензора упругости в области фазового перехода. Наиболее полная информация для всех независимых модулей $c_{\alpha\beta}$ группы mmm в широкой области температур, включающей точку Кюри T_c , представлена в [5]. В работах [14,15] из-за сильного рассеяния ультразвуковой волны на доменной ферроэластической структуре [17] не удалось измерить значение скорости звука непосредственно в области и ниже температуры фазового перехода ни для одного из выбранных направлений. Отметим, что в [15] проводились измерения только для волны, связанной с упругой постоянной c_{66} , а в [14] изучались семь независимых компонент $c_{\alpha\beta}$. Впервые измерения скорости поперечной ультразвуковой волны, сопряженной с мягкой акустической модой, в ферроэластической фазе были проведены в [16]. В работах [5,14–16] не сообщалось об обнаружении аномалий упругих модулей, свидетельствующих о существовании промежуточной фазы.

В настоящей работе представлены результаты детальных ультразвуковых исследований кристалла LiCsSO_4 в

интервале температур 190–295 К, включающем точку Кюри. Проводились измерения температурных зависимостей относительных изменений скорости и коэффициента поглощения для поперечной звуковой волны, распространяющейся вдоль ромбической кристаллографической оси x , с поляризацией вдоль оси y и для продольных волн с направлениями распространения $[100]$, $[101]$ и $[011]$ ромбической фазы. Ранее исследований температурной зависимости поглощения звука в LiCsSO_4 не проводилось.

1. Эксперимент

Бесцветные, прозрачные кристаллы LiCsSO_4 выращивались из водных растворов при постоянной температуре 315 К. Выращенные кристаллы имели псевдогексагональную симметрию с двойниками, которые можно наблюдать в поляризованном свете. Состав полученных кристаллов контролировался с помощью химического и рентгеновского анализов. Образцы для исследований вырезались из свободных от двойникования частей в форме параллелепипедов размером около $5 \times 5 \times 5$ мм со сторонами, параллельными ромбическим осям, и под углом 45° к ним. Образцы, предназначенные для измерений скорости и поглощения χ -моды, связанной с упругой постоянной c_{66} , имели размер $1 \times 5 \times 5$ мм. Погрешность в ориентации вдоль кристаллографических осей составляла не более 1° , плоскопараллельность граней была не хуже $5 \mu\text{m}$.

Измерения проводились с помощью нескольких вариантов эхо-импульсного метода [18] на частоте 5.5 МГц. Для акустической χ -моды вследствие сильного затухания звука в ферроэластической фазе использовалась методика, разработанная для сильно поглощающих сред: наблюдалась интерференция импульса, прошедшего через образец, с импульсом, отраженным от его передней грани [19]. В области наибольшего поглощения скорость звука определялась путем измерения времени прохождения импульса через образец.

Все измерения проводились при медленном охлаждении и нагреве образца со скоростью, не превышающей $0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Перед каждым измерением образец термостабилизировался в течение 5, а ниже 260 К — в течение 15 мин. За это время устанавливалось стабильное значение акустических параметров. При этом точность стабилизации температуры составляла 0.05 К, температурный градиент в образце не превышал $0.02 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$. Погрешность относительных измерений в парафазе составляла для скорости $10^{-2}\%$, для затухания — 10%. В области и ниже температуры перехода в ферроэластическую фазу погрешности измерений акустических параметров для χ -моды могли увеличиваться до 1% и 50% соответственно.

Результаты, полученные для χ -моды в режиме охлаждения от комнатной температуры, показаны на рис. 1,

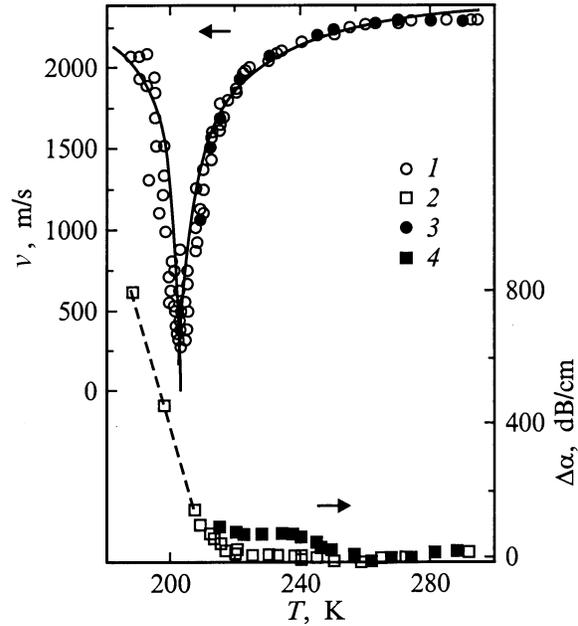


Рис. 1. Температурные зависимости скорости v и относительного коэффициента затухания $\Delta\alpha$ для поперечной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль оси x , с поляризацией вдоль оси y в кристалле LiCsSO_4 . 1, 2 — охлаждение, 3, 4 — нагрев. Сплошной линией показана теоретическая зависимость для скорости, полученная из выражений (4) и (5). Штриховая линия проведена для наглядности.

из которого видно, что скорость χ -волны сильно уменьшается вблизи точки Кюри. Такое температурное поведение свойственно для обратной восприимчивости, сопряженной с параметром порядка, или макровеличине, линейно связанной с первичным параметром порядка, при собственных (псевдособственных) ферроэластических переходах (см., например, [20]). Отметим, что минимальное значение скорости χ -волны составило $380 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, что в пределах экспериментальной ошибки совпадает с минимальным значением $340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, полученным в [5] методом мандельштам-бриллюэновского рассеяния. Минимальному значению скорости соответствует смягчение модуля упругости c_{66} до величины $5.0 \cdot 10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ при комнатной температуре (при расчете модуля упругости плотность кристалла принималась равной $3.442 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [5]). На рис. 1 показана также температурная зависимость коэффициента затухания звуковой волны. Видно, что затухание резко возрастало при приближении к точке Кюри со стороны высоких температур и продолжало увеличиваться с уменьшением температуры ниже T_c . При $T = 190 \text{ K}$ затухание звука возрастало настолько, что сигналы полностью терялись в шумах и проводить измерения становилось невозможным. При последующем нагреве от низких температур из-за трудностей выявления и идентификации сигналов измерения возобновлялись только при $T > 210 \text{ K}$. Данные, полученные в режиме нагрева, также показаны на

рис. 1. Видно, что скорость ху-моды при нагреве в пределах ошибки измерений совпадала со скоростью при охлаждении. Затухание звука при нагреве несколько превышало затухание при охлаждении, что, по-видимому, связано с ухудшением акустического контакта при низких температурах.

На рис. 2–4 представлены температурные зависимости скорости и затухания звука для других изученных нами

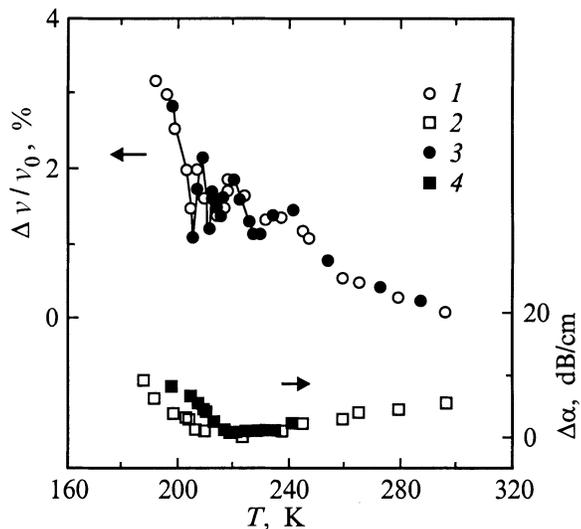


Рис. 2. Температурные зависимости относительного изменения скорости $\Delta v/v_0$ и относительного коэффициента затухания $\Delta\alpha$ для продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль направления [011] в кристалле LiCsSO_4 . 1, 2 — охлаждение, 3, 4 — нагрев. Сплошная линия проведена для наглядности.

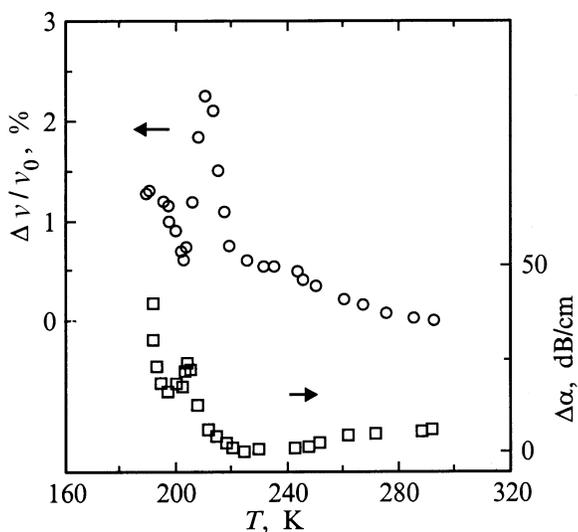


Рис. 3. Температурные зависимости относительного изменения скорости $\Delta v/v_0$ и относительного коэффициента затухания $\Delta\alpha$ для продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль направления [100] в кристалле LiCsSO_4 , полученные в режиме охлаждения.

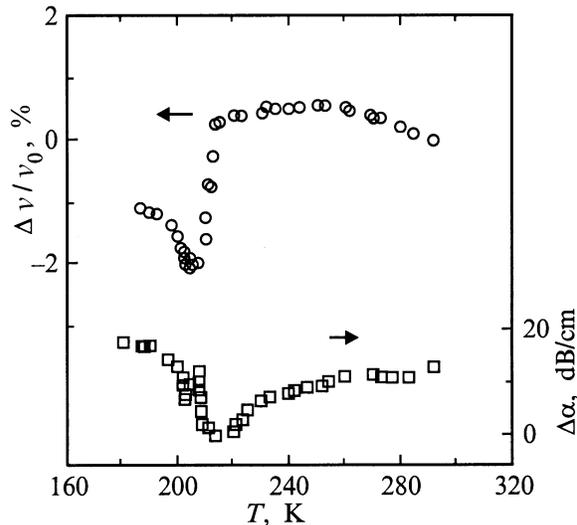


Рис. 4. Температурные зависимости относительного изменения скорости $\Delta v/v_0$ и относительного коэффициента затухания $\Delta\alpha$ для продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль направления [101] в кристалле LiCsSO_4 , полученные в режиме охлаждения.

акустических мод. Для продольных волн, распространяющихся в направлениях [011], [100] и [101] ромбической фазы, были зарегистрированы значительно меньшие, чем для ху-моды, изменения скорости в области фазового перехода и относительно слабое возрастание затухания ультразвука вблизи T_c и ниже, что свидетельствует о слабом взаимодействии первичного параметра порядка с деформациями для этих волн. Применение ультразвукового метода, обладающего большей точностью по сравнению с методом мандельштам-бриллюэновского рассеяния света, позволило выявить ряд не отмеченных ранее аномалий. В частности, для волны с направлением распространения [011] в области фазового перехода наблюдалось немонокотное изменение скорости с температурой, не сопровождающееся заметными изменениями коэффициента затухания (рис. 2). Для хх-моды при приближении к точке Кюри наблюдались небольшие максимумы скорости и затухания (рис. 3). Для ультразвуковой волны, распространяющейся в направлении [101] (рис. 4), как и в [5], отмечено незначительное уменьшение скорости вблизи T_c , сопровождающееся слабым увеличением затухания. Результаты, представленные на рис. 2–4, воспроизводились в пределах погрешности в последующих циклах охлаждения–нагрев.

2. Обсуждение результатов

Для описания аномалий скорости ху-моды при фазовом переходе можно применить термодинамическую теорию Ландау. Учитывая псевдособственный характер перехода в LiCsSO_4 , основные слагаемые в разложении Ландау по степеням параметра порядка и деформаций согласно

общей схеме, изложенной в [13], можно записать в следующем виде:

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha_0(T - T_0)\eta^2 + \beta\eta^4 + \gamma\eta\varepsilon_{xy} + \frac{1}{2}c_{66}^0\varepsilon_{xy}^2 + \frac{1}{2}\sum' c_{ijkl}^0\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} + \dots, \quad (1)$$

где Φ_0 — значение термодинамического потенциала в парафазе в отсутствие деформаций, T_0 — температура фазового перехода для зажатого кристалла ($T_0 = T_c - \gamma^2/(\alpha_0 c_{66}^0)$), η — параметр порядка, ε_{ij} — компоненты тензора деформации, c_{ijkl}^0 — модули упругости в парафазе, i, j, k, l независимо принимают значения x, y, z . Штрих в последнем члене означает, что в нем отсутствует слагаемое с c_{66}^0 . Комбинируя (1) с уравнением релаксации параметра порядка [21]

$$\Gamma \frac{d\eta}{dt} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}$$

(Γ — кинетический коэффициент) и обобщенным законом Гука

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_{kl}} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl},$$

можно получить общие выражения для скорости v и дополнительного поглощения $\Delta\alpha$ для упругой волны, связанной с мягкой модой, выше и ниже температуры фазового перехода

$$v = \sqrt{\frac{2}{\rho}} \frac{c_{66}}{\sqrt{c_{66} + c_{66}'}}}, \quad (2)$$

$$\Delta\alpha = \omega\sqrt{\frac{\rho}{2}} \frac{\sqrt{c_{66} - c_{66}'}}{c_{66}}, \quad (3)$$

где

$$c_{66} = c_{66}^0 \sqrt{\frac{((T - T_c)/(T - T_0))^2 + \omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}},$$

$$c_{66}' = c_{66}^0 \frac{1 + \omega^2\tau^2 - ((T_c - T_0)/(T - T_0))}{1 + \omega^2\tau^2}$$

для $T > T_c$ и

$$c_{66} = c_{66}^0 \sqrt{\frac{1 + (\omega\tau/2)^2}{\left[\frac{T_c - T_0}{2(T_c - T)} + 1\right]^2 + (\omega\tau/2)^2}},$$

$$c_{66}' = c_{66}^0 \frac{1 + (\omega\tau/2)^2 + \frac{T_c - T_0}{2(T_c - T)}}{\left[\frac{T_c - T_0}{2(T_c - T)} + 1\right]^2 + (\omega\tau/2)^2}$$

для $T < T_c$. В уравнениях (2), (3) ω — частота звука, $\tau = \Gamma/[\alpha_0(T - T_0)]$ — время релаксации параметра порядка в парафазе, c_{66} — эффективный модуль упругости, c_{66}' — вещественная часть эффективного модуля упругости. Скорости других акустических мод в рамках

модели (1) при фазовом переходе не изменяются, и дополнительное поглощение звука для них равно нулю.

Сравнивая экспериментальные результаты настоящей работы с данными, полученными вблизи T_c в [5], нетрудно видеть, что в частотном интервале от единиц мегагерц до десятка гигагерц отсутствует дисперсия скорости. Таким образом, для теоретического анализа температурных зависимостей скорости xu -волны можно пользоваться полученными из (2) и (3) низкочастотными выражениями, совпадающими с соответствующими выражениями, приведенными в [20],

$$v = \sqrt{\frac{c_{66}^0}{\rho}} \left(\frac{T - T_c}{T - T_0} \right)^{1/2} \quad (4)$$

для $T > T_c$ и

$$v = \sqrt{\frac{c_{66}^0}{\rho}} \left(\frac{T_c - T}{T_c - T + \frac{T_c - T_0}{2}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

для $T < T_c$. Наилучшее согласие полученной из (4) и (5) теоретической зависимости $v(T)$ с экспериментом достигается при $T_c - T_0 = 15$ К и $c_{66}^0 = 2.2 \cdot 10^{10}$ Н · м⁻², что соответствует скорости xu -моды при комнатной температуре $v_{xy}^0 = 2530$ м · с⁻¹ (рис. 1). Величина v_{xy}^0 , принятая для согласования теории и эксперимента, несколько отличается от значения v_{xy}^0 , измеренного при комнатной температуре (рис. 1), что, вероятно, связано с учетом в разложении Ландау (1) слагаемых более высокого порядка по ε_{xy} и η . Определенная нами разность $T_c - T_0 = 15$ К указывает на достаточно сильную связь между параметром порядка η и деформацией ε_{xy} .

Рассмотрим изменение упругих характеристик вблизи T_c для других изученных мод. Для продольной волны, распространяющейся вдоль кристаллографического направления [101] (рис. 4), наблюдалось некоторое уменьшение скорости звука вблизи T_c при охлаждении. При этом на фоне затухания звука, по-видимому обусловленного главным образом рассеянием, просматривается слабо выраженный пик вблизи минимума скорости. Наиболее вероятное объяснение такого поведения акустических параметров состоит в слабом "подмешивании" мягкой моды в эффективный модуль упругости данной продольной волны из-за некоторой неточности в ориентации исследуемых образцов.

Для продольной акустической волны, распространяющейся вдоль направления [100], несколько выше T_c , наблюдался максимум скорости, сопровождающийся пиком поглощения (рис. 3). Скорость продольной волны, распространяющейся вдоль направления [011] кристалла, испытывала немонотонные изменения выше T_c (рис. 2). Выявленные отклонения повторяются в общих чертах в циклах охлаждение–нагрев. Обнаруженные изменения скорости не превышали по величине 1% и не могли быть зарегистрированы в работе [5] в силу недостаточной для этого точности метода мандельштам-бриллюэновского

рассеяния света. Из рис. 2 также видно, что отмеченные для данной моды аномалии в температурном поведении скорости звука не сопровождаются видимыми в пределах точности измерений аномалиями коэффициента поглощения.

Немонотонное изменение скорости ультразвука, распространяющегося вдоль кристаллографического направления $[011]$, так же как и поведение упругих характеристик волны, распространяющейся вдоль оси $[100]$, не может быть объяснено с помощью теории Ландау для псевдособственного ферроэластического перехода II рода. Можно предположить, что выявленные аномалии могут быть связаны с наличием некоторой промежуточной фазы в кристалле LiCsSO_4 , на возможное присутствие которой указывалось в [2,7,10].

Таким образом, в настоящей работе в температурном интервале 190–295 К, включающем в себя область ферроэластического фазового перехода, для кристалла LiCsSO_4 проведены измерения скорости и затухания звука для поперечной λ_u -моды и продольных волн с направлениями распространения $[011]$, $[100]$, $[101]$. Выявлено смягчение модуля упругости c_{66} и возрастание затухания λ_u -волны в области T_c . Обнаружены аномалии температурного поведения скоростей и коэффициентов затухания продольных ультразвуковых волн, свидетельствующие в пользу предположения о наличии промежуточной фазы при переходе в ферроэластическое состояние. Показана возможность проведения акустических измерений в области собственных (псевдособственных) ферроэластических фазовых переходов II рода.

Авторы благодарят Т. Краjewski за предоставление кристаллов для исследований.

Список литературы

- [1] A.R. Lim, S.Y. Jeong. Solid State Commun. **113**, 9, 513 (2000).
- [2] S.K. Misra, L.E. Misiak. Phys. Rev. **B48**, 18, 13 579 (1993).
- [3] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). Наука, Новосибирск (1993). 285 с.
- [4] К.С. Александров, Л.И. Жеребцова, И.М. Искорнев, А.И. Круглик, Л.В. Розанов, И.Н. Флеров. ФТТ **22**, 12, 3673 (1980).
- [5] B. Mroz, H. Kiefte, M.J. Clouter, J.A. Tuszynski. Phys. Rev. **B36**, 7, 3745 (1987).
- [6] T. Hidaka. Phys. Rev. **B45**, 1, 440 (1992).
- [7] А.И. Круглик, М.А. Симонов, Е.П. Железин, Н.В. Белов. ДАН СССР **247**, 6, 1384 (1979).
- [8] T. Asahi, K. Hasebe. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 12, 4184 (1988).
- [9] A. Pietraszko, P.E. Tomaszewski, K. Lukaszewicz. Phase Trans. **2**, 2, 141 (1981).
- [10] Jiang-Tsu Yu, Shen-Yuan Chou, Shu-Jeu Huang. J. Phys. Chem. Sol. **49**, 3, 289 (1988).
- [11] M.N. Shashikala, N. Chandrabhas, K. Jayaram, A. Jayaraman, A.K. Sood. J. Phys. Chem. Sol. **55**, 2, 107 (1994).
- [12] A.R. Lim, S.Y. Jeong. J. Phys. Chem. Sol. **60**, 11, 1773 (1999).
- [13] P. Toledano, M.M. Fejer, B.A. Auld. Phys. Rev. **B27**, 9, 5717 (1983).
- [14] К.С. Александров, М.П. Зайцева, Л.А. Шабанова, О.В. Шиманская. ФТТ **23**, 8, 2440 (1981).
- [15] H. Ozeki, A. Sawada. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 7, 2047 (1982).
- [16] E.V. Charnaya, A.K. Radzhabov. Ferroelectrics **158**, 7 (1994).
- [17] B. Litov, C.W. Garland. Phys. Rev. **B2**, 11, 4597 (1970).
- [18] J. Williams, J. Lamb. J. Acoust. Soc. Am. **30**, 308 (1958).
- [19] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, A.K. Radzhabov. Phys. Stat. Sol. (b) **181**, 337 (1994).
- [20] T.V. Quinh, G. Schmidt, N.R. Ivanov, L.A. Shuvalov. Phys. Stat. Sol. (a) **36**, 1, K85 (1976).
- [21] Л.Д. Ландау, И.М. Халатников. ДАН СССР **96**, 3, 472 (1954).