

УДК 537.94

©1993

НЕСОРАЗМЕРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В КРИСТАЛЛАХ Rb_2ZnBr_4

II. ВОЗДЕЙСТВИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ УПРУГИХ И ДВУПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СВОЙСТВ

А.В.Китык, В.П.Сопрунюк, О.Г.Влоз

Изучено влияние гидростатического давления на температурные зависимости оптического дупреломления, скоростей и затухания ультразвуковых волн в области несоразмерных фазовых переходов кристаллов Rb_2ZnBr_4 . В области давлений 220–380 МПа обнаружена новая фаза высокого давления. На основе исследований построена фазовая P, T диаграмма. Полученные результаты обсуждаются в рамках феноменологической теории.

В нашей предыдущей работе [1] проводились исследования температурных зависимостей скоростей ультразвуковых волн (УЗВ) и электроакустического эффекта в области несоразмерных фазовых переходов (ФП) кристаллов Rb_2ZnBr_4 . В случае поперечных УЗВ $V_5(\mathbf{q} \parallel \mathbf{a})$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $V_6(\mathbf{q} \parallel \mathbf{a})$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ было обнаружено существенное уменьшение их скоростей в окрестности ФП из несоразмерной фазы (НФ) в полярную. Предполагалось, что наблюдаемое необычное температурное поведение указанных скоростей УЗВ связано с появлением вблизи T_c областей новых модулированных фаз, сосуществующих наряду с основной структурой с волновым вектором $k = (5/17)c^*$.

Настоящая работа является продолжением предыдущих наших исследований. В ней реализуется возможность использовать внешнее гидростатическое давление как дополнительный фактор влияния на области сосуществования модулированных фаз вблизи T_c , а следовательно, и на температурное поведение упругих и дупреломляющих свойств в области ФП. Сама идея изучения фазовых P, T диаграмм несоразмерных сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков акустическими и оптическими методами не столь нова. Подобные исследования ранее уже проводились нами для ряда кристаллов группы $A_2\text{BX}_4$ (см., например, [2–4]). Более того, фазовая P, T диаграмма несоразмерных сегнетоэлектриков Rb_2ZnBr_4 изучалась в работах [5, 6] диэлектрическим и радиоспектроскопическим методами. Однако полученные в них результаты являются в значительной мере противоречивыми, особенно для области высоких давлений. К тому же природа фаз, индуцированных внешним гидростатическим давлением, фактически остается невыясненной, поэтому актуальность постановки дополнительных исследований, связанных с изучением упругих

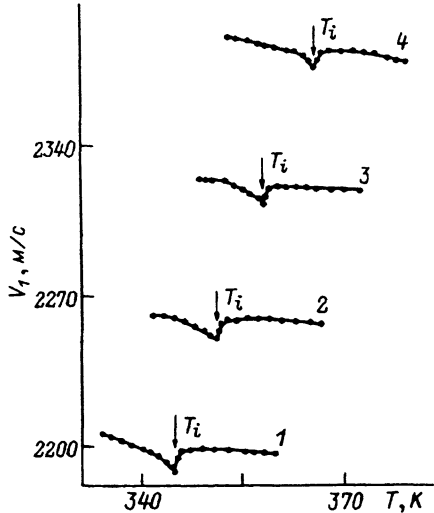


Рис. 1. Температурные зависимости скорости продольной УЗВ V_1 .
 P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 110,
 3 — 240, 4 — 380.

и двупреломляющих свойств кристаллов Rb_2ZnBr_4 в области высоких давлений, представляется, на наш взгляд, вполне очевидной.

Методика выращивания кристаллов Rb_2ZnBr_4 , их установка в кристаллографической системе координат и метод определения скоростей УЗВ описаны в нашей предыдущей работе [1]. Затухание УЗВ ($f = 10$ МГц) определялось путем сравнения экспоненциально убывающих амплитуд эхо-импульсов с абсолютной точностью 10–15%. Изменение оптического двупреломления определялось методом Сенармона ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) с точностью 10^{-7} . Для исследований использовалась камера, которая позволяла проводить акустические и оптические измерения при давлениях 0.1–600 МПа в температурном интервале 150–450 К. В качестве передающей жидкости использовался бензин. Исследования проводились при постоянных давлениях и медленном охлаждении образцов со скоростью 0.1–0.2 К/мин.

Результаты исследований температурных зависимостей двупреломления, скоростей и затухания УЗВ кристаллов Rb_2ZnBr_4 при различных величинах гидростатического давления показаны на рис. 1–6. Обозначения температур ФП, фигурирующих на этих рисунках, становятся понятными из фазовой P, T диаграммы (рис. 7).

На рис. 1 приведены изобарические температурные зависимости скоростей продольных УЗВ $V_1(q \parallel a)$, $E \parallel a$ для области перехода из параэлектрической фазы в НФ. Характер температурной зависимости скорости указанной волны не претерпевает существенного изменения под влиянием гидростатического давления. При этом происходит лишь смещение температуры ФП T_1 в высокотемпературную область. Аналогичная неизменность вида температурных зависимостей вблизи ФП параэлектрическая фаза–НФ при воздействии давления наблюдается также и в случае скоростей всех остальных УЗВ, включая поперечные.

Наиболее существенные изменения температурных зависимостей скоростей и затухания ультразвука под влиянием давления имеют место для УЗВ V_5 и V_6 в области ФП из НФ в соразмерную фазу. При атмосферном давлении скорости указанных УЗВ характеризуются заметным

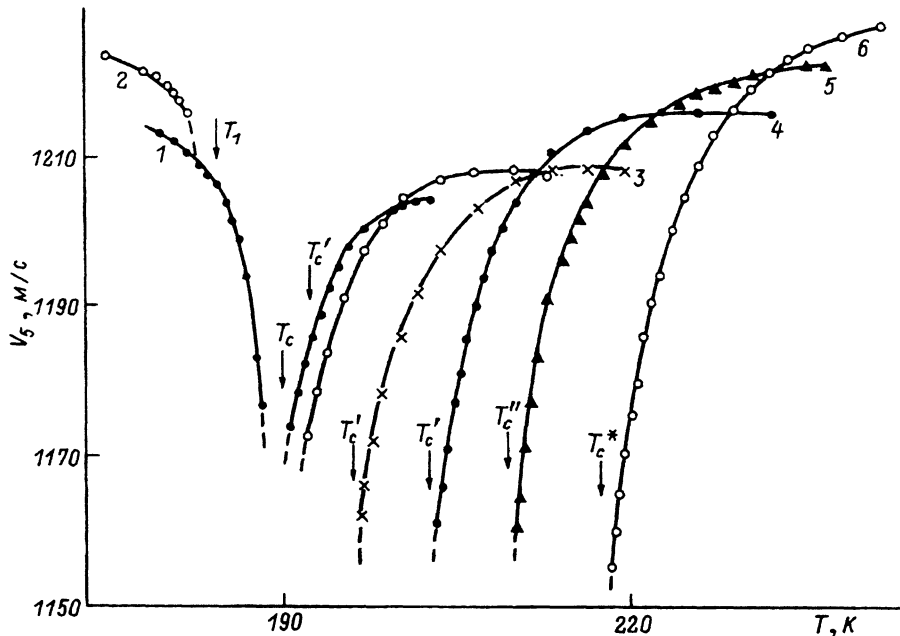


Рис. 2. Температурные зависимости скорости поперечной УЗВ V_5 .
 P , МПа: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 95, 4 — 180, 5 — 295, 6 — 393.

уменьшением вблизи T_c [1]. В случае скорости УЗВ V_5 (рис. 2) эта тенденция усиливается с приложением гидростатического давления, причем при $P > 20$ МПа в исследуемых нами кристаллах наблюдается расщепление линии ФП $T_c(P)$ на две линии — $T_c'(P)$ и $T_1(P)$ (рис. 7) с образованием фазы $\tilde{3}$, характеризующейся сильным затуханием этой УЗВ (рис. 3). Существенное уменьшение скорости УЗВ V_5 и возрастание ее затухания $\Delta\alpha_5$ наблюдаются также в области ФП из НФ в индуцированные высоким давлением фазы $\tilde{4}$ ($T = T_c''$) и $\tilde{5}$ ($T = T_c^*$). При этом внутри указанных фаз акустические измерения затрудняются сильным затуханием УЗВ.

Скорость УЗВ V_6 кристалла Rb_2ZnVg_4 при атмосферном давлении с понижением температуры уменьшается, испытывая далее резкое скачкообразное возрастание при переходе в сегнетоэлектрическую фазу [1]. При этом температурная зависимость затухания $\Delta\alpha_6$ характеризуется лишь незначительным пиком при $T = T_c$ (рис. 4). Наблюдаемый в условиях приложенных гидростатических давлений ФП из НФ в фазу $\tilde{3}$ ($T = T_c'$) сопровождается изломом зависимости $V_6(T)$ (рис. 5), тогда как величина затухания $\Delta\alpha_6$ фактически не испытывает никаких изменений в области T_c' (рис. 4). С возрастанием давления излом зависимости $V_6(T)$ в области T_c' становится менее резким, практически исчезая выше 100 МПа. Однако он вновь появляется при приближении к тройной точке, в которой линия ФП $T_c(P)$ расщепляется на две линии ФП $T_c''(P)$ и $T_2'(P)$ с образованием фазы $\tilde{4}$ (рис. 7). В области существования последней наблюдаются резкое уменьшение скорости УЗВ V_6 (рис. 5) и возрастание ее затухания $\Delta\alpha_6$ (рис. 4), причем акустические изменения внутри этой фазы затруд-

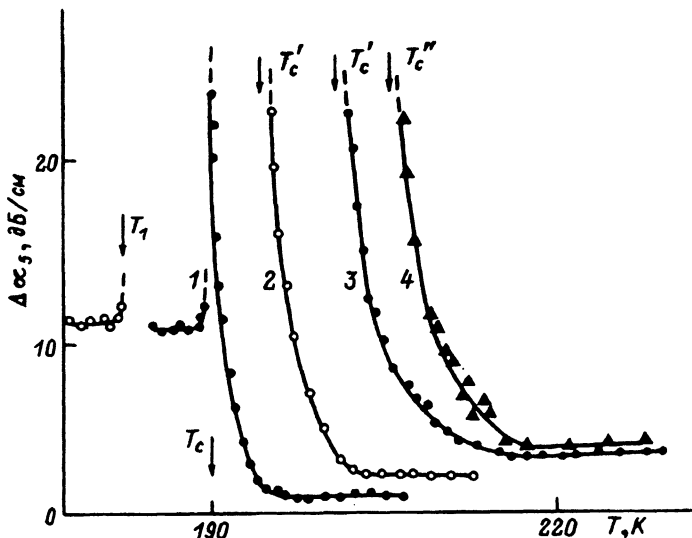


Рис. 3. Температурные зависимости затухания $\Delta\alpha_5$.
 P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 74, 3 — 174, 4 — 242.

няются сильным затуханием ультразвука. В окрестности ФП из НФ в фазу $\bar{\delta}$ ($T = T_c^*$) имеет место излом зависимости $V_6(T)$, тогда как температурная зависимость затухания $\Delta\alpha_6$ характеризуется аномальным пиком.

Изобарические температурные зависимости оптического дупреломления для c -среза кристалла Rb_2ZnVg_4 приведены на рис. 6. Из этого рисунка видно, что при атмосферном давлении величина дупреломления $\delta(\Delta n_c)$ испытывает скачок в области ФП из НФ в сегнетоэлектрическую фазу при $T = T_c$. Скачкообразное изменение дупреломления наблюдается также при высоких давлениях в окрестности температур ФП T_1, T_2, T_2', T_c^* и T_3 , что указывает на наличие при них ФП первого рода. В обла-

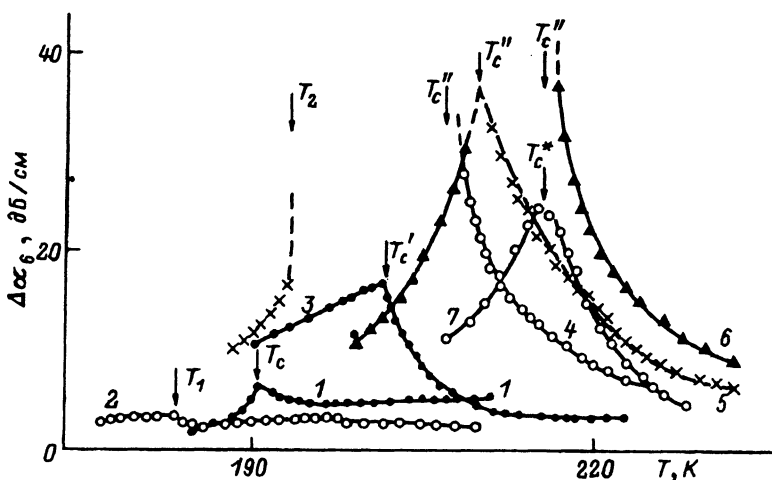


Рис. 4. Температурные зависимости затухания $\Delta\alpha_6$.
 P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 75, 3 — 192, 4 — 267, 5 — 310, 6 — 355, 7 — 382.

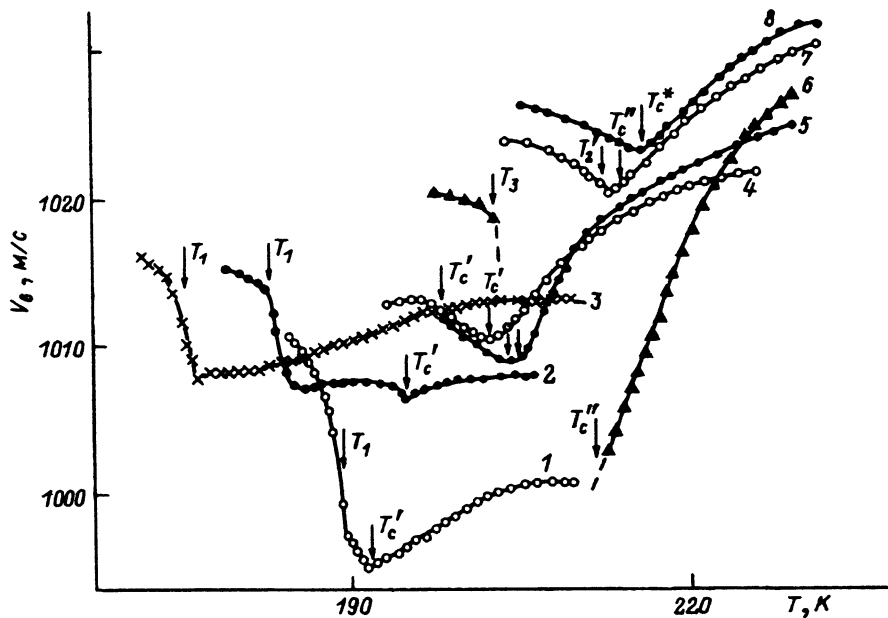


Рис. 5. Температурные зависимости скорости поперечной УЗВ V_0 .
 P , МПа: 1 — 32.5, 2 — 75, 3 — 105, 4 — 195, 5 — 225, 6 — 315, 7 — 382.

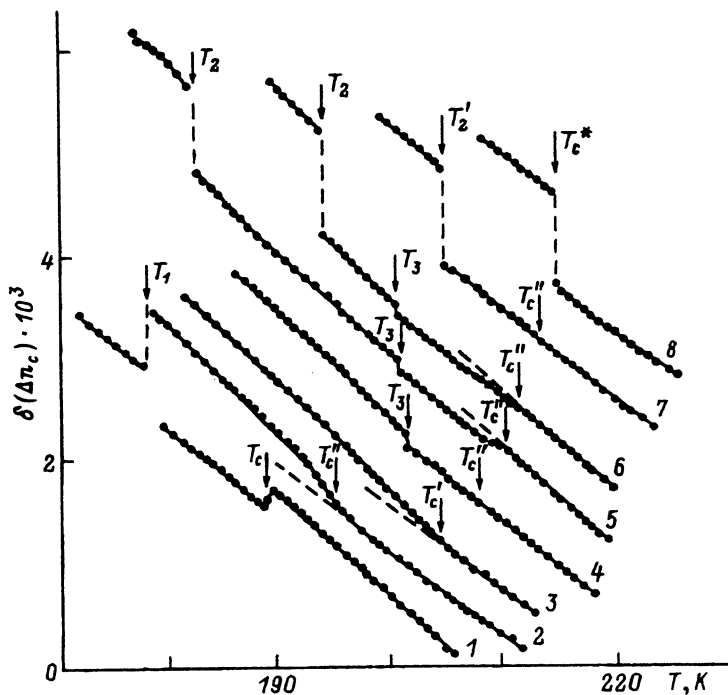


Рис. 6. Температурные зависимости оптического дупреломления $\delta(\Delta n_c)$.
 P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 80, 3 — 222, 4 — 270, 5 — 292, 6 — 315, 7 — 345, 8 — 382.

Барические коэффициенты сдвига температур фазовых переходов (К/ГПа)

$\frac{dT_i}{dP}$	$\frac{dT_c}{dP}$	$\frac{dT'_c}{dP}$	$\frac{dT''_c}{dP}$	$\frac{dT_1}{dP}$	$\frac{dT_2}{dP}$	$\frac{dT_3}{dP}$	$\frac{dT'_2}{dP}$	$\frac{dT^*_c}{dP}$
55	-2	73	72	-190	560	-40	260	240

сти ФП НФ-фаза $\tilde{3}(T = T'_c)$ и НФ-фаза $\tilde{4}(T = T''_c)$ имеют место изломы зависимостей $\delta(\Delta n_c(T))$.

Построенная на основе акустических и оптических исследований фазовая P, T диаграмма кристаллов Rb_2ZnVg_4 приведена на рис. 7. Хорошее ее согласие с ранее проведенными исследованиями фазовой P, T диаграммы в [5,6] наблюдается главным образом лишь в области низких давлений до 200 МПа. Так, в работе [5] обнаружено при $P \approx 320$ МПа расщепление линии ФП $T'_c(P)$ на две линии ФП с образованием новой промежуточной фазы между фазами $\tilde{1}$ и $\tilde{3}$. Указанная фаза, однако, не была выявлена ни в настоящей работе, ни в работе [6]. Вместе с тем нами впервые обнаружена новая фаза $\tilde{4}$, заключенная между линиями ФП $T''_c(P)$, $T_3(P)$ и $T'_2(P)$, не наблюдавшаяся ранее в [5,6]. Фаза же высокого давления $\tilde{5}$ наблюдалась ранее лишь в работе [6]. Такое отличие полученных P, T диаграмм может быть связано как с различием в качестве используемых кристаллов, так и с разной чувствительностью применяемых методов к выявлению индуцированных давлением новых фаз. Значения барических коэффициентов сдвига температур ФП и координаты тройных точек на P, T диаграмме (рис. 7) сведены в табл. 1 и 2.

Феноменологический анализ аномального температурного поведения акустических и двупреломляющих свойств в области ФП в значительной мере затрудняется отсутствием каких-либо структурных исследований кристаллов Rb_2ZnVg_4 в условиях приложенных гидростатических давлений. Из ЯКР исследований известно лишь, что индуцированные внешним давлением фазы $\tilde{3}$ и $\tilde{5}$ являются соразмерно-модулированными с небольшой мультиплексностью элементарной ячейки [6]. Следует также обратить внимание на то, что в области переходов из НФ в фазу $\tilde{3}(T = T'_c)$ и из НФ в фазу $\tilde{4}$ имеют место плавные изменения величины двупреломления, характерные для ФП второго рода. Вместе с тем известно [7], что ФП между модулированными структурами с различной мульти-

Таблица 2

Координаты тройных точек на фазовой P, T диаграмме (рис. 7)

	Смежные фазы			
	$\tilde{1} - \tilde{2} - \tilde{3}$	$\tilde{1} - \tilde{3} - \tilde{4}$	$\tilde{3} - \tilde{4} - \tilde{5}$	$\tilde{1} - \tilde{4} - \tilde{5}$
P , МПа	25	220	325	380
T , К	190	205	200	216

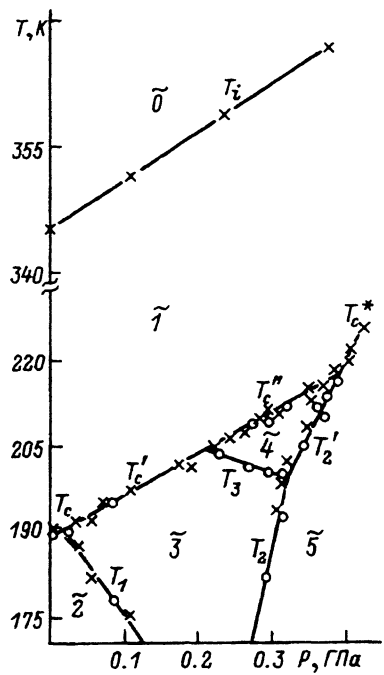


Рис. 7. Фазовая P, T диаграмма кристалла Rb_2ZnBr_4 .
 $\bar{0}$ — парафаза;
 $\bar{1}$ — НФ;
 $\bar{2}$ — сегнетоэлектрическая фаза;
 $\bar{3} - \bar{5}$ — фазы, индуцированные внешним давлением.

плексностью элементарной ячейки являются переходами первого рода, при которых температурные зависимости волнового вектора и амплитуды модуляции структуры испытывают хаотические скачки, образуя так называемую «дьявольскую лестницу». Причиной наблюдаемого плавного изменения двупреломления в области указанных ФП является довольно широкий температурный интервал (~ 20 К [6]) сосуществования смежных фаз, где происходит постепенное перераспределение их относительного «веса» в объеме образца. Указанные выше обстоятельства будут далее нами учитываться при обсуждении температурных зависимостей скоростей и затухания УЗВ.

Из-за отсутствия необходимых сведений о структуре индуцированных внешним давлением фаз мы вынуждены в дальнейшем ограничиться обобщенным феноменологическим подходом к объяснению поведения упругих свойств, отражающим лишь его качественную сторону. Как и в предыдущей нашей работе [1], в качестве параметра порядка выберем некоторую фононную координату Q_k , отвечающую волновому вектору $k = \xi c^*$, где ξ в общем случае изменяется непрерывным образом, в том числе пробегает последовательность рациональных значений, выражающихся отношением целых чисел m/n . В случае локализации волнового вектора в точке $k_c = (m/n)c^*$ образуется соответствующая соразмерно-модулированная фаза. Набор чисел m и n определяет симметрию этой фазы. Число n определяет инварианты по отношению к группе трансляций исходной параэлектрической фазы. В данном случае нас в первую очередь будут интересовать перекрестные инварианты, являющиеся линейными по одной из недиагональных компонент тензора деформации. Именно такие инварианты дают одновременно вклад в изменение скоростей и затухания УЗВ из-за присутствия релаксационного механизма типа

Ландау–Халатникова [8]. Остальные инварианты, например квадратичный по деформации и параметру порядка ($Q_k^2 U_1^2$), вносят вклад лишь в изменение скоростей УЗВ, пропорциональный квадрату амплитуды параметра порядка. Свободную энергию можно представить в виде

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

$$F_{Q,U} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 b_i Q_k Q_k^* U_i^2 + \beta_n^* \left(Q_{k_0}^n U_j^*(K) + Q_{k_0}^{*n} U_j(K) \right) + \beta_n (Q_\xi^n + Q_\xi^{*n}) U_j(0),$$

(1)

где ω_k^2 — квадрат частоты мягкой моды; $K = c^* - nk_0$; Q_{k_0} и Q_ξ — нормальные координаты фононов в НФ и соразмерно-модулированной фазе с $k_c = (m/n)c^*$ соответственно. Легко показать (см., например, [7]), что в случае пространственной группы симметрии исходной парафазы $Pctn$: $U_j = U_4$ (m — нечетное, n — нечетное), $U_j = U_5$ (m — нечетное, n — четное) и $U_j = U_6$ (m — четное, n — нечетное). Для ультразвуковых частот, когда волновой вектор УЗВ $q \ll K$, предпоследний член разложения (1) по аналогии с [9] можно представить в виде

$$\beta_n^* Q_{k_0}^{n-1} Q_c^* - (n-1)k_0, \quad (2)$$

где $Q_c^* - (n-1)k_0$ — нормальная координата $(n-1)$ -й гармонии модуляции основной структуры, возникающая в результате искажения плосковолновой структуры под влиянием УЗВ. Дальнейшая процедура вычислений вкладов в скорости и затухания УЗВ полностью аналогична [1]. В результате получаем

$$\Delta V_i = \frac{1}{2\rho V_i} \left[(1 - r_n(T)) \left(b_i Q_*^2 - \frac{\beta_n^* Q_*^{2n-2}}{2\omega_\varphi^2(K)} \right) + r_n(T) \left(b_i Q_\xi^2 - \frac{\beta_n^2 Q_\xi^{2n-2}}{2\omega_\xi^2} \right) \right], \quad (3a)$$

$$\Delta \alpha_i = \frac{1}{2\rho V_i^2} \left[(1 - r_n(T)) \frac{\beta_n^2 Q_\xi^{2n-2} \Omega^2 \tau_\varphi}{2\omega_\varphi^2(K)} + r_n(T) \frac{\beta_n^2 Q_\xi^{2n-2} \Omega^2 \tau_\xi}{2\omega_\xi^2} \right], \quad (3b)$$

где $\omega_\varphi^2(K) = hK^2 = h[(n\xi - 1)c^*]^2$ и τ_φ — частота и время релаксации неголдстоуновского фазона; ω_ξ и τ_ξ — частота и время релаксации мягкой моды в соразмерно-модулированной фазе; $\Omega = qV$ — частота УЗВ; Q_* — равновесное значение амплитуды параметра порядка в НФ; $r_n(T)$ — искусственно введенная функция, характеризующая температурную зависимость удельного «веса» соответствующей соразмерно-модулированной структуры в объеме образца. Впервые подобного рода функция была введена в работе [10] при объяснении аномалий диэлектрической проницаемости в кристаллах $[N(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$. Она может быть определена только непосредственно из рентгенографических либо нейтронных структурных исследований. Как обычно, в (3a) и в (3b) учтен лишь вклад фазонной моды, поскольку $\omega_\varphi \ll \omega_A$ вдали от T_i .

Из соотношений (3а) и (3б) следует, что в окрестности соразмерно-модулированных фаз с m — нечетным и n — четным должны наблюдаться уменьшение скорости и возрастание затухания УЗВ V_5 . В противном случае (m — четное, n — нечетное) дополнительное смягчение испытывает упругий модуль C_{66} , что соответственно отражается на температурных зависимостях скорости и затухания УЗВ V_6 .

Нетрудно догадаться, что первому случаю должны соответствовать фазы $\tilde{3}$ и $\tilde{5}$, а второму — фаза $\tilde{4}$. Естественно, что величина вкладов последних двух членов в (3а) и (3б) существенным образом зависит от степени мультиплексности элементарной ячейки в фазах $\tilde{3} - \tilde{5}$, которая непосредственно определяется значением n . В частности, с возрастанием n указанные вклады резко убывают и их экспериментальное обнаружение становится довольно затруднительным.

Следует обратить внимание на то, что соотношения (3а) и (3б) корректно описывают температурное поведение скоростей и затухания поперечных УЗВ вблизи соразмерно-модулированных фаз, не обладающих сегнетоэластическими свойствами. В противном случае в разложении свободной энергии (1) необходимо учитывать билинейные инварианты взаимодействия деформаций, вызванных УЗВ, с вторичным параметром порядка — спонтанной деформацией U_c . Последние дают дополнительные вклады в изменение ΔV_1 и $\Delta \alpha_i$, которые по своему виду не отличаются от третьего и второго членов соотношений (3а) и (3б), поскольку $U_c \sim Q_\xi^n$, однако в количественном отношении могут в значительной степени их превосходить из-за низкого порядка ангармоничного взаимодействия. Вполне реально, что соразмерно-модулированные фазы $\tilde{3} - \tilde{5}$ в кристаллах Rb_2ZnVg_4 являются несобственными сегнетоэластическими, так как в области их существования наблюдается подавление аномалий диэлектрической проницаемости [5], тогда как аномалии упругих свойств существенно усиливаются.

Список литературы

- [1] Китык А.В., Сопрунюк В.П., Влох О.Г. // ФТТ. Наст. вып. С. 000.
- [2] Влох О.Г., Китык А.В., Мокрый О.М. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1044–1051.
- [3] Vlokh O.G., Kityk A.V., Mokry O.M., Grybyk V.G. // Phys. Status. Sol. (a). 1989. V. 116. N 1. P. 287–293.
- [4] Влох О.Г., Китык А.В., Мокрый О.М., Грибик В.Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1556–1560.
- [5] Gesi K. // Ferroelectrics. 1985. V. 64. N 1/4. P. 97–106.
- [6] Александра И.П., Шеметов Е.В., Серебренников В.Л. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2651–2657.
- [7] Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
- [8] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов И.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [9] Lemanov V.V., Esayan S.Kh. // Ferroelectrics. 1987. V. 73. N 1/2. P. 125–144.
- [10] Folcia C.L., Perez-Mato J.M. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 13. P. 8499–8506.

Львовский государственный университет
им. И.Франко

Поступило в Редакцию
3 ноября 1992 г.
В окончательной редакции
18 ноября 1993 г.