

УДК 537.94
 © 1990

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА АНОМАЛИИ ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ КРИСТАЛЛОВ $\{N(CH_3)_4\}_2XCl_4 (X=Zn, Mn)$

О. Г. Влох, А. В. Китык, О. М. Мокрый

Изучено влияние гидростатического давления на температурные зависимости затухания поперечных ультразвуковых волн кристаллов $\{N(CH_3)_4\}_2XCl_4 (X=Zn, Mn)$. Показано, что с увеличением давления происходит существенное изменение характера аномалий затухания ультразвука в несоизмерной фазе. Полученные результаты обсуждаются в рамках феноменологической теории.

Кристаллы тетраметиламмония тетрахлоороцинката $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$ (ТМАТХ—Zn) и тетраметиламмония тетрахлорманганата $\{N(CH_3)_4\}_2MnCl_4$ (ТМАТХ—Mn), обладающие в парафазе (ПФ) структурой типа $\beta-K_2SO_4$ (пр. гр. $R\bar{3}m$), с понижением температуры претерпевают последовательность ряда фазовых переходов (ФП), включая переходы в несоизмерную фазу (НФ) [1-3]. В частности, для ТМАТХ—Zn при $T_i=296.6$ К происходит ФП из ПФ в НФ и далее при $T_c=280$ К в несобственную сегнетоэлектрическую соизмерную фазу (СФ) с пр. гр. $P2_1an$ и волновым вектором модуляции $k_c=2/a^*$ ($a^*=2\pi/a$ — параметр обратной решетки) [2]. Возникновение НФ в этих кристаллах обусловлено конденсацией мягкой моды в точке зоны Бриллюэна $k_0=\xi a^*$, где параметр $\xi \approx 0.42 (T=Ti)$ и изменяется с температурой и давлением [2, 4]. При переходе в сегнетоэлектрическую фазу параметр ξ приобретает соизмерное значение $2/5$ и с дальнейшим уменьшением температуры при $T_L=276$ К испытывает скачкообразное изменение к $1/3$. В последнем случае возникает несобственная сегнетоэластическая фаза (пр. гр. $P112_1/n$) с утроенным периодом элементарной ячейки вдоль a -оси. В кристаллах ТМАТХ—Mn имеет место несколько иная последовательность ФП: исходная ПФ — $T_i=292.5$ К → НФ — $T_c=291.7$ К → соизмерно модулированная несобственная сегнетоэластическая фаза ($k_c=a^*/2$, пр. гр. $P2_1/a11$) [1, 3]. Образование НФ в этом случае связано с конденсацией мягкой моды вблизи края зоны Бриллюэна с волновым вектором $k_0=\xi a^*$ ($\xi=0.483$ при $T=T_i$). С понижением температуры ξ увеличивается и при $T=T_c$ принимает значение $1/2$, что соответствует образованию СФ с удвоенным периодом элементарной ячейки.

Несмотря на отличающуюся последовательность ФП рассматриваемых кристаллов, их фазовые P, T диаграммы, как показано в [8], отвечают некоторой приведенной фазовой диаграмме таким образом, что последовательность ФП ТМАТХ—Mn при высоких давлениях соответствует последовательности ФП ТМАТХ—Zn в области низких давлений. При этом согласно результатам структурных исследований [3, 4], волновые векторы несоизмерной модуляции структуры k_0 под влиянием гидростатического давления претерпевают существенные изменения. Например, точка конденсации мягкой моды в НФ ТМАТХ—Mn смещается от окрестности $a^*/2$ при низких давлениях к окрестности $a^*/3$ в области высоких давлени-

ний [3]. В последнем случае ФП происходит из НФ в СФ, которая является сегнетоэластической (пр. гр. $P112_1/n$) с утроенным периодом элементарной ячейки ($k_c = a^*/3$). Подобные существенные изменения при приложении гидростатического давления также испытывает волновой вектор k_0 для ТМАТХ—Zn [4].

Указанные выше обстоятельства объясняют интерес к изучению особенностей аномального поведения упругих свойств этих кристаллов в условиях низких и высоких давлений, поскольку оно в ряде случаев определяется вкладами различных неголдстоуновских возбуждений [5-8], проявление которых зависит от волнового вектора модуляции структуры в НФ. Целью настоящей работы является исследование влияния гидростатического давления на температурные зависимости затухания поперечных ультразвуковых волн (УЗВ) в НФ кристаллов ТМАТХ—Zn и ТМАТХ—Mn. Полученные результаты объясняются в рамках феноменологической теории. Отметим, что изучение влияния давления на темпера-

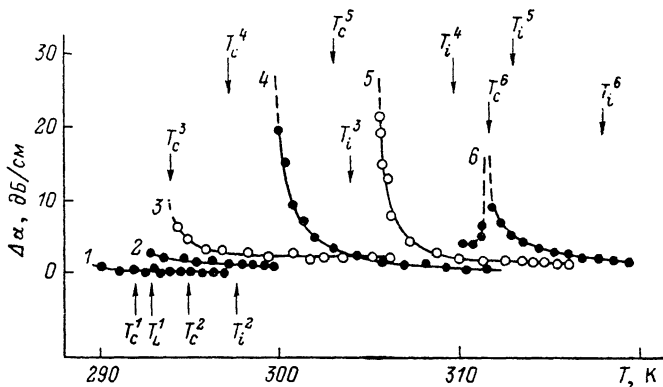


Рис. 1. Температурные зависимости изменения затухания $\Delta\alpha_4$ УЗВ V_4 кристалла ТМАТХ—Mn при различных величинах гидростатического давления.

P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 50, 3 — 110, 4 — 150, 5 — 200, 6 — 250. На этом и последующих рисунках индекс в верхней части температур ФП указывает на принадлежность к соответствующей кривой.

турные зависимости скоростей УЗВ в ТМАТХ—Zn проводилось ранее в [9]. Аналогичные результаты исследований для ТМАТХ—Mn будут опубликованы вскоре.

Кристаллы ТМАТХ—Zn и ТМАТХ—Mn выращивались из водных растворов соответствующих соединений методом медленного испарения при постоянной температуре. Установка образцов в кристаллографической системе координат проводилась рентгеновским методом. При этом оси выбирались так, что $b=Y > a=X > c=Z$. Затухание поперечных УЗВ α_4 определялось на частоте 10 МГц методом сравнения убывающих амплитуд эхо-импульсов. Точность определения α составляла 10—15%. Гидростатическое давление создавалось с помощью камеры высокого давления, которая позволяла проводить акустические измерения при давлениях 0.1—350 МПа в диапазоне температур 200—400 К.

На рис. 1, 2 приведены температурные зависимости изменения затухания $\Delta\alpha_4$ поперечной УЗВ V_4 ($\mathbf{q} \parallel b$, $\mathbf{E} \parallel c$) кристаллов ТМАТХ—Mn и ТМАТХ—Zn соответственно. Из рис. 1 видно, что в условиях атмосферного давления ($P=0.1$ МПа) для ТМАТХ—Mn затухание этой УЗВ отсутствует во всей области НФ. Под влиянием гидростатического давления температуры ФП смещаются, причем ширина НФ сначала увеличивается, а затем уменьшается, что согласуется с результатами других исследований [3, 10]. Для высоких давлений ($P > 100$ МПа) $\Delta\alpha_4$ возрастает при приближении к T_c . Последняя тенденция усиливается по мере увеличения давления. Отметим, что кривые 4, 5 на рис. 1 соответствуют тем давлениям, при которых в ТМАТХ—Mn происходит переход из НФ в сегнетоэластическую СФ с утроенным периодом элементарной ячейки

(см. фазовую диаграмму в [3, 10]). Последняя характеризуется сильным затуханием УЗВ, что приводит к исчезновению на экране осциллографа отраженных эхо-импульсов. Поэтому измерения затухания в указанных случаях проведены лишь выше T_c . Исчезновение импульсов отраженных УЗВ наблюдалось также и в узкой области (~ 0.5 K) собственного сегнетоэластического ФП ($T = T_c^0$ на кривой 6). В кристаллах ТМАТХ—Zn

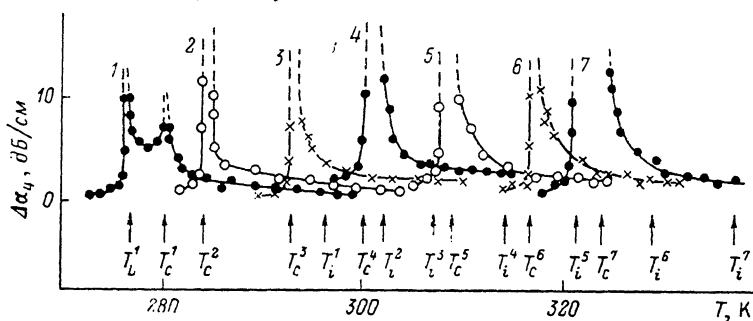


Рис. 2. Температурные зависимости изменения затухания $\Delta\alpha_4$ УЗВ V_4 кристалла ТМАТХ—Zn при $P=0.1$ (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200 (5), 250 (6) и 300 МПа (7).

для зависимостей Δd_4 (рис. 2) ситуация во многом подобна ТМАТХ—Mn. В частности, при низких давлениях возрастание затухания этой УЗВ происходит лишь в непосредственной близости к T_c , тогда как для высоких давлений оно приобретает глобальный характер, захватывая практически всю область НФ.

Температурные зависимости изменения затухания $\Delta\alpha_6$ другой поперечной УЗВ V_6 ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$) для кристаллов ТМАТХ—Mn и ТМАТХ—Zn

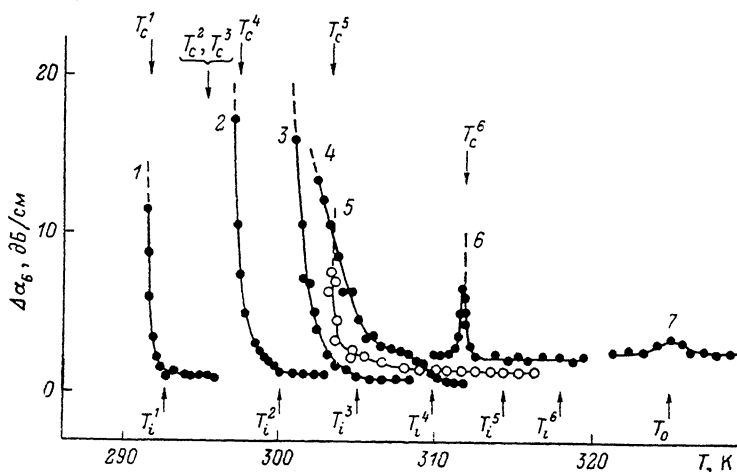


Рис. 3. Температурные зависимости затухания $\Delta\alpha_6$ УЗВ V_6 кристалла ТМАТХ—Mn. Обозначения те же, что и на рис. 2.

приведены соответственно на рис. 3, 4. Из этих рисунков следует что если при низких давлениях в исследуемых кристаллах затухание $\Delta\alpha_6$ проявляется во всей области НФ, то для высоких давлений оно наблюдается лишь в узкой температурной окрестности (~ 1 K) ФП НФ—СФ. Иными словами, по мере увеличения давления происходит постепенное «подавление» аномалий затухания $\Delta\alpha_6$ в НФ. Для ТМАТХ—Mn зависимости $\Delta\alpha_6(T)$ (кривые 1—5) из-за сильного затухания УЗВ в СФ получены лишь выше T_c . При давлении $P=300$ МПа, когда имеет место прямой ФП ПФ—СФ [3, 10], затухание в области T_0 фактически не проявляется (рис. 3, кривая 7).

Для объяснения полученных результатов рассмотрим свободную энергию, описывающую взаимодействие деформаций УЗВ $U_4 = U_{yz}$ и

$U_6 = U_{xy}$ с параметром порядка для ФП ПФ—НФ. В качестве последнего выберем некоторую нормальную фононную координату Q_{k_0} . На основе [1, 11] с учетом того, что волновой вектор УЗВ $q \ll k \sim (k_0 - k_c)$, свободную энергию запишем в виде

$$F_{Q, c} = \omega_k^2 Q_k Q_k^* + \frac{1}{2} B (Q_{k_0} Q_{k_0}^*)^2 + \sum_{j=1}^6 b_j U_j^2 Q_{k_j} Q_{k_j}^* + \\ + \beta_3 (Q_{k_j}^2 Q_{a^*-2k_j+q} U_4(q) + \text{к. с.}) + \beta_2 (Q_{k_0} R_{k_0}^* U_6(q) + \text{к. с.}), \quad (1)$$

где $\omega_k^2 = A_0 (T - T_i) - h (k_0 - k)^2$ — частота мягкой моды. Первые два члена в [1] представляют обычное разложение по степеням параметра порядка; четвертый член описывает взаимодействие УЗВ V_4 с основной и второй гармониками модуляции структуры; пятый член отвечает взаимодействию УЗВ V_6 с верхней модой R_{k_0} , которая генетически связана с мягкой модой Q_k , [6]. Отметим, что последние два члена в (1) встречались

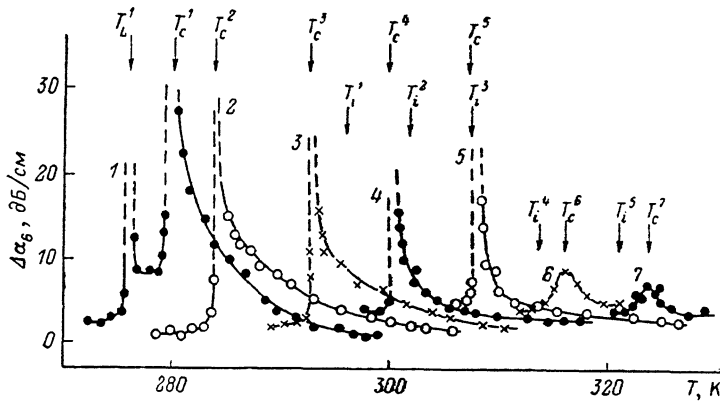


Рис. 4. Температурные зависимости затухания $\Delta \alpha_6$ УЗВ V_6 кристалла ТМАТХ—Zn. Обозначения те же, что и на рис. 2.

ранее при объяснении упругих свойств в ряде кристаллов с НФ, например в $K_2\text{SeO}_4$ [7, 8] и $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$ [8, 12–14]. Однако рассмотрение этих членов проводилось в отдельности, так как минимум мягкой моды в указанных кристаллах находится в окрестности $a^*/3$ и $a^*/2$ соответственно. В данном случае эти два механизма необходимо учитывать одновременно, поскольку, как отмечалось выше, для исследуемых кристаллов (особенно ТМАТХ—Mn) точка конденсации мягкой моды в зоне Бриллюэна под влиянием давления существенно смещается. Ниже будет показано, что смещение минимума мягкой ветви должно сопровождаться подавлением одного и усилением другого вклада в аномалии затухания УЗВ. С помощью обычных преобразований (1) (см., например, [7, 14]) получаем следующие выражения для затухания УЗВ в НФ:

$$\Delta \alpha_4 = \beta_3^2 \rho_0^2 \Omega^2 \tau_\varphi / 4\rho V_4^2 \omega_\varphi^2(K) (1 + (\Omega \tau_\varphi)^2), \quad (2a)$$

$$\Delta \alpha_6 = 2\beta_2^2 \rho_0^2 \Omega^2 \tau_R / \rho V_6^2 \omega_R^2(k_0) (1 + (\Omega \tau_R)^2), \quad (2б)$$

где $\rho_0^2 = -A_0 (T - T_i) / B$ — квадрат амплитуды параметра порядка в НФ; $\Omega = qV$ — частота УЗВ; $\omega_\varphi^2(K) = hK^2 = h[(3\xi - 1)a^*]^2$ и τ_φ — частота и время релаксации неголдстоуновского фазона [5, 6]; ω_R^2 , τ_R — частота и время релаксации верхней моды. В (2a) неучтен вклад амплитудона в затухание, поскольку, согласно [15], $\omega_A \gg \omega_\varphi$. Из (2a) и (2б) следует, что существенное возрастание затухания УЗВ в НФ будет иметь место в случаях, когда соответствующие частоты ω_φ и ω_R являются низкими. В частности, ω_φ заметно уменьшается, когда $\xi \rightarrow 1/3$; поэтому аномальное возрастание затухания $\Delta \alpha_4$ УЗВ V_4 должно наблюдаться в области высоких давлений.

Для УЗВ V_6 ситуация является противоположной, поскольку ω_p становится низкой при $\xi \rightarrow 1/2$. Соответствующие аномалии затухания $\Delta\alpha_6(T)$ в НФ будут иметь место при низких давлениях. Рассмотренные выше механизмы необходимо также принимать во внимание и при объяснении температурных зависимостей скоростей УЗВ в области ФП. В этом смысле следует указать на полную корреляцию между наблюдающимися аномалиями температурных зависимостей скоростей и затухания УЗВ в НФ кристаллов ТМАТХ—Zn и ТМАТХ—Mn.

Таким образом, выводы феноменологической теории находятся в хорошем согласии с результатами эксперимента. Отметим, что наблюдаемые узкие пики затухания УЗВ в непосредственной области точек некоторых ФП имеют, по-видимому, флуктуационную природу и в приведенном выше рассмотрении не учитываются.

Список литературы

- [1] Mashiyama H., Tanisaki S. // J. Phys. Soc. Jap. 1981. V. 50. N 5. P. 1413—1414.
- [2] Mashiyama H., Hasebe K., Tanisaki S. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. Suppl. B. P. 92—94.
- [3] Gesi K. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. N 1/4. P. 269—286.
- [4] Yonekawa S., Mashiyama H., Tanisaki S. // J. Phys. Soc. Jap. 1986. V. 55. N 1. P. 431—432.
- [5] Dvorak V., Petzelt J. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1978. V. 11. N 10. P. 4827—4835.
- [6] Головки В. А., Леванюк А. П. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. № 6. С. 2296—2313.
- [7] Rehwald W., Vonlanthen A., Krüger J. K., Wallerius R., Unruh H. G. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1980. V. 13. N 8. P. 3823—3834.
- [8] Есаян С. Х., Леманов В. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 591—597.
- [9] Влох О. Г., Есаян С. Х., Кытык А. В., Мокрый О. М. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53. № 7. С. 1364—1368.
- [11] Gesi K., Ozawa K. // J. Phys. Soc. Jap. 1984. V. 53. N 2. P. 627—634.
- [11] Mashiyama H. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 6. P. 2270—2277.
- [12] Dvorak V., Esayan S. K. // Sol. St. Comm. 1982. V. 44. N 5. P. 901—903.
- [13] Lemanov V. V., Esayan S. K. // Ferroelectrics. 1987. V. 73. N 1/4. P. 125—144.
- [14] Есаян С. Х. // Препринты ЛФТИ. 1985. № 963, 964.
- [15] Волков А. А., Ишибаши И., Козлов В. Г., Петцельт Я. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 5. С. 1424—1427.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступило в Редакцию
29 января 1990 г.