

УДК 534.2 : 546.77 : 546.78

© 1991

КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА В УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

Л. Е. Сошников, А. П. Сайко, В. Е. Гусаков

Ультразвуковым эхо-импульсным методом на частоте 10 МГц измерены температурные зависимости скоростей продольных в области температур 300—360 К и сдвиговых в области температур 170—290 К упругих волн вдоль кристаллографических направлений [111] монокристалла вольфрама и [110] монокристалла молибдена. На кривых наблюдаются области аномального поведения скорости звука. Данные эксперимента обсуждаются на основе результатов расчетов одномерной модели нелинейной кристаллической решетки.

Переходные металлы VI группы периодической таблицы вольфрам и молибден традиционно привлекают внимание необычными физическими свойствами [1]. Исследования нейтронографическими методами и теоретические модельные и из первых принципов расчеты показывают существование аномалий Кона на продольной ветви (111) и мягких мод на поперечных (110) и (111) ветвях фононного спектра [2-4]. Ангармонические взаимодействия, по-видимому, играют роль в стабилизации ОЦК решетки и являются причиной фазовых переходов на решетках переходных металлов [3, 5].

Мы представляем результаты измерений температурных зависимостей скоростей продольных и сдвиговых ультразвуковых волн в монокристаллах вольфрама и молибдена, а также проводим обсуждение на основе расчетов в рамках модели кристалла в виде одномерной цепочки связанных ангармонических осцилляторов.

Измерения скорости ультразвука проводились эхо-импульсным методом на частоте 10 МГц вдоль кристаллографических направлений [111] монокристаллического образца вольфрама и [110] монокристаллического образца молибдена. Точность измерений относительных изменений скорости составляла 0.003 %. Температура изменялась в режиме медленного нагрева со скоростью ~0.1 К/мин. Образцы вырезались электроискровым способом, чистота образцов вольфрама составляла 99.996 масс. %, чистота образцов молибдена — 99.96 масс. %.

На рис. 1 представлены типичные результаты измерений. Скорость звука в общем уменьшается с ростом температуры. Измерения скорости продольных ультразвуковых волн проводились в диапазоне 300—360 К. Результаты измерений в области 78—300 К докладывались в [6]. Измерения скоростей сдвиговых ультразвуковых волн проводились в диапазоне температур 170—290 К вдоль направления [111] распространения поляризованной вдоль [111] волны для вольфрама и 200—280 К вдоль направления [110] распространения поляризованной вдоль [110] волны для молибдена. Скорость сдвиговой ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль направления [110] монокристалла молибдена, аномально сильно изменяется при изменении температуры. На температурных зависимостях скоростей продольных и сдвиговых ультразвуковых волн наблюдаются

области аномального поведения скорости звука. Аномалии имеют общие характерные особенности. Величина температурного интервала, в котором наблюдаются аномальные изменения скорости, составляет $\Delta T \approx 7$ К, в граничных точках интервала наблюдаются смягчения величиной изменения не более 0.1 %, внутри имеется смягчение скорости звука с небольшим скачком и последующим горизонтальным участком. Смягчения скорости продольного ультразвука для вольфрама наблюдаются при температурах

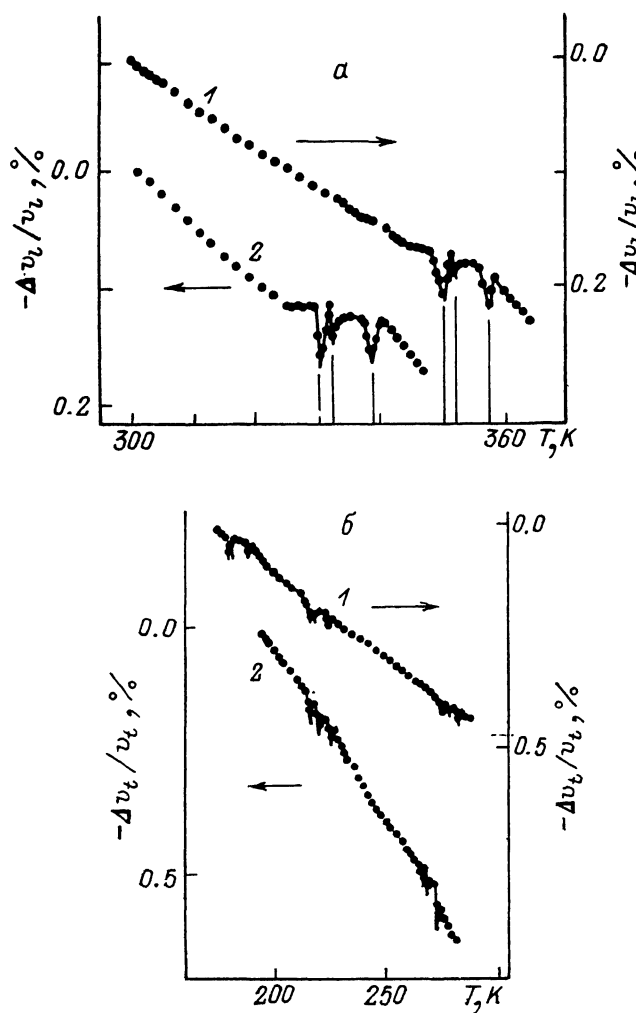


Рис. 1. Температурные зависимости скорости распространения продольных ультразвуковых волн (а) и сдвиговой волны (б) вдоль направления [111] монокристаллического вольфрама (1) и [110] монокристаллического молибдена (2).

350—352—357 К, для молибдена — при 330—332—338 К, смягчения скорости сдвиговой упругой волны наблюдаются при температурах 180—182—187, 218—220—225, 275—277—282 К для вольфрама и 218—220—225, 267—269—276 К для молибдена. Между аномальными областями скорость звука изменяется почти линейно и имеет различные наклоны к оси температур.

Динамическая теория кристаллических решеток, в рамках которой выводится линейная температурная зависимость упругих постоянных, основывается на модели кристалла в виде цепочки частиц, связанных квазиупругими силами. Учет кубического ангармонизма приводит к монотонной зависимости температурного поведения кристалла. Для описания критического поведения в теории структурных фазовых переходов вво-

дтся искусственно точка фазового перехода и используется симметричный потенциал с учетом более высоких степеней ангармонизма [7].

В последнее время интенсивно развивается теория нелинейных решеток, где связи между атомами имеют сильно нелинейный характер [8, 9]. В качестве причины возникновения нелинейных эффектов в кристаллической решетке рассматривают конкурирующие взаимодействия, имеющиеся в системе [5].

Мы рассматриваем одномерную модель нелинейной кристаллической решетки и исследуем ее поведение. Модель представляет собой цепочку связанных гармоническими силами частиц, каждая из которых (узел решетки) находится в асимметричном двухъямном потенциале. Такую систему связанных ангармонических осцилляторов можно описать микроскопическим гамильтонианом

$$H = \sum_n (p_n^2/2 + V(q_n)) + \sum_{n, n'} f_{nn'}(q_n - q_{n'})^2/2, \quad (1)$$

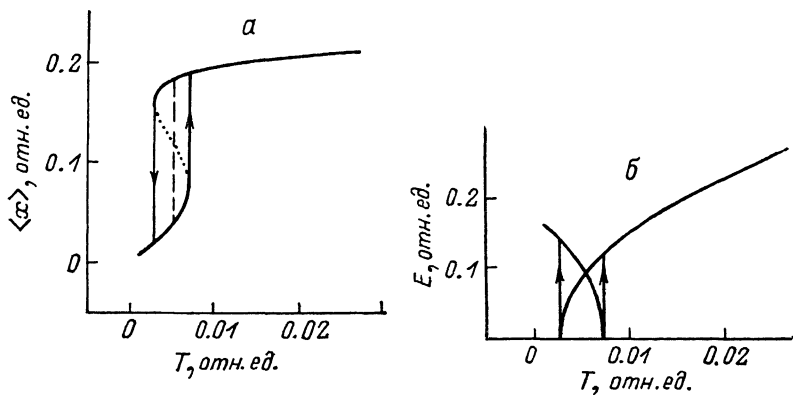


Рис. 2. Зависимость среднего смещения $\langle x \rangle$ (а) и модуля упругости E (б) от температуры t .

где q_n — смещение n -го узла решетки, p_n — канонически сопряженный импульс частицы в n -м узле, $V(q_n) = Aq_n^2/2 - Bq_n^3/3 + Cq_n^4/4$ ($A, B, C > 0$), n и n' означают ближайших соседей, $f_{nn'}$ — связь между частицами n и n' . Данная модельная задача легко решается в рамках теории среднего поля: каждый узел рассматривается независимо от окружения, влияние всех остальных осцилляторов заменяется средним, которое находится самосогласованным образом. В результате применения описанной процедуры получаем уравнения для определения среднего $\langle x \rangle$ и среднеквадратичного $\langle x^2 \rangle$ смещений классического ангармонического осциллятора в соответствии с гамильтонианом (1)

$$6\langle x \rangle^3 - (2 + 6f + 9t)\langle x \rangle^2 + (a + 2f + 6t)\langle x \rangle - t = 0, \quad (2)$$

$$9\langle x^2 \rangle^3 + (6a + 6f - 2)\langle x^2 \rangle^2 + a(a + 2f - 3t)\langle x^2 \rangle - a^2t = 0, \quad (3)$$

где

$$\langle x \rangle = \langle q \rangle C/B, \quad a = AC/B^2, \quad f = (C/B^2) \sum_{n \neq n'} f_{nn'}, \quad t = (C^2/B^2A)T.$$

Уравнения (2), (3) исследовались методами теории катастроф, поскольку их каноническая форма реализует так называемую «катастрофу сборки». Исследование бифуркационных свойств этих уравнений показывает, что $\langle x \rangle$ и $\langle x^2 \rangle$ испытывают критическое поведение типа «ступеньки» (рис. 2, а). Выражение для модуля упругости E получается после применения стандартной процедуры и последующих преобразований

$$E = a + [\Lambda + (\Lambda^2 + 12at)^{1/2}][1/2 + (3\langle x \rangle - 1)/3(\Lambda^2 + 12at)^{1/2}],$$

где $\Lambda = 2\langle x \rangle - a - 2f$. На рис 2, б показано изменение модуля упругости в зависимости от температуры. Модуль упругости испытывает резкий минимум с температурным гистерезисом.

Таким образом, модель нелинейной решетки в виде линейной цепочки частиц в асимметричном двухъямном потенциале в процессе теплового расширения обнаруживает критическое поведение типа структурного фазового перехода 1-го рода.

Подобные ультразвуковые аномалии наблюдались в [10] и рассматривались на основе двухъямного потенциала в рамках псевдоспинового формализма. Возможно, что существование областей аномального поведения скорости ультразвука в переходных металлах вольфрам и молибден связано с сильным ангармоническим взаимодействием в кристаллической решетке [2-5]. Внутри аномальной области поведение кристалла, по-видимому, можно рассматривать на основе модели нелинейной решетки с асимметричным двухъямным потенциалом.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Grimwall G., Thiessen M., Guellermet A. F. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 15. P. 7816—7826.
- [2] Ho K. M., Fu C. L., Harmon B. N. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 4. P. 1571—1587.
- [3] Chen Y., Fu C. L., Ho K. M., Harmon B. N. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 10. P. 1575—1587.
- [4] Onwuagba B. N. // Can. J. Phys. 1989. V. 67. N 5. P. 489—492.
- [5] Krumhansl J. A. // Proc. Compet. Interact. and Microstruct. States and Dynam. Los Alamos., 1987. P. 50—57.
- [6] Сошников Л. Е. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 171—173.
- [7] Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984.
- [8] Тода М. Теория нелинейных решеток: Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
- [9] Krumhansl J. A., Schrieffer J. R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 9. P. 3535—3545.
- [10] Swarnalata N., Patil D. P., Padmini A. R. K. L. // Acustica. 1987. V. 63. N 2. P. 100—105.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
9 января 1991 г.
В окончательной редакции
4 апреля 1991 г.