

УДК 539.2

© 1992

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ УПРУГИХ ВОЛН В КРИСТАЛЛЕ $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

Б. В. Щепетильников, Л. А. Шувалов, А. В. Трегубченко

Исследованы температурные зависимости (270—370 К) скорости V и коэффициента затухания α продольной и поперечной упругих волн частотой 20—30 МГц, распространяющихся в монокристалле $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ вдоль оси C . Обнаружены значительные изменения V и α при переходе кристалла в параэластическое суперионное состояние. Показано, что если эти изменения для продольной упругой волны обусловлены релаксацией параметра порядка и описываются теорией Ландау—Халатникова, то для поперечной волны они определяются взаимодействием упругой волны с протонной подсистемой. Предложен механизм этого взаимодействия, позволяющий количественно описать наблюдаемые температурные зависимости V и α , а также предсказать температурную зависимость удельной проводимости G_b кристалла в направлении, перпендикулярном оси C .

Возвращение внимания исследователей к кристаллу $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [1] обусловлено обнаружением в нем суперионной проводимости в параэластических фазах [2, 3].

Несобственный сегнетоэластический фазовый переход III \rightarrow II в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ первого рода (близкий ко второму). Этот переход происходит при относительно низкой температуре $T_{\text{III} \rightarrow \text{II}} \approx 305$ К. Он сопровождается динамическим разупорядочением протонной подсистемы и переходом кристалла в суперионное (по водороду) состояние [2]. Фаза III моноклинная, а фаза II

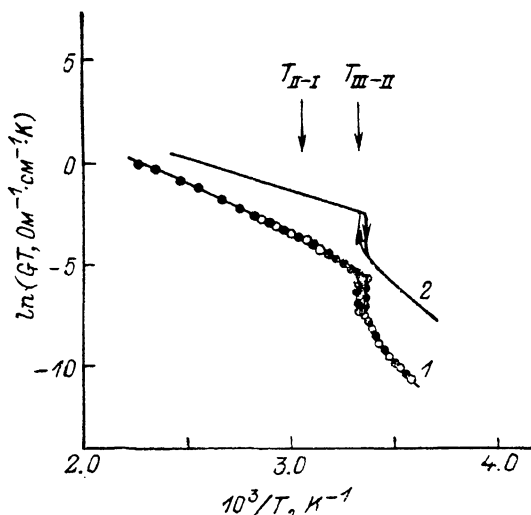


Рис. 1. Температурная зависимость удельной проводимости кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в направлении оси C (1) и оси b (2).

Экспериментальная кривая 1 взята из [3]. Кривая 2 предсказана теоретически. Она получена в результате расчета по формуле (3) с учетом экспериментальных данных рис. 2.

тригональная [1-3]. Кристалл претерпевает еще фазовый переход II \rightarrow I второго рода при температуре $T_{\text{II} \rightarrow \text{I}} \approx 332$ К [1-3]. Этот переход не понижает симметрию кристалла (ось C третьего порядка либо остается осью симметрии третьего порядка, либо становится осью симметрии шестого порядка). Кривая 1, изображенная на рис. 1, взята из [2]. Она демонстрирует температурные изменения удельной проводимости кристалла в направлении оси C фазы II.

Акустические исследования кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ранее никем не проводились. Естественно было предположить, что в параэлектрических фазах $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (фазы II и I) должно проявиться взаимодействие упругих волн с динамически разупорядоченной протонной подсистемой. Из [2, 3] следует, что характерная частота релаксации проводимости $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ при температурах $T \sim 330$ К лежит в области частот $f \sim 10$ МГц. Поэтому представляло интерес провести исследования акустических свойств этого кристалла в мегагерцевом диапазоне частот.

В настоящей работе исследованы температурные зависимости скорости V и коэффициента затухания α продольной и поперечной упругих волн, распространяющихся в монокристалле вдоль оси C фазы II. Предлагается механизм взаимодействия акустических волн с протонной подсистемой, позволяющий описать наблюдаемые температурные изменения V и α , а также предсказать температурную зависимость удельной проводимости G_b в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в направлении, перпендикулярном оси C фазы II.

1. Образцы и методики экспериментов

В работе исследовались монокристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, выращенные методом испарения из водного раствора. Характерные размеры образцов, используемых для акустических измерений, $\sim 3 \times 3 \times 0.8$ мм. Точность ориентации граней образцов по отношению к кристаллофизическим осям кристалла составляла $\sim 1^\circ$. Грани образцов подвергались оптической полировке. Отклонение противоположных граней от плоскопараллельности не превышало $1'$. Монодоменность образцов проверялась на оптическом поляризационном микроскопе.

Скорость V и коэффициент затухания α упругих волн измерялись в диапазоне частот $f = 20 \div 30$ МГц при температурах $270 - 370$ К на высокочувствительной импульсной акустической установке, работающей по двухбуферной схеме («на прохождение»). Скорость V измерялась путем интерференции прошедшего и опорного импульсов. Погрешность измерения абсолютного значения V составляла $\approx 3\%$, а относительного изменения $V \sim 0.05\%$. Коэффициент затухания α рассчитывался из отношения амплитуд прямого и отраженного сигналов. Погрешность определения α составляла $\approx 2 \cdot 10^2$ Нп/м.

Термостат позволял стабилизировать температуру образцов во время измерения с точностью ~ 0.01 К. Погрешность измерения абсолютной температуры образца не превышала 0.1 К.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2, 3 приведены экспериментально полученные температурные зависимости скоростей и коэффициентов затухания продольной и поперечной упругих волн частотой 25 МГц, распространяющихся в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ вдоль оси C фазы II.

Прежде чем приступить к обсуждению полученных экспериментальных результатов, отметим, что в соответствии с [4-7] при сегнетоэластическом суперионном фазовом переходе измеряемое значение скорости упругой волны меняется вследствие: а) изменений модулей «мгновенной» упругости кристалла, т. е. модулей упругости, измеренных в условиях, при которых протоны не успевают перераспределиться в кристаллической ячейке; б) изменений модулей упругости кристалла, обусловленных запаздывающим перераспределением протонов в кристаллической ячейке под действием нестационарной однородной деформации; в) отклонения кристаллографических осей кристалла, возникающего вследствие распространения в нем акустической волны в результате его

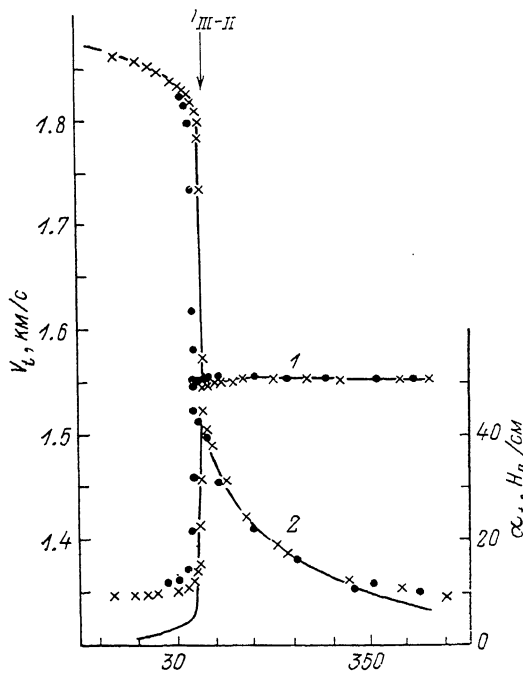


Рис. 2. Температурные зависимости скорости V_l (1) и коэффициента затухания α_l (2) поперечной акустической волны частотой 25 МГц, распространяющейся в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ вдоль оси C фазы II.

Точки — эксперимент: темные кружки — нагревание, крестики — охлаждение. Сплошные кривые рассчитаны по формулам (1) и (2).

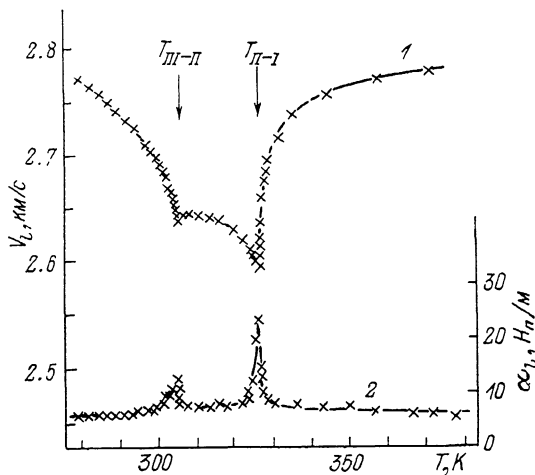


Рис. 3. Температурные зависимости скорости V_l (1) и коэффициента затухания α_l (2) продольной акустической волны частотой 25 МГц, распространяющейся в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ вдоль оси C фазы II (нагревание).

Сплошные кривые получены в результате интерполяции экспериментальных данных, отмеченных точками.

спонтанной деформации; г) отклонения вектора групповой скорости, обусловленного изменением относительно друг друга значений компонент тензора упругости.

Оценки, однако, показывают, что в рассматриваемом случае изменениями, обусловленными пп. а, в и г, можно пренебречь, так как относительные изменения измеряемого значения V , обусловленные указанными причинами, как правило, не превышают 1—2 % [6, 7]. Изменения же V , наблюдаемые в эксперименте, обусловлены чаще всего п. б и детально рассмотрены в [4, 6, 7]. В [6-8] предложен механизм взаимодействия акустических волн с динамически разупорядоченной ионной (протонной) подсистемой. В указанных работах рассматривается модель кристалла, в элементарной ячейке которого имеется ряд позиций, которые могут занимать протоны (или другие ионы), причем число таких позиций больше числа протонов. Далее в модели предлагается следующее: 1) в отсутствие деформации указанные позиции энергетически эквивалентны; 2) локальная симметрия позиций протонов такова, что в общем случае под действием однородной деформации ϵ они становятся энергетически неэквивалентными (происходит расщепление уровней, пропорциональное ϵ) и, следовательно, происходит перераспределение степени заполнения позиций протонами; 3) деформация ϵ определяется спонтанной деформацией ϵ_s кристалла (в случае, если он является сегнетоэластиком), приложенным механическим напряжением σ , а также распределением протонов по позициям. Тогда в силу конечной скорости установления равновесного распределения протонов по позициям деформация кристалла ϵ будет отставать от вызвавшего ее механического напряжения σ . Последнее обстоятельство и приводит к изменению упругих свойств кри-

сталла и, в частности, к аномально высокому поглощению распространяющейся в нем акустической волны.

В [7, 8] показано, что коэффициент затухания упругой волны, обусловленный вышеописанным механизмом, можно представить в виде

$$\alpha(T) = \frac{\omega^2 f(T) \nu_0 e^{-E_0/kT} \mu T_0 V(T)}{T V_0^2} \left[4\nu_0^2 e^{-\frac{2E_c}{kT}} \left(1 - f(T) \frac{\mu T_0}{T} \right)^2 + \omega^2 \right]. \quad (1)$$

При этом скорость упругой волны определяется выражением

$$V(T) = V_0 \left[\frac{\left[1 - f(T) \frac{\mu T_0}{T} \right]^2 + \left[\frac{\omega}{2\nu_0} e^{E_0/kT} \right]^2}{1 - f(T) \frac{\mu T_0}{T} + \left[\frac{\omega}{2\nu_0} e^{E_0/kT} \right]^2} \right]. \quad (2)$$

Удельную проводимость кристалла можно рассчитать по формуле

$$G(T) = \frac{q^2 L^2 n_0}{4kT} \nu_0 e^{-E_0/kT} f(T). \quad (3)$$

Здесь $\omega = 2\pi f$ — круговая частота звука; E_0 — высота энергетического барьера, который необходимо преодолеть протону для его перехода из одной позиции в соседнюю; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; ν_0 — частота собственных колебаний протона; q — заряд протона; L — характерная длина элементарного «прыжка» протона (характерное расстояние между позициями протонов); n_0 — концентрация протонов в кристалле; $V_0 = \sqrt{C/\rho}$; C и ρ — модуль «мгновенной» упругости и плотности кристалла; T_0 ($T_0 < T_c$) — постоянная для данного кристалла, имеющая размерность температуры; T_c — температура, при которой происходит сегнетоэластический суперионный фазовый переход; μ ($0 \leq \mu \leq 1$) — некоторый коэффициент, зависящий от направления распространения и моды упругой волны; $f(T) = 4e^X / (1 + e^X)^2$; $X(T) = a\varepsilon_c(T)$; $\varepsilon_c(T)$ — спонтанная деформация кристалла (в параэластической фазе $\varepsilon_c(T) \equiv 0$), a — некоторый коэффициент.

Ранее проведенные исследования акустических и электрических свойств кристаллов CsDSO_4 , CsHSO_4 и $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ показали, что зависимости (1)–(3) хорошо согласуются с экспериментальными [4, 6, 7]. Результаты расчета по формулам (1) и (2), выполненного для поперечной упругой волны, распространяющейся в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, приведены на рис. 2 (сплошные кривые). При расчетах вынуждены были положить, что $\nu_0 \approx 2.5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $\mu T_0 \approx 100 \text{ К}$, $E_0 \approx 0.26 \text{ эВ}$. Видно хорошее согласие экспериментально полученных результатов (точки) с рассчитанными (сплошные кривые). Таким образом, если значения энергии активации проводимости $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в направлении оси C $E_c \approx 0.57 \text{ эВ}$ для фазы II и $E_c = 0.40 \text{ эВ}$ для фазы I [2, 3], то следует принять, что значения энергии активации проводимости этого кристалла в направлении оси b $E_b \approx 0.26 \text{ эВ}$ как для фазы II, так и для фазы I.¹

Расчет по формуле (3) с использованием значений параметров $\nu_0 \approx 2.5 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $\mu T_0 \approx 100 \text{ К}$, $E_0 \approx 0.26 \text{ эВ}$ позволил предсказать температурную зависимость проводимости кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в направлении, перпендикулярном оси C фазы II (кривая 2 на рис. 1). При расчете учли, что $L \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ и $n_0 \approx 4 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$. Здесь следует отметить, что полученные значения энергии активации проводимости G_b и частоты собственных колебаний протонов ν_0 для $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ хорошо согласуются с данными для $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [7], что

¹ Нетрудно понять, что под действием сдвиговой деформационной волны, распространяющейся вдоль оси C фазы II и фазы I кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, происходит переброс протонов главным образом в плоскости, перпендикулярной этой оси.

вполне естественно, так как фаза II $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и фаза I $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ структурно изоморфны.

Интересно также отметить, что поперечная акустическая волна, распространяющаяся в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ вдоль оси C , не «чувствует» фазового перехода II \rightarrow I (рис. 2). Это связано с характером деформации кристалла при этом переходе. Действительно, при фазовом переходе II \rightarrow I кристалл $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ согласно данным [1⁻³], несколько деформируется вдоль оси C , при этом ось C либо остается осью 3-го порядка, либо становится осью 6-го порядка и, таким образом, не затрагиваются сдвиговые компоненты деформации кристалла. Конечно, в непосредственной окрестности фазового перехода к поглощению упругой волны, обусловленному ее взаимодействием с подвижной протонной подсистемой, будет добавляться поглощение, связанное с релаксацией параметра порядка [9], которым, очевидно, для поперечной волны, распространяющейся в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ вдоль оси C , можно пренебречь.

В то же время продольная упругая волна, распространяющаяся вдоль оси C фазы II кристалла, в силу симметрии задачи не затрагивает протонную подсистему и поэтому для нее поглощение (и изменение скорости) будет определяться главным образом механизмом Ландау—Халатникова.² Следует заметить, что так как кристалл $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ при $T_c = T_{\text{II} \rightarrow \text{I}}$ несколько деформируется вдоль оси C , то продольная акустическая волна должна «чувствовать» не только сегнетоэластический фазовый переход III \rightarrow II, но и переход II \rightarrow I. Данные (рис. 3) подтверждают сказанное. Из рис. 3 также следует, что $T_{\text{III} \rightarrow \text{II}} \approx 305$ и $T_{\text{II} \rightarrow \text{I}} \approx 327$ К.

Таким образом, наличие динамически разупорядоченной протонной подсистемы в параэластических фазах (II и I) приводит к «необычным» физическим свойствам кристалла. В частности, динамически разупорядоченная протонная подсистема ответвлена за высокую (суперионную) проводимость в этих фазах и аномально высокое поглощение распространяющихся в нем упругих волн. «Выключение» этой подсистемы³ возвращает кристаллу «обычные» свойства.

Список литературы

- [1] Osaka T., Sato T., Makita Y. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 55. P. 283—286.
- [2] Баранов А. И., Трегубченко А. В., Шувалов Л. А., Щагина Н. М. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 8. С. 2513—2516.
- [3] Трегубченко А. В. // Автореф. канд. дис. М., 1988.
- [4] Щепетьльников Б. В., Баранов А. И., Щагина Н. М. *Сегнетоэластики*. Днепропетровск, 1988. С. 233—235.
- [5] Лупников С. Г., Прохорова С. Д., Щагина Н. М. // Там же. С. 229—231.
- [6] Щепетьльников Б. В., Баранов А. И., Шувалов Л. А., Долбина В. А. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 1. С. 254—263.
- [7] Щепетьльников Б. В., Баранов А. И., Шувалов Л. А., Щагина Н. М. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 10. С. 2885—2894.
- [8] Щепетьльников Б. В. *Сегнетоэластики*. Днепропетровск, 1988. С. 51—53.
- [9] Ландау Л. Д., Халатников И. М. // *ДАН СССР*. 1954. Т. 96. № 3. С. 469—472.
- [10] Леванюк А. П., Щедрина Н. В. // *ФТТ*. 1972. Т. 14. № 10. С. 3012—3016.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
18 июля 1991 г.

² Поглощением упругой волны, обусловленным флуктуациями параметра порядка [10], можно пренебречь, так как оно обычно проявляется только в очень узком температурном интервале вблизи температурного фазового перехода.

³ «Выключить» протонную подсистему можно, например, в результате перевода кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в сегнетоэластическое состояние. Протонная подсистема не участвует также в силу симметрии задачи в рассматриваемых здесь процессах взаимодействия с продольной упругой волной, распространяющейся в кристалле вдоль оси C фазы II.