

# Сегнетоэластический фазовый переход в кристалле $K_3Na(CrO_4)_2$ — акустические исследования

© А.К. Раджабов, Е.В. Чарная, В. Mroz\*, С. Tien\*\*, Z. Tylczynski\*, С.-S. Wur\*\*

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

\* Institute of Physics, A. Mickiewicz University, 60-780 Poznan, Poland

\*\* Department of Physics, Cheng Kung University, 10701 Tainan, Taiwan

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 28 июля 2003 г.)

Проведены ультразвуковые исследования температурных зависимостей скорости и затухания звука для продольных  $xx$  и  $zz$  и поперечных  $yx$  и  $zx$  волн в кристалле  $K_3Na(CrO_4)_2$  в интервале 185–295 К, включающем область сегнетоэластического фазового перехода. Обнаружены аномалии акустических параметров как для сдвиговых, так и для продольных волн в области перехода с температурой Кюри, равной 235.5 К. Проведен теоретический анализ смягчения модулей упругости  $c_{44}$  и  $c_{66}$  на основе разложения Ландау с компонентами тензора деформаций  $\varepsilon_4$  и  $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2$  в качестве линейно связанных первичного и вторичного параметров порядка соответственно. Рассчитаны абсолютные значения упругих модулей  $c_{11}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{66}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{14}$  при 295 К.

## 1. Введение

Кристалл  $K_3Na(CrO_4)_2$  принадлежит к группе кристаллов со структурной формулой  $A_3B(CO_4)_2$ , где  $A, B$  — Li, K, Na, Rb, Cs или  $NH_4$ , а  $CO_4$  — тетраэдры  $SO_4$ ,  $CrO_4$  или  $SeO_4$ . Многие представители этого семейства испытывают сегнетоэластические фазовые переходы.  $K_3Na(CrO_4)_2$  претерпевает два структурных фазовых перехода при температурах 239 и 853 К [1]. На основании рентгеновских данных [2,3] в работе [1] был сделан вывод о том, что низкотемпературный переход происходит по схеме  $\bar{3}m \rightarrow 2/m$ , а появление ниже 239 К сегнетоэластических доменов указывает на сегнетоэластическую природу перехода. В связи с этим большой интерес представляло изучение температурного изменения динамических модулей упругости кристалла вблизи  $T_c$ . Однако, ранее ультразвуковые измерения проводились только для упругого модуля  $c_{44}$  [2], причем из-за сильного рассеяния ультразвука на доменной структуре измерения удалось провести лишь выше фазового перехода. Тем не менее значительное смягчение исследуемого модуля при приближении к точке Кюри согласовывалось с сегнетоэластическим характером перехода. В [4] исследовались температурные зависимости модулей упругости для кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$  методом рассеяния света Мандельштама–Бриллюэна в диапазоне 140–300 К. В окрестности  $T_c$  наблюдалось заметное, близкое по величине смягчение модулей  $c_{44}$  и  $c_{66}$  и излом на температурных зависимостях модулей  $c_{11}$  и  $c_{33}$ . При этом рассеяния света на доменной структуре ограничило область исследований модулей  $c_{66}$  и  $c_{44}$  ниже точки Кюри, также как и в случае ультразвукового эксперимента. Исходя из изменения симметрии кристалла, фазовый переход трактовался в [4] как переход I рода, хотя температурный гистерезис скорости не был

обнаружен. В работе [4] было предложено описание фазового перехода на основе теории Ландау со смешанным параметром порядка, введенном в [5]. Такая трактовка, однако, не вполне согласуется с теоретико-групповым подходом к описанию сегнетоэластических фазовых переходов, разработанным позднее в [6].

В настоящей работе представлены результаты ультразвуковых исследований кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$  в интервале 185–295 К, включающем точку Кюри. Измерялись температурные зависимости изменений скорости и коэффициента затухания относительно их комнатных значений для продольных акустических волн, распространяющихся вдоль кристаллографических осей  $x$  и  $z$  тригональной системы, и поперечных волн, распространяющихся вдоль осей  $y$  и  $z$  с направлением поляризации вдоль оси  $x$ . Для интерпретации полученных экспериментальных данных использовалась феноменологическая модель [6] с двумя линейно связанными параметрами порядка. На основе проведенных акустических исследований установлено, какой из этих параметров порядка является первичным, ответственным за фазовый переход, и какой вторичным. Кроме того, при комнатной температуре были измерены абсолютные значения скоростей ряда акустических мод, что позволило рассчитать шесть модулей упругости кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$ .

## 2. Теоретическая модель

Согласно теоретико-групповому рассмотрению, проведенному в [6], сегнетоэластический фазовый переход из точечной группы  $\bar{3}m$  в группу  $2/m$  является переходом I рода и описывается двумя параметрами порядка: первичным, ответственным за фазовый переход, и вторичным, линейно связанным с первичным параметром порядка. В зависимости от свойств конкретных

Упругие модули кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$  ( $10^{10} \text{ Nm}^{-2}$ ) при 295 К

$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{66}$	$c_{12}$	$c_{14}$
$6.04 \pm 0.05$	$6.44 \pm 0.05$	$1.51 \pm 0.04$	$3.11 \pm 0.06$	$-0.18 \pm 0.15$	$0.29 \pm 0.04$

Примечание. Для расчетов использовались следующие соотношения:  $c_{11} = \rho v_{xx}^2$ ,  $c_{33} = \rho v_{zz}^2$ ,  $c_{44} = \rho v_{zx}^2$ ,  $c_{66} = \rho v_{yx}^2$ ,  $c_{12} = c_{11} - 2c_{66}$  и  $2\rho v_{yy}^2 = (c_{11} + c_{44}) + \sqrt{(c_{11} - c_{44})^2 + 4c_{14}^2}$ , где  $\rho = 2772 \text{ kg/m}^3$  [5] — удельный вес кристалла.

кристаллов первичным  $\eta_1$  и вторичным  $\eta_2$  параметрами порядка могут являться компоненты тензора деформаций  $\varepsilon_4$  и  $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2$  и наоборот. В соответствии с симметрией  $\bar{3}m$  и с тем, что переход является переходом I рода [6], разложение Ландау должно включать инвариант третьего порядка по  $\eta_1$ . Таким образом, разложение Ландау для сегнетоэластического фазового перехода  $\bar{3}m \rightarrow 2/m$  можно записать в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} c_{\eta_1} \eta_1^2 + \frac{1}{3} c_{\eta_1}^{(3)} \eta_1^3 + \frac{1}{4} c_{\eta_1}^{(4)} \eta_1^4 + \frac{1}{2} c_{\eta_2} \eta_2^2 + c_{\eta_1 \eta_2} \eta_1 \eta_2, \quad (1)$$

где  $c_{\eta_1}$ ,  $c_{\eta_2}$  и  $c_{\eta_1 \eta_2}$  — упругие модули второго порядка;  $c_{\eta_1}^{(3)}$  и  $c_{\eta_1}^{(4)}$  — упругие модули третьего и четвертого порядков соответственно. Модуль  $c_{\eta_1}$  имеет температурную зависимость вида  $c_{\eta_1} = c_0(T - T_0)$ , где  $T_0$  — некоторая характеристическая температура. Используя выражение (1), нетрудно показать, что эффективные упругие модули, связанные соответственно с первичным и вторичным параметрами порядка и играющие роль обратных восприимчивостей, выше  $T_c$  по-разному зависят от температуры. Чтобы вывести выражение для упругого модуля  $\tilde{c}_{\eta_1}$ , сопряженного с первичным параметром порядка, надо добавить к разложению (1) слагаемое, учитывающее взаимодействие  $\eta_1$  с соответствующим полем  $H_1$ :  $-\eta_1 H_1$ . Кроме того, ограничиваясь случаем  $T > T_c$ , в (1) следует опустить члены, содержащие третью и четвертую степени первичного параметра порядка. Таким образом, в присутствии поля уравнения равновесия имеют вид

$$c_{\eta_1} \eta_1 + c_{\eta_1 \eta_2} \eta_2 - H_1 = 0, \quad (2)$$

$$c_{\eta_2} \eta_2 + c_{\eta_1 \eta_2} \eta_1 = 0. \quad (3)$$

Находя из уравнения (2) обратную восприимчивость

$$\frac{\partial H_1}{\partial \eta_1} = c_{\eta_1} + c_{\eta_1 \eta_2} \frac{\partial \eta_2}{\partial \eta_1} \quad (4)$$

и подставляя в (4)  $\partial \eta_2 / \partial \eta_1$  с помощью уравнения (3), можно получить выражение для  $\tilde{c}_{\eta_1}$

$$\tilde{c}_{\eta_1} = c_0(T - T'_0), \quad (5)$$

где

$$T'_0 = T_0 + \frac{c_{\eta_1 \eta_2}^2}{c_0 c_{\eta_2}}. \quad (6)$$

Аналогичным образом можно вывести температурную зависимость модуля  $\tilde{c}_{\eta_2}$ , сопряженного вторичному параметру порядка

$$\tilde{c}_{\eta_2} = c_0(T - T'_0)/(T - T_0). \quad (7)$$

Заметим, что соответствующие выражения для фазового перехода II рода были получены в общем виде, например, в работах [7,8].

Как следует из выражений (5) и (7), эффективный модуль, сопряженный первичному параметру порядка, линейно зависит от температуры выше фазового перехода, тогда как зависимость  $\tilde{c}_{\eta_2}$  от  $T$  отклоняется от линейной. Различие в предсказываемых теорией температурных зависимостях для эффективных модулей упругости, сопряженных первичному и вторичному параметрам порядка, дает возможность экспериментально определить для кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$ , какой из двух взаимодействующих параметров порядка,  $\varepsilon_4$  или  $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2$ , является первичным.

### 3. Эксперимент и результаты

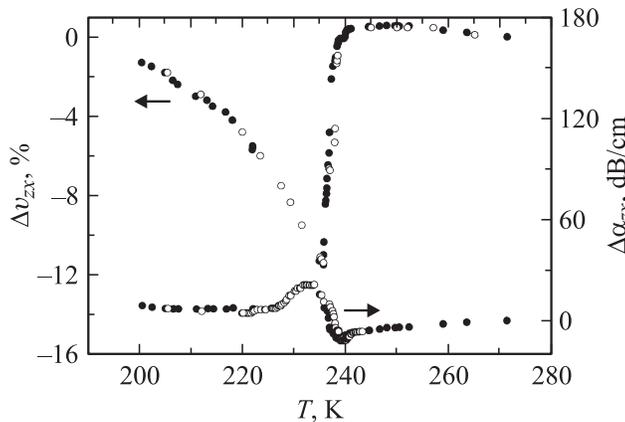
Прозрачные, светло-желтые кристаллы  $K_3Na(CrO_4)_2$  выращены в водном растворе при постоянной температуре 315 К. Состав полученных кристаллов контролировался с помощью химического и рентгеновского анализов. Образец для измерений был вырезан в форме параллелепипеда размером  $6 \times 5 \times 5 \text{ mm}$  с ребрами, параллельными тригональным кристаллографическим осям. Погрешность в ориентации кристалла составляла не более  $1^\circ$ .

Измерения проводились в помощью двух модификаций эхо-импульсного метода на частоте 4 МГц. Для измерений абсолютных скоростей при комнатной температуре и температурных зависимостей параметров продольных акустических волн (затухание в этих случаях было незначительным) применялся метод Уильямса-Ламба [9]. При исследованиях температурных зависимостей для поперечных волн использовалась интерференция импульса, прошедшего через образец, с импульсом, отраженным от его передней грани. Такая методика была разработана для акустических измерений в сильно поглощающих средах [10]. Все измерения выполнялись при медленном охлаждении и нагреве образца. В области ниже 245 К изменения температуры не превышала  $0.05 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Температурный градиент в образце был не более  $0.02 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Погрешность относительных измерений составляла для скорости 0.01%, для

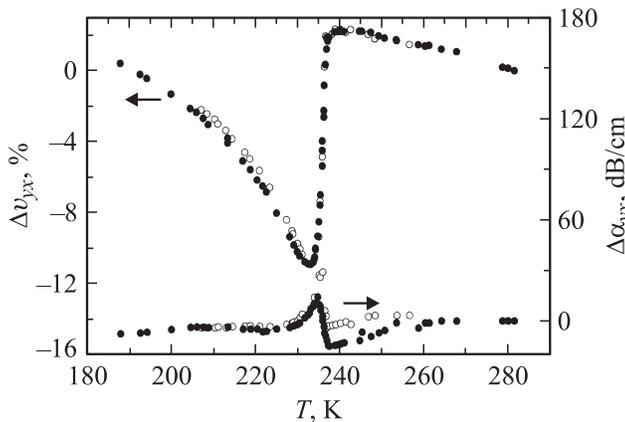
затухания — 6%. Погрешность измерений абсолютных скоростей при комнатной температуре составила 0.4% для продольных волн и 0.7% для поперечных.

Экспериментальные данные для абсолютных скоростей при комнатной температуре позволили рассчитать шесть упругих модулей кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$ , представленных в таблице. Полученные значения модулей, за исключением  $c_{33}$ , находятся в хорошем согласии с данными, полученными в работе [4] методом рассеяния света Мандельштама–Бриллюэна. В то же время точность измерений ультразвуковым методом выше точности оптического метода.

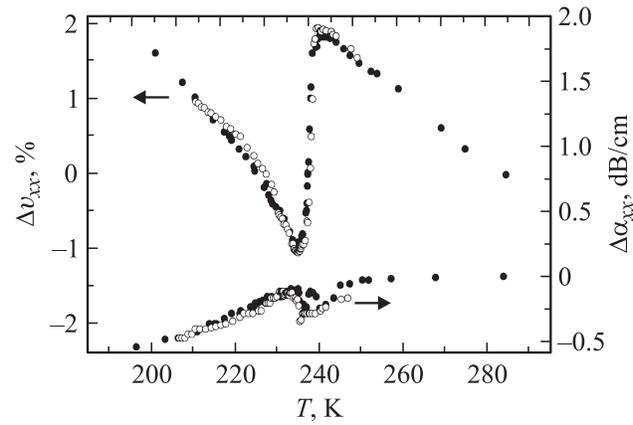
Температурные зависимости скорости звука и коэффициента затухания для поперечных  $zx$  и  $yx$  мод и продольных  $xx$  и  $yy$  акустических мод при охлаждении и нагреве образца показаны на рис. 1–4. На рисунках



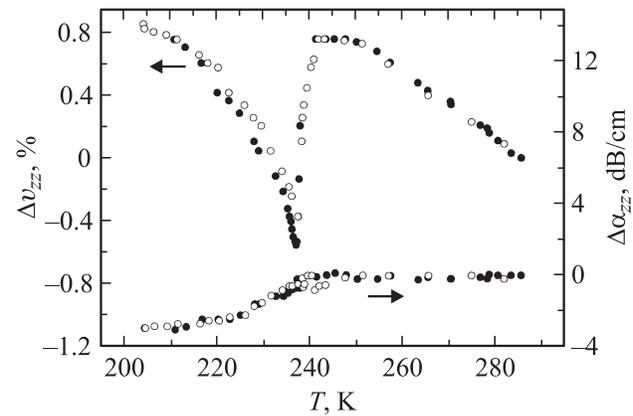
**Рис. 1.** Зависимость относительного изменения скорости  $\Delta v_{zx}$  и коэффициента затухания  $\Delta \alpha_{zx}$  для поперечной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль оси  $z$  с поляризацией вдоль оси  $x$ . Темные символы — охлаждение, светлые символы — нагрев.



**Рис. 2.** Зависимость относительного изменения скорости  $\Delta v_{yx}$  и коэффициента затухания  $\Delta \alpha_{yx}$  для поперечной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль оси  $y$  с поляризацией вдоль оси  $x$ . Темные символы — охлаждение, светлые символы — нагрев.



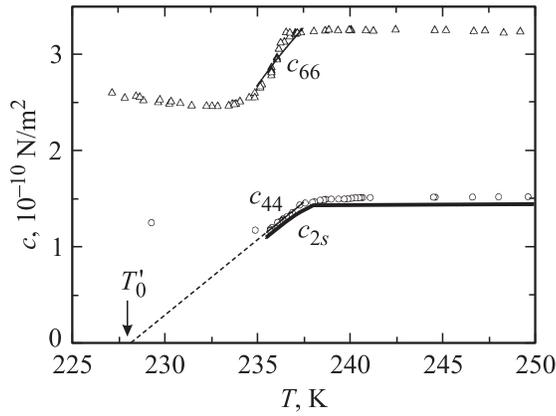
**Рис. 3.** Зависимость относительного изменения скорости  $\Delta v_{xx}$  и коэффициента затухания  $\Delta \alpha_{xx}$  для продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль оси  $x$ . Темные символы — охлаждение, светлые символы — нагрев.



**Рис. 4.** Зависимость относительного изменения скорости  $\Delta v_{zz}$  и коэффициента затухания  $\Delta \alpha_{zz}$  для продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль оси  $z$ . Темные символы — охлаждение, светлые символы — нагрев.

видны отчетливые аномалии скорости для всех типов волн ниже 240 К. Однако, для продольных волн изменения были значительно слабее, чем для поперечных. Аномалии скорости сопровождались ростом коэффициента затухания, который также был заметно сильнее для поперечных мод. Так же как и при изучении низкотемпературного фазового перехода в  $K_3Na(CrO_4)_2$  другими методами, в пределах погрешности эксперимента не наблюдалось температурного гистерезиса ни для скорости, ни для коэффициента затухания (рис. 1–4).

Характер и величины изменений скоростей поперечных волн, показанные на рис. 1 и 2, согласуются с аномалиями модулей  $c_{66}$  и  $c_{44}$ , зарегистрированными в работах [2,4]. В то же время наблюдаемое уменьшение скорости для продольных волн (рис. 3,4) находится в противоречии с результатами работы [4], в которой для модулей  $c_{11}$  и  $c_{33}$  было выявлено лишь изменение угла наклона температурных зависимостей при  $T_c$ .



**Рис. 5.** Температурные зависимости упругих модулей  $c_{66}$  (треугольники),  $c_{44}$  (кружки) и  $c_{2s}$  (жирная сплошная линия), рассчитанные по ультразвуковым данным. Тонкие сплошные линии — теоретические зависимости, рассчитанные на основе (5) и (7). Штриховая линия показывает продолжение зависимости  $c_{44}(T)$  до пересечения с осью температур для определения  $T'_0$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Экспериментально наблюдаемое уменьшение скорости поперечных волн (рис. 1, 2), соответствующее смягчению упругих модулей  $c_{44}$  и  $c_{66}$  ( $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$  выше точки фазового перехода), согласуются с теоретическими предсказаниями, изложенными в разд. 2. Относительно небольшое смягчение  $c_{44}$  и  $c_{66}$  в кристалле  $K_3Na(CrO_4)_2$  по сравнению с другими собственными сегнетоэластиками (см., например, [7]), по всей вероятности, обусловлено тем, что в данном случае переход является переходом I рода. В то же время этот переход следует отнести к слабым переходам I рода, так как не выявлено сколько-нибудь заметного температурного гистерезиса упругих свойств кристалла при нагреве и охлаждении.

Для выяснения вопроса о соотношении первичного и вторичного параметров порядка с конкретными компонентами тензора деформации были рассчитаны из ультразвуковых измерений температурные зависимости модулей упругости  $c_{44}$  и  $c_{66}$ , представленные на рис. 5. Из рис. 5 видно, что модуль  $c_{44}$  в пределах экспериментальной погрешности линейно зависит от температуры в интервале от 235.5 до 238 К, тогда как температурная зависимость модуля  $c_{66}$  имеет ярко выраженный нелинейный характер. Таким образом, в соответствии с выражениями (5) и (7) следует принять  $\varepsilon_4$  в качестве первичного параметра порядка  $\eta_1$  с сопряженным ему эффективным модулем  $\tilde{c}_{\eta_1} = c_{44}$  и  $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2$  в качестве вторичного параметра порядка с модулем  $\tilde{c}_{\eta_2} = c_{66}$ . При этом  $c_{\eta_1\eta_2}$  очевидно должен равняться  $c_{14}$ . Экстраполируя прямую  $c_{44}(T)$  до пересечения с осью температур, можно найти температуру  $T'_0$ , входящую в выражение (5). Из рис. 5 следует, что

$T'_0 = 228 \pm 0.5$  К и коэффициент  $c_0 = 0.155$ . Используя найденное значение  $T'_0$ , можно получить хорошее согласие между экспериментальной температурной зависимостью  $c_{66}(T)$  и теоретическим соотношением (7), положив температуру  $T_0$ , равной 214 К. Существенное различие между  $T_0$  и  $T'_0$  ( $\Delta T = 14$  К) указывает на довольно сильную связь между первичным и вторичным параметрами порядка. Отметим, однако, что найденное значение  $\Delta T$  значительно больше, чем величина 0.2 К, вытекающая из выражения (6).

В работе [4] для описания низкотемпературного  $\bar{3}m \rightarrow 2/m$  перехода в  $K_3Na(CrO_4)_2$  был использован другой вид разложения Ландау. В качестве единственного параметра порядка принималась комбинация  $\varepsilon_s = a(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + b\varepsilon_4$ , где  $a$  и  $b$  — численные коэффициенты [5]. Сопряженный этому параметру порядка модуль упругости имеет вид  $c_{2s} = (c_{44} + 2c_{66} - \sqrt{(2c_{66} - c_{44})^2 + 8c_{14}^2})/2$  [5]. Температурная зависимость модуля  $c_{2s}$ , рассчитанная из ультразвуковых данных, также приведена на рис. 5 для сравнения. При этом модуль  $c_{14}$  рассчитывался из соотношения  $2\rho v_{yy}^2 = (c_{11} + c_{44}) + \sqrt{(c_{11} - c_{44})^2 + 4c_{14}^2}$ , где  $\rho$  — удельный вес кристалла,  $v_{yy}$  — скорость уу моды. Как видно из рис. 5, кривая  $c_{2s}(T)$  близка к линейной зависимости  $c_{2s} \sim (T - \tilde{T})$ , соответствующей использованному в [4] разложению Ландау. При этом температура  $\tilde{T}_0 \cong 228$  К и совпадает с найденной выше температурой  $T'_0$ . Таким образом, из сравнения теоретических подходов, использованных в настоящей работе и в [4], можно видеть, что оба варианта разложения Ландау применимы для описания сегнетоэластического фазового перехода в  $K_3Na(CrO_4)_2$ , однако, разложение (1) более обоснованно с теоретико-групповой точки зрения.

Из вида тензора модулей упругости второго порядка для кристалла с симметрией  $\bar{3}m$  следует, что деформации  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_3$  не связаны линейно с первичным параметром порядка, вследствие чего акустические моды  $xx$  и  $zz$  не должны испытывать в области фазового перехода значительных аномалий, сравнимых по величине с аномалиями  $zx$  и  $yx$  мод. Проведенные измерения подтверждают такой вывод (рис. 3, 4). Тем не менее приведенные на рис. 3, 4 зависимости отличаются от результатов, полученных методом рассеяния Мандельштама–Бриллюэна в работе [4], где были обнаружены только изломы на кривых  $c_{11}(T)$  и  $c_{22}(T)$ . Возможно, что это различие объясняется медленной релаксацией параметра порядка с временем релаксации  $\tau$ , удовлетворяющим условию  $\omega\tau \ll 1$  для ультразвуковых частот и  $\omega\tau \gg 1$  для частот тепловых фононов, как было предположено в работе [11] для кристалла  $(NH_4)LiH_3(SO_4)_4$ .

Следует заметить, что выявленные аномалии температурных зависимостей сдвиговых упругих модулей в кристалле  $K_3Na(CrO_4)_2$  по виду более характерны для несобственных сегнетоэластических переходов. Причина этого остается не вполне ясной, так как собственный

характер перехода в  $K_3Na(CrO_4)_2$  диктуется изменением симметрии  $\bar{3}m \rightarrow 2/m$ .

Таким образом, в настоящей работе приведены результаты акустических исследований кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$  в температурном диапазоне 185–295 К. В области сегнетоэластического фазового перехода выявлены аномалии скорости и затухания продольных и поперечных звуковых волн, распространяющихся вдоль кристаллографических осей кристалла. Определенная из ультразвуковых измерений температура фазового перехода была равна 235.5 К. Проведен анализ вида разложения Ландау для исследуемого фазового перехода с двумя линейно связанными параметрами порядка  $\varepsilon_4$  и  $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2$ . Показано, что согласно акустическим измерениям первичным параметром порядка, отвечающим за фазовый переход, является  $\varepsilon_4$ .

## Список литературы

- [1] T. Krajewski, B. Mroz, P. Piskunowicz, T. Breczewski. *Ferroelectrics* **106**, 225 (1990).
- [2] G. Madariaga, T. Breczewski. *Acta Cryst. C* **46**, 2019 (1990).
- [3] J. Fabry, T. Breczewski, G. Madariaga. *Acta Cryst. B* **50**, 13 (1994).
- [4] B. Mroz, H. Kiefte, M.J. Clouter, J.A. Tuszynski. *Phys. Rev. B* **43**, 641 (1991).
- [5] N. Voccara. *Ann. Phys.* **47**, 40 (1968).
- [6] P. Toledano, M.M. Fejer, B.A. Auld. *Phys. Rev. B* **27**, 5717 (1983).
- [7] А.К. Раджабов, Е.В. Чарная. *ФТТ* **43**, 701 (2001).
- [8] E.K.H. Salje. *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, England (1993).
- [9] J. Williams. *J. Lamb. J. Acoust. Soc. Am.* **30**, 308 (1958).
- [10] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, A.K. Radzhabov. *Phys. Stat. Solid. (b)* **181**, 337 (1994).
- [11] Z. Tylczynski, B. Mroz. *Solid State Commun.* **101**, 653 (1997).