

О ПРОЯВЛЕНИИ ЭФФЕКТА ТЕРМИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ  
В АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КРИСТАЛЛОВ $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$  И  $\{N(CH_3)_4\}_2FeCl_4$ 

А.В.Китык

Несмотря на имеющееся обширное количество экспериментальных работ, посвященных изучению эффекта термической памяти в несоизмеренных сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках оптическими [1,3] и диэлектрическими [1,4-6] методами, в литературе существуют весьма ограниченные сведения об особенностях проявления указанного эффекта в акустических свойствах. Вместе с тем актуальность постановки соответствующих исследований представляется вполне очевидной. Известно, что ряд скоростей ультразвуковых волн оказывается весьма чувствительным к структурным изменениям в несоизмеренной фазе (см., например, [7,8]). Поэтому эффект термической памяти, который возникает вследствие «захлопывания» волнового вектора модуляции  $k_0$  к некоторому значению  $k^*$  ( $k^*$  — волновой вектор волны концентрации дефектов и примесей, образовавшейся в процессе предварительного выдерживания образца в несоизмеренной фазе при некоторой фиксированной температуре  $T^*$ ), должен неизбежно приводить к появлению дополнительных аномалий упругих свойств в области  $T^*$ . Уже первые акустические исследования эффекта термической памяти в кристаллах  $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$  и  $Cs_2CdBr_4$  [7,9] подтвердили это предположение.

Настоящая работа фактически является продолжением этих исследований. В ней приводятся результаты изучения эффекта термической памяти в кристаллах  $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$  и  $\{N(CH_3)_4\}_2FeCl_4$ . Указанные соединения, как известно [10,11], обладают несоизмеренными фазами в интервале температур 280–296 и 270–282 К соответственно. Их акустические свойства в области фазовых переходов, включая несоизмеренные, исследовались ранее в [8,12].

Изучение эффекта термической памяти в кристаллах  $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$  и  $\{N(CH_3)_4\}_2FeCl_4$  проводилось для скорости поперечной ультразвуковой волны  $V_4$  ( $q \parallel b$ ,  $E \parallel c$ ,  $q$  — волновой вектор волны,  $E$  — ее поляризация). Обоснование выбора указанного типа волны для изучения эффекта памяти фактически было дано в наших предыдущих работах [7,9]. В частности, изменения  $V_4$  в несоизмеренной фазе в значительной мере определяются вкладом неголдстоуновского фазона  $\omega_\varphi$ . Частота же последнего в несоизмеренной фазе зависит от волнового вектора модуляции структуры ( $\omega_\varphi \sim (k_0 - a^*/3)^2$ ). Следовательно, всякие изменения температурного поведения волнового вектора модуляции неизбежно проявляются в конечном итоге в температурной зависимости указанной скорости ультразвука.

Для исследований использовались кристаллы, выращенные из водного раствора методом медленного испарения при постоянной температуре. Скорость ультразвука определялась эхо-импульсным методом [13] на частоте 10 МГц с относительной точностью  $10^{-4} - 10^{-5}$ . Размеры образцов

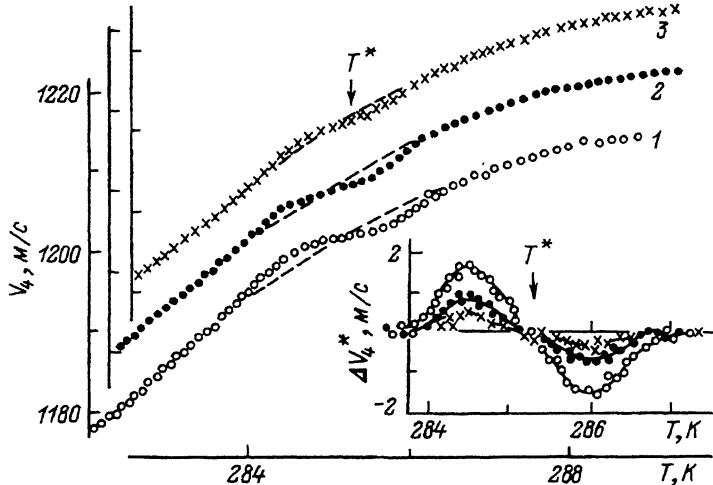


Рис. 1. Температурные зависимости скорости  $V_4^*$  кристалла  $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$ , измеренные после выдерживания образца в течение 12 ч при  $T^* = 285.2$  К.

1 — сразу после процесса выдерживания образца, 2 и 3 — после последующего выдерживания в парафазе в течение 7 и 14 ч соответственно. На вставке — соответствующие кривым 1–3 температурные зависимости величины  $\Delta V_4^*$  в области  $T^*$ .

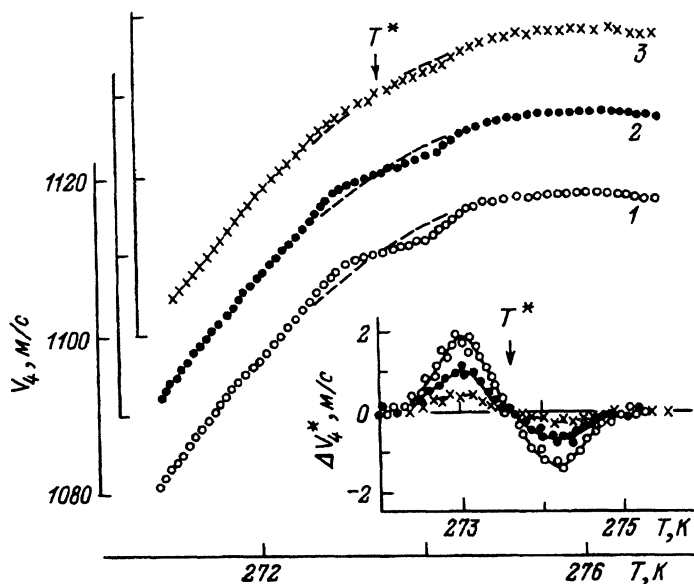


Рис. 2. Температурные зависимости скорости  $V_4^*$  кристалла  $\{N(CH_3)_4\}_2FeCl_4$ , измеренные после выдерживания образца в течение 12 ч при  $T^* = 273.6$  К.

1 — сразу после процесса выдерживания образца, 2 и 3 — после последующего выдерживания в парафазе в течение 6 и 13 ч соответственно. На вставке — соответствующие кривым 1–3 температурные зависимости величины  $\Delta V_4^*$  в области  $T^*$ .

составляли  $\sim 4 \times 4 \times 4$  мм. Измерения проводились в режиме их медленного охлаждения со скоростью 0.05 К/мин. Точность стабилизации температуры в процессе выдерживания образцов была не хуже 0.02 К.

На рис. 1,2 приведены фрагменты температурных зависимостей скорости поперечной упругой волны  $V_4$  кристаллов  $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$  и

$\{N(CH_3)_4\}_2FeCl_4$ , полученные до и после выдерживания образцов в несоответствующей фазе при стабильных температурах  $T^* = 285.2$  и  $T^* = 273.6$  К соответственно. Время выдерживания в обоих случаях составляло 12 ч. После нагревания к  $T_i$  (температура перехода парафаза-несоответствующая фаза) и последующего охлаждения для исследуемых кристаллов наблюдаются аномалии зависимостей  $V_4^*(T)$  в окрестности  $T^*$  в виде наклонной «полки», полностью аналогичной обнаруженной ранее на температурных зависимостях изоструктурных кристаллов  $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$  [9]. Штрихами на этих же рисунках показаны зависимости  $V_4(T)$ , полученные до выдерживания образцов. Температурные зависимости разницы величин  $V_4^* - V_4 = \Delta V_4^*$  в области  $T^*$  имеют характерную S-образную форму (см. вставки на рис. 1, 2). Объяснение полученных аномалий в рамках феноменологической теории проводилось в наших предыдущих работах [7,9].

На рис. 1, 2 приведены также температурные зависимости  $V_4^*$  и  $\Delta V_4^*$ , полученные после длительного последующего выдерживания образцов в парафазе (кривые 2, 3). Как следует из этих рисунков, величина аномалий  $V_4(T)$  за счет эффекта термической памяти существенно уменьшается с увеличением времени выдерживания в парафазе. Этот факт обычно истолковывается как результат диффузионного разупорядочения дефектов и примесей, что приводит к постепенному исчезновению («расщеплению») волны концентрации дефектов и примесей. Допуская линейную связь между величиной аномалии  $V_4^*(T)$  и амплитудой концентрированной волны, можно оценить время релаксации процесса разупорядочения дефектов и примесей. Такие оценки дают приблизительно одинаковое значение времени релаксации ( $\sim 10 \div 11$ ) для обоих соединений, что практически совпадает с аналогичными оценками для кристаллов  $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ ,  $Cs_2CdBr_4$  [9] и  $SC(NH_2)_2$  [1]. Из этого, видимо, следует вывод об общей природе мобильных дефектов во всех вышеуказанных кристаллах.

### Список литературы

- [1] Lederer P., Montambaux G., Jamet J.P., Chauvin M. // J. Phys. Lett. (Fr). 1984. V. 45. P. 627-637.
- [2] Влох О.Г., Каминский Б.В., Китык А.В. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2215-2217.
- [3] Влох О.Г., Китык А.В., Половинко И.И., Свелеба С.А. // УФЖ. 1986. Т. 31. № 9. С. 1389-1391.
- [4] Unruh H.-G. // J. Phys. C. 1983. V. 16. N 10. P. 3245-3255.
- [5] Jamet J.P., Lederer P. // Ferroelectrics Lett. 1984. V. 1. N 2. P. 139-142.
- [6] Folcia C.L., Tello M.J., Perez-Mato J.M., Zubillaga J.A. // Solid State Commun. 1986. V. 60. P. 581-585.
- [7] Влох О.Г., Китык А.В., Мокрый О.М., Грибик В.Г. // ФТТ. 1981. Т. 33. № 1. С. 312-315.
- [8] Kityk A.V., Soprunyuk V.P., Vlokh O.G. // J. Phys. Cond. Matt. 1993. V. 5. N 2. P. 235-246.
- [9] Влох О.Г., Китык А.В., Грибик В.Г., Мокрый О.М. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 5. С. 1246-1249.
- [10] Mashiyama H., Hasebe K., Tanisaki S. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49 (suppl.B). P. 92-94.
- [11] Mashiyama H., Tanisaki S. // J. Phys. C. 1982. V. 15. P. L455-459.
- [12] Влох О.Г., Есаен С.Х., Китык А.В., Мокрый О.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 53. № 7. С. 1364-1368.
- [13] Papadakis E.P. // J. Acoust. Soc. Am. 1967. V. 42. N 5. P. 1045-1051.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко

Поступило в Редакцию  
7 июня 1993 г.