

УДК 537.94

© 1991

**ЭЛЕКТРОАКУСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ
В КРИСТАЛЛАХ $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$ И $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$
В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА
ИЗ НЕСОРАЗМЕРНОЙ В ПОЛЯРНУЮ ФАЗУ**

А. В. Китык, О. М. Мокрый, О. Г. Влох

Исследованы температурные зависимости коэффициента линейного электроакустического эффекта f_{443}^* кристаллов $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$ и $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ в области фазовых переходов. Наблюдаемые аномалии электроакустического эффекта при фазовом переходе несоразмерная—полярная фаза связываются с его температурным смещением под влиянием электрического поля.

Коэффициенты линейного электроакустического эффекта f , представляющие собой тензор пятого ранга, описывают изменения скорости упругих волн V под действием электрического поля E [1]

$$\Delta V/V = fE/2c, \quad (1)$$

где c — модуль упругости. Температурные зависимости электроакустических коэффициентов в области фазовых переходов ранее изучались лишь для несобственных сегнетоэлектрических кристаллов молибдата гадолиния и тербия [1, 2]. В настоящей работе на примере кристаллов тетраметиламмония тетрахлорцинката $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$ (ТМАТХ—Zn) и тетраметиламмония тетрахлоркобальтата $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ (ТМАТХ—Co) впервые изучены особенности аномального температурного поведения линейного электроакустического эффекта в области их перехода из несоразмерной фазы в полярную. В исходной парафазе указанные соединения обладают структурой типа β - K_2SO_4 (пространственная группа симметрии D_{2h}^{16}) [3]. С понижением температуры в кристаллах ТМАТХ—Zn (ТМАТХ—Co) при $T_i=296.6$ К (293.6 К) происходит фазовый переход в несоразмерную фазу и далее при $T_c=280$ К ($T_{c1}=281$ К) — в соразмерную несобственную сегнетоэлектрическую фазу с пространственной группой симметрии C_{2v}^9 и волновым вектором модуляции $k_c=(2/5)a^*$ ($a^*=2\pi/a$ — параметр обратной решетки) [3]. Возникновение несоразмерной фазы в обоих кристаллах обусловлено конденсацией мягкой моды в точке зоны Бриллюэна $k_0=(2/5+\delta)a^*$, где $\delta \ll 1$ — параметр несоразмерности. В сегнетоэлектрической фазе спонтанная поляризация направлена вдоль кристаллографической оси c . С дальнейшим уменьшением температуры кристаллы ТМАТХ—Zn при $T_L=276$ К испытывают фазовый переход из сегнетоэлектрической в несобственную сегнетоэластическую фазу (пространственная группа симметрии C_{2h}^5) с утроенным периодом элементарной ячейки вдоль a -оси. В случае же ТМАТХ—Co имеют место переходы при $T_{c2}=279.3$ К в еще одну несоразмерную фазу с волновым вектором модуляции $k_0=(2/5-\delta)a^*$ и далее при $T_L=277.5$ К — в сегнетоэластическую фазу, аналогичную к кристаллам ТМАТХ—Zn. Упругие свойства ТМАТХ—Zn и ТМАТХ—Co в области указанных фазовых переходов изучались ранее в [4, 5].

Кристаллы TМАТХ—Zn (TМАТХ—Co) выращивались из водного раствора соединений $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ и ZnCl_2 (CoCl_2), взятых в стехиометрическом соотношении методом медленного испарения при постоянной температуре ($T=300$ К). Установка образцов в кристаллографической системе координат проводилась рентгеновским методом. При этом оси выбирались так, что $b=Y > a=X > c=Z$ ($b \approx \sqrt{3}c$, a — псевдогексагональная ось $\{^3\}$). Образцы изготовлялись в виде параллелепипедов с типичными размерами примерно $4 \times 4 \times 5$ мм. Изменения скорости ультразвуковых волн под влиянием электрического поля определялись эхо-импульсным методом на частоте 10 МГц, согласно методики, описанной в [6], с относительной точностью измерений 10^{-4} – 10^{-5} . Точность стабилизации температуры образцов в процессе электроакустических исследований составляла 0.02 К.

В настоящей работе изучалось влияние электрического поля E , приложенного вдоль кристаллографической оси c (компонента E_3), на скорость поперечной упругой волны V_4 ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{Z}$; $\mathbf{S} \parallel \mathbf{Y}$; \mathbf{q} — волновой вектор ультразвуковой волны, \mathbf{S} — ее поляризация). В такой геометрии эксперимента фактически определялся эффективный коэффициент линейного электроакустического эффекта $f_{4+3}^* = f_{23233}/2c_{2323}$. Приложение электрического поля вдоль двух других кристаллографических осей не сопровождалось какими-либо заметными изменениями скорости V_4 во всех вышеперечисленных фазах. Последнее объясняется особенностью вида полярного тензора пятого ранга для точечных групп симметрии mmm , $mm2$ и $2/m$, в частности коэффициенты линейного электроакустического эффекта $f_{4+2}^* = f_{4+1}^* = 0$.

Температурные зависимости эффективного электроакустического коэффициента f_{4+3}^* кристаллов TМАТХ—Zn (a) и TМАТХ—Co (b) приведены на рис. 1. В параэлектрической ($T > T_c$) и сегнетоэластической ($T < T_L$) фазах линейный электроакустический эффект в пределах точности эксперимента не наблюдается, что обусловлено их центросимметричностью ($f_{4+3}^* = 0$). В кристаллах TМАТХ—Zn (рис. 1, a) переход из сегнетоэластической в сегнетоэлектрическую фазу сопровождается скачком электроакустического коэффициента f_{4+3}^* . При дальнейшем увеличении температуры ее величина вначале несколько уменьшается, а затем существенно увеличивается, испытывая отчетливый максимум в окрестности перехода из сегнетоэлектрической в несоизмерную фазу. При охлаждении аномалии $f_{4+3}^*(T)$ в окрестности указанных фазовых переходов смещены по температуре на величину температурного гистерезиса $\Delta T_L = T_L^u - T_L^o \approx 1$ К ($\Delta T_c = T_c^u - T_c^o \approx 0.8$ К). В несоизмерной фазе электроакустический эффект обнаружен лишь в узкой температурной области (~ 1.5 К), прилегающей к T_c^o (T_c^u). В случае кристаллов TМАТХ—Co (рис. 1, b) аномалии зависимостей $f_{4+3}^*(T)$ имеют место в окрестности температур фазовых переходов T_L^u (T_L^o), T_{c1}^u (T_{c1}^o) и T_{c2} . При этом заметный электроакустический эффект наблюдается в узкой температурной области (~ 1 К) выше T_{c1}^u (T_{c1}^o), а также в несоизмерной фазе, лежащей в интервале температур T_L^u (T_L^o)– T_{c2} . Подобно кристаллам TМАТХ—Zn положение аномалий $f_{4+3}^*(T)$ в области фазовых переходов из несоизмерной в сегнетоэлектрическую и сегнетоэластическую фазы характеризуется температурным гистерезисом ~ 0.5 К. Измерение электроакустического эффекта в непосредственной близости к T_L^u (T_L^o) усложняется сильным затуханием ультразвука.

Природа аномалий температурных зависимостей электроакустических коэффициентов в области фазовых переходов кристаллов TМАТХ—Zn и TМАТХ—Co становится понятной, если рассмотреть температурные зависимости скорости поперечной упругой волны V_4 при различных величинах смещающего постоянного электрического поля E_3 . Такие зависимости в области обсуждаемых фазовых переходов для кристаллов TМАТХ—Zn (a) и TМАТХ—Co (b) приведены на рис. 2. Переход в несоизмерную сегнетоэластическую фазу, как было показано ранее в [4, 5], сопровождается существенным скачкообразным увеличением скорости V_4 , поэтому в силу увеличенного масштаба указанных рисунков зависимости $V_4(T)$ ниже T_L на них не показаны. В кристаллах TМАТХ—Zn (рис. 2, a) переход из сегнетоэлектрической в несоизмерную фазу при $T = T_c$ характе-

ризуется скачком скорости V_1 . Под влиянием электрического поля происходит смещение T_c в область высоких температур, а также «размытие» скачка V_4 в окрестности перехода сегнетоэлектрическая—несоизмерная фаза. В случае кристаллов ТМАТХ—Со (рис. 2, б) в области температур переходов в сегнетоэлектрическую фазу (T_c и T_{c_2}) наблюдаются изломы

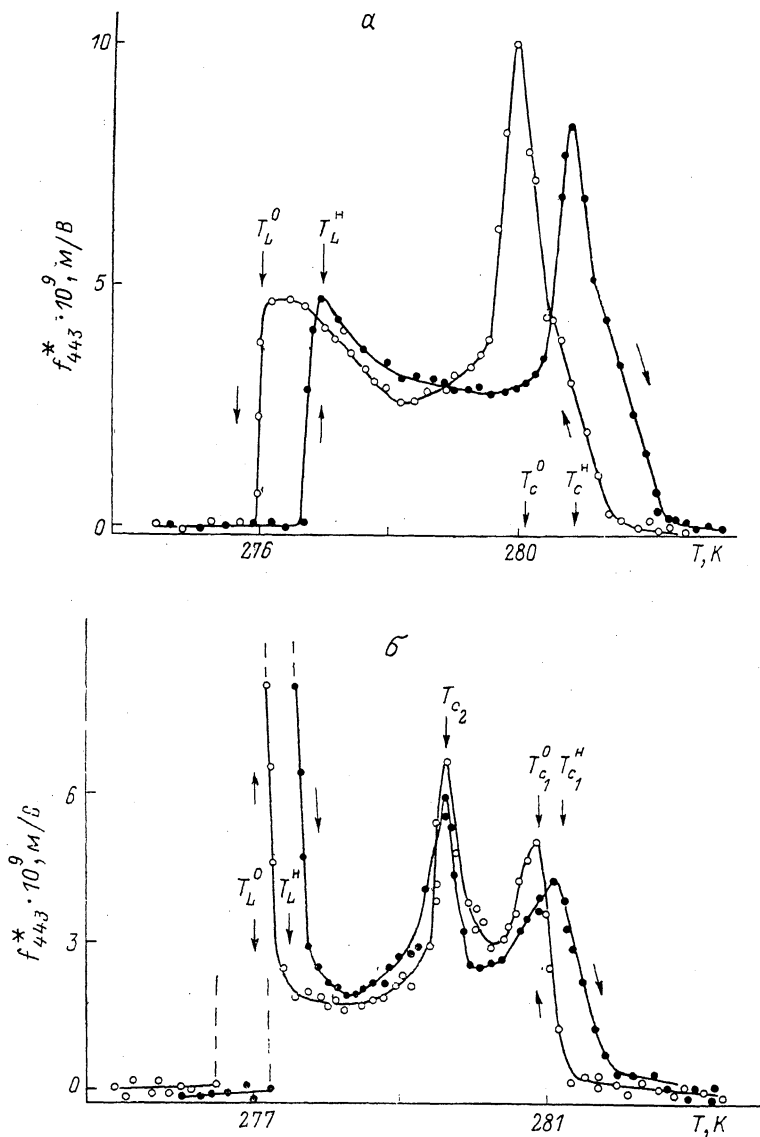


Рис. 1. Температурные зависимости электроакустического коэффициента f_{443}^* кристаллов ТМАТХ—Zn (а) и ТМАТХ—Со (б).

Темные точки — нагревание, светлые — охлаждение.

зависимости $V_4(T)$. Приложение электрического поля E_3 к образцам этого соединения также сопровождается температурным смещением и размытием аномалий $V_4(T)$ в окрестности указанных переходов. Для обоих кристаллов температура перехода в сегнетоэластическую фазу T_L в присутствии электрического поля понижается. Полученные на основе проведенных исследований фазовые E_3 , T -диаграммы приведены на вставках рис. 2, а, б. Из последних, в частности, следует, что температурная область существования соразмерной сегнетоэлектрической фазы под влиянием приложенного вдоль полярной оси электрического поля уширяется.

Качественно этот факт легко объясняется, если в выражении для свободной энергии учесть смешанный инвариант вида $E_3 \varphi^5 \cos 5\varphi$ (φ , φ — амплитуда и фаза параметра порядка). Указанный инвариант всегда приводит

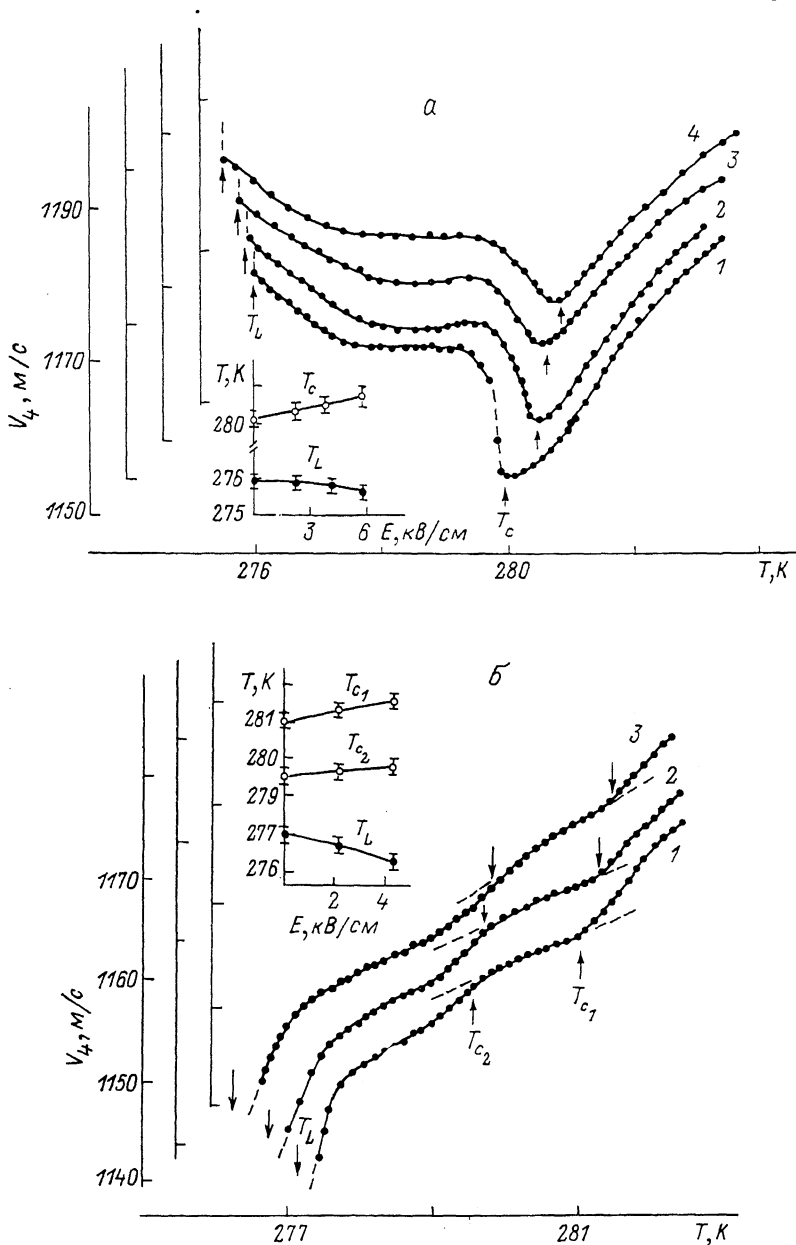


Рис. 2. Температурные зависимости скорости поперечной упругой волны V_4 кристаллов ТМАТХ—Со (а) и ТМАТХ—Со (б), полученные в режиме охлаждения, при различных величинах напряженности смещающего электрического поля $E_3 = 0$ (1), 2.3 (2), 4.1 (3, а), 4.6 (3, б), 5.8 кВ/см (4).

На вставке — фазовая E , T -диаграмма кристалла.

к понижению свободной энергии сегнетоэлектрического состояния, делая его тем самым выгодным в более широком интервале температур.

Обратимся теперь к экспериментально полученным зависимостям $f_{443}^*(T)$ в кристаллах ТМАТХ—Zn и ТМАТХ—Со. В полярной фазе изменения электроакустических коэффициентов в области фазовых переходов по аналогии с [2] могут быть представлены в виде суммы двух вкладов

$$\Delta f_{443}^* = (2c_{44})^{-1} \left[\frac{\partial \Delta c_{44}^p}{\partial T_c} \frac{\partial T_c}{\partial E_3} + \frac{\partial \Delta c_{44}^f}{\partial \Delta \varphi} \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial E_3} \right], \quad (2)$$

где Δc_{44}^p , Δc_{44}^f — составляющие изменения упругого модуля Δc_{44} за счет изменений амплитуды и фазы параметра порядка. Поведение $f_{4,3}^*$ в рамках такого подхода связано как с сдвигом температуры перехода под действием поля, так и с добавкой производной по полю от Δc_{44}^p . Провести точный количественный анализ обоих вкладов в изменение $f_{4,3}^*$ в сегнетофазе довольно сложно, однако из экспериментальных данных (рис. 2, а, б) следует, что пики зависимостей $f_{4,3}^*(T)$ в окрестности температур T_c для ТМАТХ—Zn, а также T_{c1} и T_{c2} для ТМАТХ—Со являются следствием их смещения под влиянием электрического поля. Линейный электроакустический эффект отсутствует практически во всей области несоразмерной фазы ТМАТХ—Zn и ТМАТХ—Со, что подтверждает ее макроскопическую centrosymmetrichность и хорошо согласуется с результатами исследований линейного электрооптического эффекта, оптической активности и генерации второй гармоники в аналогичных кристаллах с несоразмерной фазой [7–11]. Исключение составляют узкая область температур выше T_c (T_{c1}), а также несоразмерная фаза в ТМАТХ—Со, существующая в интервале температур $T_L \div T_{c2}$. Как и в случае электрооптических свойств [8], наблюдаемый здесь линейный электроакустический эффект объясняется существенной поляризацией солитонной решетки, которая является весьма лабильной к внешнему электрическому полю вблизи перехода из несоразмерной в полярную фазу.

Список литературы

- [1] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Соколов И. И., Юшин Н. К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [2] Агишев Б. А., Лайхтман Б. Д., Леманов В. В., Полховская Т. М., Юшин Н. К. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 4. С. 142–146.
- [3] Mashiyama H., Hasebe K., Tanisaki S. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. Suppl. B. P. 92–94.
- [4] Влох О. Г., Китык А. В., Мокрый О. М. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 4. С. 894–899.
- [5] Влох О. Г., Есяев С. Х., Китык А. В., Мокрый О. М. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53. № 7. С. 1364–1368.
- [6] Papadakis E. P. // J. Acoust. Soc. Am. 1967. V. 42. N 5. P. 1045–1051.
- [7] Sanctuary R., Jundt D., Baumelit J. C., Günter P. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 3. P. 1649–1661.
- [8] Sanctuary R., Günter P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. V. 84. N 1. P. 103–111.
- [9] Влох О. Г., Китык А. В., Половинко И. И. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. С. 1194–1196.
- [10] Влох О. Г., Китык А. В., Половинко И. И. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 6. С. 1198–1200.
- [11] Мельникова С. В., Анистратов А. Т. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 3. С. 848–851.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило в Редакцию
11 ноября 1990 г.