

Фазовый переход в кристалле $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ — акустические исследования

© Л. Хусравбеков^{*,**}, Е.В. Чарная^{*}, С.Д. Васильков^{*}, И.К. Рахимов^{**},
М.И. Салахутдинов^{**}, А. Холов^{**}

^{*} Научно-исследовательский институт им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

^{**} Физико-технический институт им. С.У. Умарова Академии наук Республики Таджикистан, 734063 Душанбе, Таджикистан

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2006 г.)

Представлены результаты акустических исследований кристалла $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ в интервале температур от 20 до 70°C. Измерялись температурные зависимости скорости продольных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль кристаллографических осей z и x на частоте 4 МГц. Полученные в настоящей работе данные демонстрируют существование структурного фазового перехода в кристалле $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ при 309 К. Экспериментальные закономерности согласуются с предположением о том, что наблюдаемый фазовый переход является сегнетоэластическим переходом второго рода или первого рода, очень близкого ко второму.

PACS: 62.65.+k, 64.70.Kb

Кристаллы $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ являются перспективными материалами для применения в акустооптике и твердотельных лазерах. Структура этих кристаллов была определена при комнатной температуре как структура шеелита с пространственной группой $14_1/a$ (точечная симметрия $4/m$) и параметрами кристаллической решетки $a = 5.267$ и $c = 11.552 \text{ \AA}$ [1]. Акустооптические и упругие свойства двойного молибдата натрия висмута при комнатной температуре исследовались в работе [2]. В частности, методом дифракции Брэгга света на ультразвуковой волне с частотой 500 МГц были измерены скорость и коэффициент затухания продольного звука, распространяющегося в направлении осей z и x . В работе [3] проводились акустические исследования кристаллов $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ при температурах выше комнатной и были обнаружены около 44°C аномалии скорости и затухания продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль кристаллографической оси z . Поскольку возникновение наблюдавшихся в [3] аномалий возможно связано с существованием в кристаллах $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ ранее неизвестного структурного фазового перехода, в настоящей работе была поставлена цель провести акустические исследования кристалла $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ в интервале температур от 20 до 70°C для получения информации о температурных зависимостях упругих свойств и природе предполагаемого фазового перехода.

1. Эксперимент

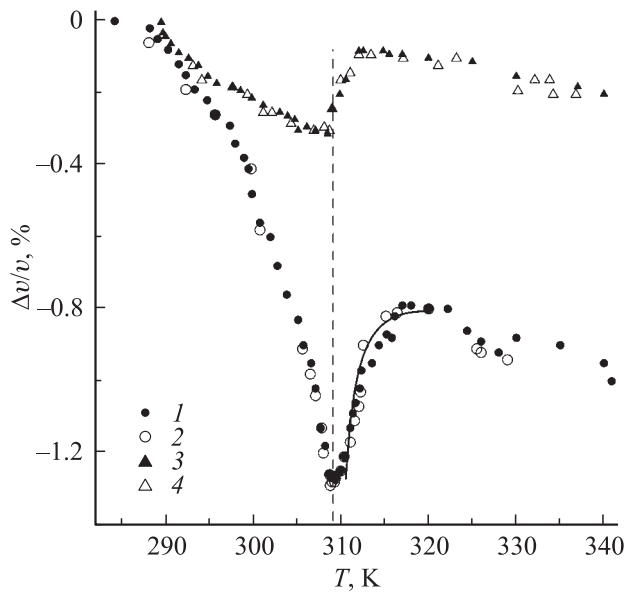
Монокристаллы двойного молибдата натрия висмута $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ выращивались методом Чохральского из расплава, материала предварительно синтезированного из оксидных компонентов. Структура кристалла при комнатной температуре контролировалась методом ди-

фракции рентгеновских лучей. Образец для измерений представлял собой параллелепипед, вырезанный вдоль кристаллографических осей, размером $8 \times 8 \times 10 \text{ mm}$. Точность ориентации граней образца была не хуже, чем 5". Перед измерениями образец отжигался в течение суток при 60°C с последующим медленным охлаждением.

Акустические измерения производились на импульсно-фазовой ультразвуковой установке [4]. Изменение скорости звука относительно значения при комнатной температуре рассчитывалось по сдвигу фаз между двумя импульсами, прошедшими через образец один и три раза. Продольные ультразвуковые волны на частоте 4 МГц возбуждались с помощью резонансных пластинок ниобата лития среза $Y + 36^\circ$. В качестве акустической склейки использовалось трансформаторное масло. Погрешность относительных измерений скорости не превышала 0.05%. Абсолютные значения скорости определялись при комнатной температуре с точностью до 0.5%. Измерения производились в режиме медленного нагрева и охлаждения со скоростью, не превышавшей 0.5 K/min. Градиент температуры в образце был меньше 0.1 K/cm.

2. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости относительного изменения скорости продольных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль осей z и x кристалла $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, полученные в режиме нагрева и охлаждения, представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, скорости ультразвуковых волн испытывают аномалии в области около 310 К. Вид аномалий является типичным для акустических аномалий в области структурных фазовых переходов (см., например, [5,6]). Кривые, полученные



Температурные зависимости изменения скоростей продольных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль кристаллографических направлений z (1, 2) и x (3, 4) в кристалле $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, относительно из значений при комнатной температуре, полученные в режиме нагрева (1, 3) и охлаждения (2, 4). Штриховая линия показывает температуру фазового перехода. Сплошная линия — теоретическая зависимость, построенная на основе выражения (3).

при охлаждении образца, в пределах разброса экспериментальных точек совпадали с кривыми, полученными в режиме нагрева. Отсутствие заметного температурного гистерезиса позволяет утверждать, что наблюдаемый фазовый переход является либо переходом второго рода, либо переходом первого рода, настолько близким ко второму, что гистерезис не проявляется в пределах экспериментальной погрешности.

Температурные зависимости скорости звука, распространяющегося вдоль осей x и z , сильно отличаются. Скорость продольной z моды испытывает существенное уменьшение в диапазоне температур приблизительно от 300 до 317 К и достигает минимума около 309 К. Общий вид зависимости скорости z моды от температуры характерен для собственных или псевдособственных сегнетоэластических фазовых переходов [5, 6]. В то же время аномалия скорости звука, распространяющегося вдоль оси x , имеет вид размытого приблизительно на 4 К скачка, что характерно для нелинейной связи деформации в акустической волне с параметром порядка, ответственным за фазовый переход, как в случае несобственных сегнетоэластиков [7].

Согласно теоретико-групповому анализу сегнетоэластические фазовые переходы в кристаллическую модификацию с точечной симметрией $4/m$ возможны только из высокосимметричной модификации с симметрией $m3m$ [8, 9], причем переходы в структуру шелита реализуются без изменения трансляционной симметрии [8].

Такие структурные переходы не являются собственно сегнетоэластическими и описываются введением тензорного параметра порядка, не совпадающего с компонентами тензора деформаций [8]. Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты позволяют предположить, что для фазового перехода в кристалле $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ параметр порядка линейно связан с компонентой тензора деформаций ε_{zz} , соответствующей акустической волне, распространяющейся вдоль оси z , и нелинейным образом связан с компонентой тензора деформаций ε_{xx} , соответствующей акустической волне, распространяющейся вдоль оси x [5, 7]. Таким образом, для анализа температурных зависимостей скорости ультразвука выше фазового перехода следует использовать следующее разложение Ландау:

$$F = \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_0) \eta^2 + \frac{1}{2} c_{33} \varepsilon_{zz}^2 + \frac{1}{2} c_{xx} \varepsilon_{xx}^2 + \gamma \eta \varepsilon_{zz} + \delta \eta^2 \varepsilon_{xx}, \quad (1)$$

где η — первичный параметр порядка, ответственный за фазовый переход; α_0 , γ и δ — феноменологические коэффициенты в разложении Ландау; T_0 — определяет температурную зависимость коэффициента при квадрате параметра порядка; c_{33} — модуль упругости в обозначениях Фойгта. Из (1) нетрудно получить для эффективного модуля упругости, соответствующего продольной z моде, следующее выражение:

$$c_{33}^{eff} = c_{33} \frac{T - T_c}{T - T_0}, \quad (2)$$

где T_c — температура фазового перехода, $T_c = T_0 + \frac{\gamma^2}{\alpha_0 c_{33}}$ [6]. Из (2) следует, что температурная зависимость изменения скорости Δv z -моды вследствие фазового перехода выше T_c имеет вид

$$\Delta v = v \sqrt{\frac{T - T_c}{T - T_0}} - v, \quad (3)$$

где v — скорость продольной акустической z моды в высокотемпературной фазе в отсутствие фазового перехода. Результат аппроксимации выражением (3) экспериментальной зависимости скорости звука, распространяющегося вдоль оси z , показан на рис. 1. Теоретическая кривая получена при учете температурной зависимости скорости вне области фазового перехода и при параметрах $T_c = 309$ К и $T_c - T_0 = 0.019$ К. Небольшое различие между T_c и T_0 указывает на слабую связь параметра порядка с деформацией ε_{zz} .

Для скорости продольной x моды выражение (1) предсказывает отсутствие выше T_c изменений, индуцированных фазовым переходом. При переходе в низкотемпературную фазу при этом должен наблюдаться скачок [7]. Размытие скачком скорости обусловлено размытием фазового перехода, по всей видимости вызванным дефектами кристаллической структуры. Размытие фазового

перехода сказывается также и на скорости z моды, приводя, в частности, к сглаживанию ее температурной зависимости непосредственно вблизи T_c .

Измерения абсолютных значений скоростей продольных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль кристаллографических направлений z и x , при комнатной температуре дало значения $v_{zz} = 4030$ m/s и $v_{xx} = 4202$ m/s, хорошо согласующиеся с величинами, найденными в [2].

Таким образом, полученные в настоящей работе акустические данные демонстрируют существование структурного фазового перехода в кристалле $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ при 309 К. Экспериментальные данные согласуются с предположением о том, что наблюдаемый фазовый переход является сегнетоэластическим переходом второго рода или первого рода, очень близкого ко второму. При этом деформации в продольной акустической волне, распространяющейся вдоль кристаллографической оси z низкотемпературной фазы, линейно связаны с параметром порядка, тогда как деформации в продольной акустической волне, распространяющейся вдоль кристаллографической оси x , связаны с параметром порядка нелинейным образом.

Список литературы

- [1] В.Е. Карапетян, А.М. Морозов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **4**, 2039 (1968).
- [2] С.В. Акимов, Т.М. Столпакова, Е.Ф. Дудник, Е.В. Синяков. ФТТ **19**, 1832 (1977).
- [3] Л. Хусравбеков, И.К. Рахимов, М.И. Салахутдинов, А. Холлов. Докл. АН Республики Таджикистан **XLV**, 47 (2002).
- [4] Б.Ф. Борисов, А.В. Гартвик, Ф.В. Никулин, Е.В. Чарная. Акуст. журн., **52**, 172 (2006).
- [5] E.V. Charnaya, B. Mroz, A.K. Radzhabov, C. Tien, Z. Tylczynski, C.S. Wur. Phys. Stat. Sol. (b) **240**, 240 (2003).
- [6] А.К. Раджабов, Е.В. Чарная. ФТТ **43**, 701 (2001).
- [7] E.V. Charnay, I. Rakhimov. Ferroelectrics **112**, Part A, 45 (1990).
- [8] J.-C. Toledano, P. Toledano. Phys. Rev. D **21**, 1139 (1980).
- [9] K. Aizu. J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 706 (1970).