

# Аномальное поведение скорости гиперзвуковых акустических фононов в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

С. Г. Лушников<sup>1)</sup>, А. И. Федосеев, Л. А. Шувалов<sup>+</sup>, Х. Шмидт\*

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 117333 Москва, Россия

\* Montana State University, Bozeman, MT, USA

Поступила в редакцию 24 июня 2003 г.

Представлены результаты исследования скорости квазипродольных акустических (QLA) фононов в кристаллах  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (TAHS) с помощью манделштам-бриллюэновского рассеяния света в температурном интервале от 295 до 430 К. Обнаружено, что в окрестности суперионного сегнетоэластического фазового перехода ( $T_c = 413$  К) скорость QLA фонона имеет аномальную температурную зависимость. При  $T < T_c$  из температурных зависимостей скорости гиперзвука выделен дополнительный вклад, поведение которого хорошо коррелирует с изменением проводимости кристалла TAHS. Анализ экспериментальных результатов позволил предложить термоактивационный механизм аномального поведения скорости QLA фонона и рассчитать значения энергии активации.

PACS: 63.20.-e, 64.60.Ht, 78.35.+c

Динамика кристаллической решетки при разупорядочении одной из подрешеток кристалла является предметом активных исследований физики конденсированных сред [1]. Модельными объектами для таких исследований могут служить кристаллы с суперионной проводимостью, в которых реализуется разупорядочение (расплавление) проводящей подсистемы [2]. Наиболее перспективными соединениями при исследовании влияния частичного разупорядочения на акустические свойства являются кристаллы с протонной проводимостью с общей формулой  $\text{Me}_z\text{H}_y(\text{AO}_4)_{(z+y)/2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ;  $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ . Механизм суперионной проводимости является общим для всех кристаллов этого семейства и реализуется за счет динамически разупорядоченной сетки водородных связей [3], что дало основание называть кристаллы этого семейства суперпротонными.

Характерной особенностью большинства соединений рассматриваемого семейства является существование структурного фазового перехода из параэластической суперионной в сегнетоэластическую низкотемпературную фазу. Появление спонтанной деформации при одновременном изменении величины проводимости позволяет надеяться на прямое наблюдение эффектов, обусловленных взаимодействием акустических фононов и проводящей подсистемы кристаллов в ультра- и гиперзвуковых измерениях. В

ходе ультразвуковых экспериментов действительно было обнаружено аномальное поведение скорости и затухания акустических фононов в ряде соединений обсуждаемого семейства суперпротонных кристаллов [4, 5], которое объяснялось авторами наличием акустоионного взаимодействия. Принципиально другую картину показали эксперименты по манделштам-бриллюэновскому рассеянию света (МБР), проводившиеся на этих кристаллах [6, 7]. Поведение гиперзвуковых акустических фононов определялось, на первый взгляд, только взаимодействием параметра порядка и деформации, характерным для сегнетоэластических структурных фазовых переходов в окрестности  $T_c$ . Такое поведение согласуется с модельными представлениями о частотно зависимом акустическом отклике суперионного кристалла [8]. Вместе с тем, детальный анализ результатов по МБР указывает на существование вклада проводящей подсистемы и на гиперзвуковых частотах. Обнаружено, например, что скачки упругих констант при  $T = T_c$  в кристалле  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -(TRHSe), выделенные при анализе экспериментальных результатов, противоречат феноменологической модели сегнетоэластического фазового перехода, построенной на базе теории Ландау (даже учет членов разложения термодинамического потенциала 6-й степени не позволил адекватно описать наблюдаемые аномалии упругих констант) [9]. Характерным признаком служит также нетривиальная дисперсия скорости звука, выделенная в температурных зависимостях QLA фонона в

<sup>1)</sup> e-mail: sergey.lushnikov@mail.ioffe.ru

окрестности  $T_c$  кристалла TRHSe [10]. Все это позволяет предположить, что акустоионное взаимодействие модифицирует акустический отклик кристалла даже на гиперзвуковых частотах.

В настоящей работе мы представляем результаты исследований температурного поведения скорости квазипродольных фононов с помощью метода МБР и доказательства существования акустоионного вклада на гиперзвуковых частотах в суперпротонном кристалле  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (ТАНС).

Монокристаллы  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  выращены в Институте кристаллографии РАН методом испарения из водного раствора. При комнатной температуре ТАНС имеет моноклинную симметрию ( $C_{2h}^6$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a_m = 10.153(3) \text{ \AA}$ ,  $b_m = 5.854(2) \text{ \AA}$ ,  $c_m = 15.410(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta_m = 101.76(2)^\circ$  [11]. Несобственный сегнетоэластический фазовый переход при  $T_c = 413 \text{ K}$  сопровождается скачком проводимости, в результате которого ее значение достигает величины  $\sigma \approx 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [12]. В наших экспериментах использовались образцы в форме параллелепипеда  $5 \times 5.8 \times 2.8 \text{ мм}$ , вырезанные из монокристалла ТАНС. Ориентация образцов проводилась с помощью рентгеноструктурного анализа.

Рассеянный свет возбуждался аргоновым лазером с  $\lambda = 488$  и  $514 \text{ нм}$  и анализировался пьезосканирующими трех- и пятипроходными интерферометрами Фабри–Перо. Эксперименты проводились в 180-градусной геометрии рассеяния. Свободный спектральный интервал интерферометра изменялся от 45 до 22 ГГц. Острота прибора была не хуже 60.

На рис.1 показаны примеры экспериментальных спектров рассеяния света, полученных в ходе экспериментов на кристалле ТАНС. Хорошо видны интенсивное упругое рассеяние (релеевское рассеяние) на нулевой частоте и 3 дублета, соответствующие стоксовым и антистоксовым компонентам рассеяния на акустических фононах (одной квазипродольной и двум квазипоперечным). Повышение температуры приводит к изменениям в спектрах рассеяния света: изменяется частота, ширина и интенсивность соответствующих компонент неупругого рассеяния света. Это хорошо видно при сравнении спектров рассеяния, наблюдаемых при различных температурах (рис.1).

В настоящей работе мы обсуждаем только сдвиг частоты ( $\Delta\nu$ ) QLA фонона, который прямо пропорционален скорости распространения этого фонона ( $V$ ):  $V = \Delta\nu\lambda/2n$ , где  $n$  – показатель преломления. Таким образом, в дальнейшем, обсуждая поведение сдвига частоты, мы фактически обсуждаем поведение скорости (температурной зависимостью показателя пре-

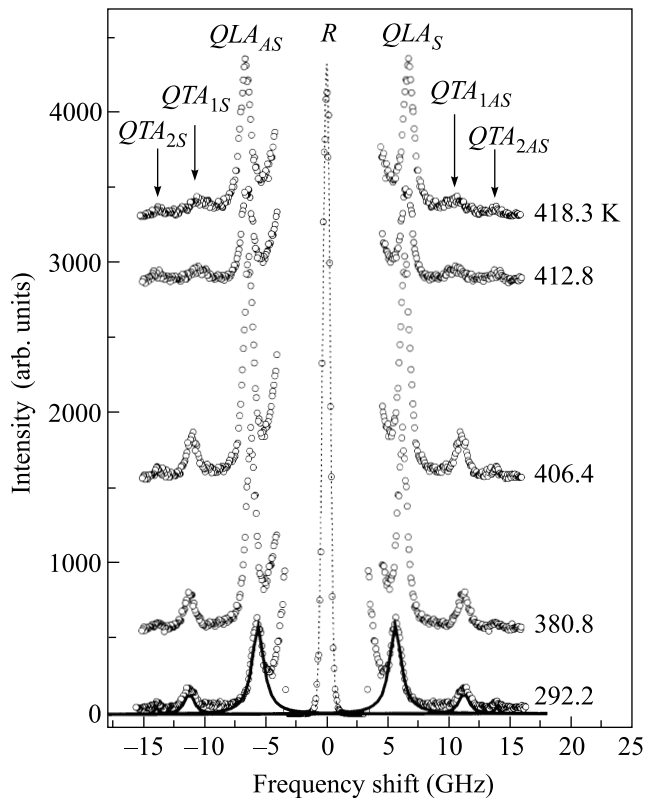


Рис.1. Спектр мандельштам-бриллюэновского рассеяния света, наблюдаемый в кристалле  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  при изменении температуры.  $R$  – рэлеевское рассеяние,  $QLA$  и  $QTA$  – дублеты, соответствующие квазипродольному и квазипоперечным акустическим фононам. FSR интерферометра Фабри–Перо равен 21 ГГц. Пунктиром показаны результаты деконволюции фононов при комнатной температуре согласно процедуре, описанной в тексте

ломления мы пренебрегаем). Здесь надо отметить, что для кристаллов моноклинной сингонии скорость квазипродольных акустических фононов определяется линейной комбинацией нескольких упругих констант, кроме случая, когда волновой вектор фонона параллелен оси второго порядка ( $\mathbf{q}_{ph} \parallel C_2$ ) [13].

Экспериментальные спектры обрабатывались с помощью метода наименьших квадратов и в качестве подгоночных функций, описывающих дублеты неупругого рассеяния, использовались функции Лоренца. Пример обработки спектров показан на рис.1.

Представленные на рис.2 температурные зависимости сдвига частоты QLA фононов, распространяющихся в плоскости  $(a_m b_m)$ , имеют три характерных участка. Первый – начинается при комнатной температуре и заканчивается в окрестности 340 К, хорошо описывается линейной зависимостью. Такое линейное уменьшение скорости QLA фонона обусловлено

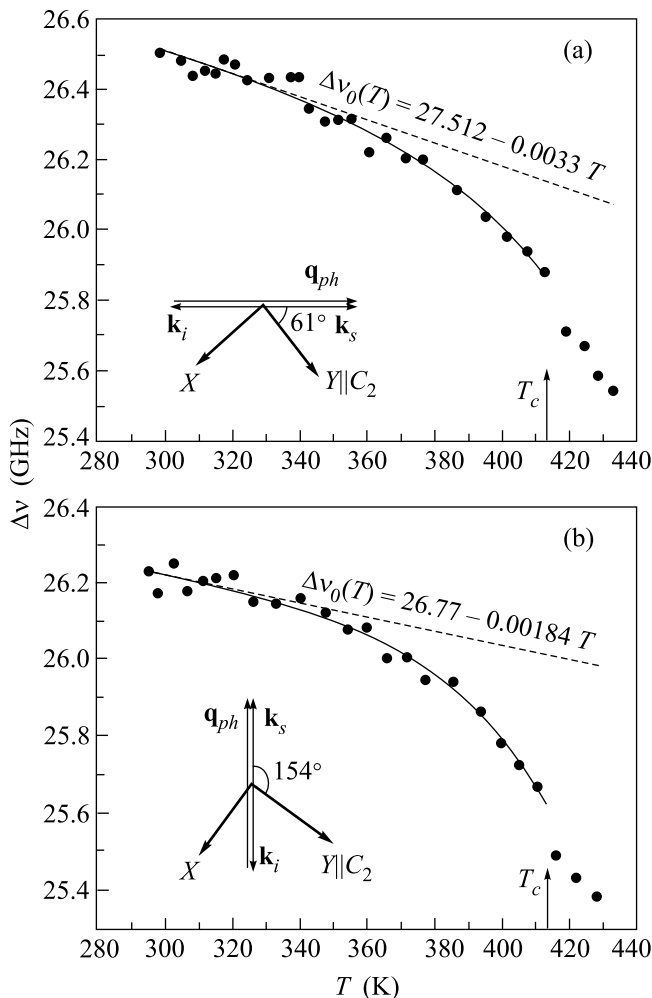


Рис.2. Температурное поведение сдвига частоты продольного гиперзвука, распространяющегося перпендикулярно к псевдогексагональной оси  $\tilde{Z}$ : (а) под углом  $61^\circ$  и (б) под углом  $154.33^\circ$  к оси  $C_2||Y_m||\tilde{Y}$  в кристалле ТАНС. Геометрия эксперимента указана на вставках на рисунках. Пунктиром показан вклад в  $\Delta\nu(T)$ , обусловленный ангармонизмом кристаллической решетки; сплошная кривая – расчет по формуле (2) с учетом ангармонизма

ангармонизмом кристаллической решетки. Второй участок связан со “смягчением” частотного сдвига, отходящего от линейного вида температурной зависимости в окрестности 340 К и продолжающегося вплоть до 413 К (рис.2). При  $T_c = 413$  К наблюдается скачок  $\Delta\nu$ . Наблюдаемые аномалии скорости QLA фона при несобственном сегнетоэластическом фазовом переходе не соответствуют инварианту  $\eta^2 u$  ( $\eta$  – параметр порядка,  $u$  – деформация) в разложении термодинамического потенциала [14]. Более подробный и корректный анализ аномалий скорости QLA фона в окрестности  $T_c$  в рамках феноменологичес-

кой модели Плакиды [15] затруднителен, поскольку появились данные о наличии высокотемпературной промежуточной фазы в кристалле ТАНС [16].

Вернемся к анализу смягчения частотного сдвига гиперзвуковых фононов в интервале температур 340–413 К. Для адекватного рассмотрения поведения скорости необходимо учесть два процесса, проявляющихся в температурных зависимостях скорости: линейный вклад в скорость звука, определяемый ангармонизмом  $\Delta\nu_{anh}$  и дополнительный нелинейный вклад  $\Delta\nu_{add}$  неустановленной природы. В дальнейшем анализе температурных зависимостей скорости QLA фононов мы использовали следующую процедуру выделения дополнительного вклада: линейный участок температурной зависимости аппроксимировался методом наименьших квадратов на участке температур 300–340 К и экстраполировался на диапазон 340–413 К; а далее, из расчетной линейной зависимости вычитались экспериментальные значения скорости. Таким образом, удалось выделить нелинейный вклад в скорость гиперзвука на обсуждаемом участке температур (рис.3). Существуют две наиболее вероятные причины такого “смягчения”

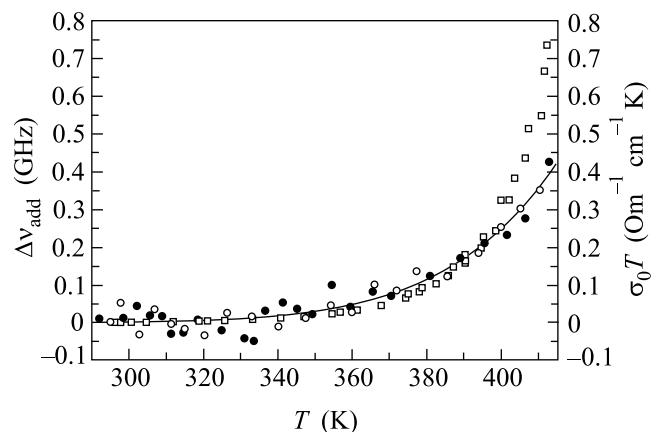


Рис.3. Температурные зависимости дополнительного вклада, выделенного согласно процедуре, указанной в тексте, в скорость QLA фононов (• – для геометрии эксперимента, представленной на рис.2а, ○ – для геометрии эксперимента, указанной на рис.2б) кристалла ТАНС. Символами □ показана температурная зависимость проводимости в сопоставимом масштабе из [12]. Сплошная кривая – расчет по формуле (2)

скорости гиперзвука в обсуждаемом диапазоне температур: а) близость несобственного сегнетоэластического структурного фазового перехода к трикритической точке и б) проявление акустоионного взаимодействия. В случае близости несобственного перехода к трикритической точке величина изменения

частотного сдвига QLA фонона при изменении температуры определяется квадратом параметра порядка ( $\eta \sim (T - T_c)^{1/4}$ ), что не соответствует наблюдающейся экспериментальной зависимости. Следовательно, предположение о том, что смягчение скорости связано с близостью фазового перехода к трикритической точке оказалось необоснованным.

Рассмотрим возможность существования акустоионного вклада в скорость гиперзвуковых акустических фононов. На рис.3 приведена температурная зависимость проводимости в кристалле TANS, которая хорошо коррелирует с изменением дополнительного вклада в скорость звука  $\Delta\nu_{add}$  при приближении к  $T_c$ . Такое соответствие в температурном поведении проводимости и скорости QLA фонона позволяет предположить, что эти изменения обусловлены одним и тем же процессом. Известно, что проводимость в TANS описывается законом Аррениуса [12]

$$\sigma T = A/T \exp(-H_a/kT), \quad (1)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель, а  $H_a$  – энтальпия активации,  $k$  – постоянная Больцмана.

Можно предположить, что и  $\Delta\nu_{add}(T)$  в обсуждаемом интервале температур также описывается этим законом. Чтобы убедиться в этом, мы аппроксимировали полученные нами зависимости  $\Delta\nu_{add}(T)$  с помощью эмпирической функции:

$$\Delta\nu_{add}(T) = C^* \exp(-H_a/kT), \quad (2)$$

где  $C^*$  – коэффициент пропорциональности, имеющий обратную времени размерность. Как видно из рис.3, экспериментальные температурные зависимости сдвига частоты хорошо описываются с помощью предложенной функции. По-видимому, изменение  $\Delta\nu_{add}$  с температурой также обусловлено термоактивированным процессом и хорошо описывается с помощью закона Аррениуса. При этом полученное в настоящих расчетах значение энтальпии активации  $H_a = 0.51$  эВ, оказалось в хорошем согласии с приведенными выше данными экспериментов по измерению проводимости кристалла TANS [12]. Отметим, что при анализе температурных зависимостей скорости гиперзвука, распространяющегося в различных направлениях плоскости ( $a_m b_m$ ), как и в ходе измерений проводимости, получены близкие значения энергии активации, что соответствует изотропии проводимости в этой плоскости.

Более сложная ситуация наблюдается в непосредственной окрестности фазового перехода. На рис.3 хорошо видно, что, начиная с 400 К, температурное поведение проводимости меняется, что, возможно,

связано с возникновением в кристалле TANS критического вклада в проводимость. Появление критического вклада в поведение гиперзвукового акустического фонона в окрестности  $T_c$  не обнаружено.

Таким образом, можно сделать вывод, что поведение скорости гиперзвука в окрестности фазового перехода в кристалле TANS обусловлено разупорядочением протонной подсистемы. Взаимодействие гиперзвуковых волн с динамической сеткой водородных связей приводит к существенной модификации поведения акустического фонона в экспериментах по мандельштам-бриллюэновскому рассеянию света. В настоящих исследованиях получены прямые доказательства существования акустоионного взаимодействия в кристаллах без пьезоэффекта на гиперзвуковых частотах.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований, грант # 02-02-17330 и NSF, грант # DMR-98005272. Авторы благодарят В. В. Долбинину за представленные кристаллы и И. В. Зайцеву за помощь в ориентации образцов.

1. U. T. Hochli, K. Knorr, and A. Loidl, *Advances in Physics* **51**, 589 (2002).
2. David A Keen, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R819 (2002).
3. B. V. Merinov, *Sol. St. Ionics* **84**, 89 (1996).
4. Б. В. Щепетильников, А. И. Баранов, Л. А. Шувалов и В. А. Долбинина, *ФТТ* **32**, 254 (1990).
5. Б. В. Щепетильников, А. И. Баранов, Л. А. Шувалов и Н. М. Шагина, *ФТТ* **32**, 2885 (1990).
6. Y. Luspain, Y. Vallis, and G. Hauret, *Sol. St. Ionics* **80**, 277 (1995).
7. Y. Luspain, D. De Sousa Meneses, P. Simona, and G. Hauret, *Eur. Phys. J.* **B10**, 215 (1999).
8. J. V. Boyce and B. A. Huberman, *Phys. Rep.* **51**, 189 (1979).
9. S. G. Lushnikov and I. G. Siny, *Ferroelectrics* **106**, 1073 (1990).
10. S. G. Lushnikov and L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics* **124**, 409 (1991).
11. S. Suzuki and Y. Makita, *Acta Cryst.* **B34**, 732 (1978).
12. L. Schwalowsky, V. Vinnichenko, A. Baranov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 3019 (1998).
13. С. Г. Лушников, С. Д. Прохорова, И. Г. Синий и Г. А. Смоленский, *ФТТ* **29**, 496 (1987).
14. W. Rehwald, *Adv. Phys.* **22**, 721 (1973).
15. N. M. Plakida and W. Salejda, *Phys. Stat. Sol. (b)* **148**, 473 (1988).
16. T. Fukami, K. Tobaru, K. Kaneda et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2006 (1996).