Classification
 Physics Abstracts
 7.270 — 7.488 — 8.780

ATTÉNUATION ULTRASONORE CRITIQUE DANS $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$

J. M. COURDILLE et J. DUMAS

Laboratoire d'Ultrasons (*), Université Paris VI
 Tour 13, 4, place Jussieu, 75230 Paris-Cedex 05, France

(Reçu le 3 septembre 1974)

Résumé. — Nous avons mesuré l'atténuation critique d'ultrasons de polarisation longitudinale dans les directions [100] et [001] d'un cristal de G. M. O. Pour la direction de propagation parallèle à [001], aucune atténuation critique n'est observée, tandis qu'elle varie comme $(T - T_0)^{-1.50 \pm 0.02}$ pour la direction [100], dans la phase ferro-élastique. L'expression de l'atténuation ultrasonore qui est donnée suppose un couplage anharmonique entre la déformation et le mode critique suramorti. Le coefficient de couplage δ_2 est évalué à $0,8 \times 10^{27} \text{ s}^{-2}$.

Abstract. — We report measurements of the critical attenuation of longitudinal ultrasonic propagation in the vicinity of the phase transition of ferroelastic G. M. O. No critical attenuation was observed for propagation along the [001] axis, but it varied as $(T - T_0)^{-1.50 \pm 0.02}$ for propagation along the [100] axis in the ferroelastic phase. An expression for the ultrasonic attenuation is given in terms of an anharmonic coupling between the strain and the overdamped soft mode. The δ_2 coupling coefficient is evaluated to be : $0.8 \times 10^{27} \text{ s}^{-2}$.

Introduction. — Le molybdate de gadolinium $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (GMO) subit vers 159 °C une transition ferroélastique-ferroélectrique entre une structure quadratique $\text{P4}_2\text{m}$ (D_{2d}^3) et une structure orthorhombique Pba2 (C_{2v}^8) [1].

Les variations des constantes élastiques en fonction de la température ont été examinées par plusieurs auteurs [2 à 7], ce qui a permis de préciser, complémentarément à d'autres mesures [8, 9], les caractéristiques statiques de la transition. Par contre, l'atténuation ultrasonore qui permet d'appréhender la dynamique de la transition n'a été l'objet jusqu'ici que d'une publication [3]. Notre but est de mesurer la partie critique de l'atténuation ultrasonore pour deux directions de propagation. Ceci nous permettra de donner :

— la valeur d'un exposant critique pour l'atténuation α_{11} ,

— une évaluation de la constante de couplage δ_2 dans l'expression de l'énergie libre utilisée par Dvorak dans sa théorie phénoménologique du GMO [10, 11].

Résultats expérimentaux. — Nous mesurons l'atténuation α_{11} et α_{33} d'ultrasons de polarisation longitudinale à 560 MHz se propageant parallèlement aux axes orthorhombiques [100] et [001] d'un cristal de GMO monodomaine. Les mesures ont été faites sous champ électrique nul : cependant, dans les deux géomé-

tries, des électrodes placées sur les faces perpendiculaires à l'axe [001] permettaient de rendre le cristal monodomaine au passage de la transition. Les échantillons ont été polis sous forme de monodomains. Pour l'un des échantillons, la direction de l'axe [100] a été soigneusement reliée au sens du champ électrique appliqué parallèlement à [001], à partir de l'observation conoscopique sous microscope polarisant [12]. Le cristal reste monodomaine dans toute la phase orthorhombique. Ceci a été vérifié de plusieurs manières :

— l'atténuation ultrasonore est considérablement augmentée à 560 MHz, par l'existence de quelques parois de domaines. Nous avons vérifié que l'application d'un champ électrique susceptible de renverser les domaines n'avait pas d'action notable sur l'atténuation ;

— la vitesse ultrasonore — dont nous pouvons suivre les variations avec une sensibilité de 10^{-4} — ne présente pas les sauts caractéristiques d'une propagation dans un cristal de GMO polydomaine.

La température a été régulée pour chaque mesure de manière à rendre les fluctuations sur l'échantillon inférieures à 0,01 °C.

La figure 1 montre la variation d'atténuation totale de 0 °C à 250 °C d'ultrasons de polarisation longitudinale qui se propagent selon les axes [100] et [001]. Selon l'axe [001], parallèle à la polarisation spontanée, l'atténuation α_{33} ne présente aucune caractéristique critique. Seule une légère discontinuité peut être observée (à la transition). La position de ce saut en

(*) Equipe de recherche associée au C. N. R. S.

température est sensible au champ électrique et cette variation a été récemment mesurée [13], ce qui a permis de donner la valeur du coefficient de couplage entre une déformation transverse u_{12} et le mode critique en bord de zone, dans la phase paraélectrique. Selon l'axe [100], les ultrasons sont fortement atténués sur une grande gamme de températures. La figure 1 montre comment nous avons soustrait de l'atténuation totale une partie que nous pouvons attribuer à la colle, aux transducteurs et aux propriétés non critiques du cristal lui-même : cette atténuation parasite est déterminée par les prolongements haute et basse températures de nos mesures. La différence entre cette atténuation parasite et l'atténuation totale nous donne la partie critique de α_{11} que nous avons tracée sur la figure 2 en fonction de $\varepsilon = (T_0 - T)/T_0$, dans un diagramme log-log. La température T_0 a été déterminée de manière à obtenir dans ce graphique une variation linéaire sur la plus grande gamme de températures possible. Dans GMO, la transition est du premier ordre et T_0 est donc certainement légèrement supérieure à la température de transition T_c . Dans ces mesures, nous n'avons cependant pas tenté d'obtenir une détermination absolue de ces températures.

FIG. 1. — Atténuation d'ultrasons longitudinaux dans $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. α_{11} propagation selon l'axe [100]. α_{33} propagation selon l'axe [001].

FIG. 2. — Graphique logarithmique donnant la variation de l'atténuation α_{11} d'ultrasons longitudinaux se propageant selon l'axe [100], en fonction de $(T_0 - T)/T_0 = \varepsilon$. Détermination du coefficient n de $\alpha_{11} = \alpha_0(T_0 - T)^{-n}$.

Dans la phase paraélectrique, l'atténuation totale varie très rapidement sur quelques degrés et est grande devant l'atténuation parasite. Cependant la gamme de températures couverte est trop faible pour que nous donnions un coefficient critique pour l'atténuation dans cette phase : nous n'analyserons pas cette partie de notre mesure.

Dans la phase ferroélastique, le tracé

$$\log \alpha = f[\log (T_0 - T)]$$

donne une droite de pente $n = 1,50 \pm 0,02$ depuis 50 °C jusqu'à 145 °C, puis s'écarte ensuite de cette variation linéaire. L'incertitude que nous donnons porte uniquement sur la détermination de la valeur de la pente. En particulier, nous admettons que l'atténuation parasite est déterminée avec grande précision, ce qui est évidemment discutable. L'analyse du signal ne peut être faite à des températures très proches de la transition à cause de l'augmentation énorme de l'atténuation : celle-ci a varié de 400 dB/cm depuis 0 °C.

Discussion et résultats. — Les mesures de diffraction de neutrons [14] donnent des renseignements précieux sur la dynamique des modes critiques que nous allons utiliser pour expliquer nos résultats. Dans la phase haute température, le mode critique possède la symétrie M du bord de la zone de Brillouin au point (110). Il est suramorti depuis $T_c + 200$ °C et sa fréquence varie selon $\omega^2 = A(T - T'_0)$ d'une façon très classique. (La mesure a été faite sur $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ qui est isomorphe à $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$: les deux corps ont des propriétés qualitativement identiques et quantitativement très proches [15]. De plus, le mode critique est lié aux rotations du tétraèdre MoO_4 [16] et les ions Gd^{3+} ou Tb^{3+} ont une faible importance dans la dynamique de la transition.)

Les renseignements sur la phase basse température sont beaucoup moins précis. Le mode critique qui devrait être Raman actif au centre de zone dans cette phase, n'a pas été distingué avec évidence par les différentes méthodes de spectroscopie (neutrons [14], Raman [17]). Les raies de diffraction neutronique ont été analysées par un modèle à deux oscillateurs couplés mais les dépendances en température des fréquences et des amortissements de ces oscillateurs ne sont connues qu'avec une grande marge d'erreur. Nous retiendrons comme seul résultat que le mode critique de la phase basse température est suramorti, ce qui s'accorde bien, comme nous le verrons, à nos mesures.

Dvorak a calculé une expression de l'énergie libre de GMO [10, 11] en considérant la symétrie des groupes d'espaces des deux phases. En particulier, il introduit des termes quadratiques en paramètre d'ordre η et linéaires en déformation u

$$\delta_1 u_{33} \eta^2 + \delta_2 u_{11} \eta^2.$$

Le premier terme rend compte de l'atténuation d'une onde de polarisation longitudinale se propageant selon l'axe z par couplage anharmonique avec le paramètre

d'ordre η . Nos mesures montrent que l'atténuation critique n'est pas décelable dans ces conditions, ce qui suppose que le coefficient de couplage δ_1 est très faible. C'est un résultat qui est en accord avec l'analyse des sauts des constantes élastiques par effet Brillouin qui a été faite récemment [7].

De la même manière, un hamiltonien de couplage $\delta_2 u_{11} \eta^2$ est responsable de l'atténuation d'une onde longitudinale se propageant parallèlement à l'axe [100] de la phase orthorhombique, qui s'écrit :

$$\alpha_{11} = \frac{1}{2} \frac{\delta_2^2 \omega}{\rho v_{11}^3} \chi''_{\eta^2 \eta^2}$$

où ρ est la densité du cristal, v_{11} la vitesse ultrasonore loin de la transition, ω la fréquence des ultrasons. $\chi''_{\eta^2 \eta^2}$ est la partie imaginaire de la susceptibilité relative au carré du paramètre d'ordre. Elle s'exprime par une fonction de corrélation à quatre variables que l'on factorise en supposant l'indépendance statistique entre les fluctuations du paramètre d'ordre de vecteurs d'onde différents. L'évaluation de $\chi''_{\eta^2 \eta^2}$ se ramène au calcul de $\chi''_{\eta\eta}$, susceptibilité relative au paramètre d'ordre. Nous considérerons le paramètre d'ordre $\eta(q)$ comme un oscillateur harmonique suramorti de fréquence Ω_q et d'amortissement Γ_q , avec $\Gamma_q > \Omega_q$. q est le vecteur d'onde. La susceptibilité s'écrit alors :

$$\chi_{\eta(q)\eta(q)}(\omega) = \frac{1}{-(\omega + i\Gamma_q)^2 + \Omega_q^2 - \Gamma^2}.$$

Nous poserons $\Omega_q^2 = a + bq^2$ comme loi de dispersion du mode critique, tel que $\Omega_{q=0} (T = T_c) = 0$, avec $a = a'(T_c - T)$ et a' et b indépendants de T . Au terme de quelques calculs, l'atténuation ultrasonore s'écrit :

$$\alpha_{11} = \frac{\delta_2^2 KT}{\rho v_{11}^3} \int \frac{d^3 q}{8 \pi^3} \frac{2}{\Gamma_q \Omega_q^2} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \left(\frac{\Omega_q^2}{\Gamma_q}\right)^2}.$$

Le calcul de l'intégrale en q nécessite la définition d'une valeur maximum $q_{\max}$ du vecteur d'onde sur la branche de dispersion du mode critique pour assurer la convergence. Nous prendrons, pour une température donnée, une valeur $q_{\max}$ tel que $a \simeq bq_{\max}^2$. Dans ces conditions, la condition $\Omega_q^2/\Gamma > \omega$ donne un premier régime d'atténuation pour lequel :

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &\simeq \frac{\delta_2^2 KT}{\rho v_{11}^3} \frac{\omega^2 \Gamma_q}{2 \pi^2} \int_0^{q_{\max}} \frac{q^2 dq}{\Omega_q^6} \\ &\simeq B \frac{\delta_2^2}{\rho v_{11}^3} \frac{\omega^2 \Gamma}{2 \pi^2} b^{-3/2} a^{-3/2} \\ &\simeq (T_0 - T)^{-3/2} \end{aligned}$$

($B =$ constante de l'ordre de l'unité).

La même valeur du coefficient critique a été obtenue

par E. Pytte [18] lorsqu'il a calculé l'atténuation ultrasonore au voisinage de la transition à 110 K de SrTiO_3 à partir d'un modèle microscopique particulier à ce cristal. Cet auteur obtenait le coefficient $-\frac{3}{2}$ en considérant, comme nous ici, un couplage du type $\varepsilon \eta^2$ et un mode critique suramorti. Si le rapport $\Omega_q^2/\Gamma_q < \omega$ le régime d'atténuation change et nous trouvons alors

$$\alpha_{11} \simeq (T_0 - T)^{+1/2}.$$

L'écart par rapport à la pente $-\frac{3}{2}$ que nous observons près de la transition est peut-être explicable par le passage à ce deuxième régime du cas suramorti, mais en l'absence de mesures faites à des températures plus proches de la transition, aucune conclusion sur cette déviation ne peut être raisonnablement avancée. Il est cependant possible de remarquer que la zone où la loi en $-\frac{3}{2}$ n'est plus suivie, correspond grossièrement aux températures pour lesquelles les raies de diffusion de neutrons [14] s'analysent à l'aide d'un oscillateur dont la fréquence s'éloigne nettement d'une variation linéaire en température et dont le coefficient d'atténuation augmente fortement. Il est donc possible que la variation d'atténuation observée ne reflète pas le passage au régime pour lequel $\Omega_q^2/\Gamma_q < \omega$, mais plutôt le fait que les hypothèses $a \sim (T_0 - T)$ et $\Gamma_q = \text{Cte}$ ne sont plus valables dans la région considérée.

Il est possible de donner un ordre de grandeur de la constante de couplage δ_2 qui gouverne l'atténuation ultrasonore α_{11} . Nous prendrons les valeurs suivantes pour les caractéristiques du mode critique ; elles sont empruntées aux expériences de diffusion de neutrons [14] : $\hbar \Gamma_q \simeq 2,5$ meV et $\hbar \omega_M \simeq 1$ meV. Nous admettons de plus que l'intégrale sur q est limitée à $q_{\max} \simeq 1/10$ du vecteur d'onde maximum de la zone de Brillouin, soit $q_{\max} \simeq 6 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$. Nous prendrons l'atténuation $\alpha_{11} = 100 \text{ dB/cm}$ pour $T = 410 \text{ K}$. Avec ces valeurs, nous évaluons $\delta_2 \simeq 0,8 \times 10^{27} \text{ s}^{-2}$ ce qui donne une valeur très comparable à celles qui peuvent être appréciées par d'autres méthodes dans GMO [13] ou dans d'autres cristaux comme SrTiO_3 ou KMnF_3 [19]. Cependant, il faut remarquer que δ_2 est très sensible à la valeur du vecteur d'onde limite $q_{\max}$. Notre estimation paraît cependant très raisonnable.

Conclusion. — Notre mesure de la variation critique de l'atténuation ultrasonore $\alpha_{11}(T)$ dans la phase de basse symétrie de GMO s'accorde bien avec les prédictions d'un modèle basé sur l'existence d'un mode critique suramorti. Les mesures sur un monodomaine, à une température inférieure à celle de la transition, sont rares. En effet, dans SrTiO_3 [20], KMnF_3 , KDP [21] l'obtention d'un monodomaine suppose l'application d'une contrainte extérieure importante (pression uniaxiale ou champ électrique). Au contraire, la production de monodomaine de GMO est facile. Il est par contre nécessaire de perfectionner la technique ultrasonore de manière à observer un signal très près

du point de transition et à pouvoir donner une mesure de la variation critique dans la phase haute température. Nous avons obtenu un ordre de grandeur du coefficient de couplage δ_2 qui est compatible avec ce que l'on connaît par ailleurs de cette famille de para-

mètres : cependant les courbes d'atténuation que nous donnons ne peuvent pas être considérées comme une mesure de δ_2 , puisque l'expression théorique de α_{11} dépend énormément des particularités de la courbe de dispersion du mode critique.

Bibliographie

- [1] PREWITT, C. T., *Solid State Commun.* **8** (1970) 2037.
- [2] CROSS, L. E., FOUSKOVA, A., CUMMINS, S. E., *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 812.
- [3] CHIZHIKOV, S. I., SORAKIN, N. G., OSTROVSKII, B. I., MELESHINA, V. A., *Sov. Phys. JETP* **14** (1971) 336.
- [4] EPSTEIN, D. J., HERRICK, W. V., TUREK, R. F., *Solid State Commun.* **8** (1970) 1491.
- [5] HÖCHLI, U. T., *Phys. Rev.* **B 6** (1972) 1814.
- [6] ITOH, S., NAKAMURA, T., *Phys. Lett. A* **44** (1973) 461.
- [7] BUSCH, M., Thèse de 3^e cycle, Paris (1974).
- [8] AXE, J. D., DORNER, B., SHIRANE, G., *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 519.
- [9] SAWAGUCHI, E., CROSS, L. E., *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 2541.
- [10] DVORAK, V., *Phys. Stat. Sol. (b)* **45** (1971) 147.
- [11] DVORAK, V., *Phys. Stat. Sol. (b)* **46** (1971) 763.
- [12] KUMADA, A., *Ferroelectrics* **3** (1972) 115.
- [13] COURDILLE, J. M., DUMAS, J., *Phys. Lett. A* **48** (1974) 147.
- [14] DORNER, B., AXE, J. D., SHIRANE, G., *Phys. Rev.* **B 6** (1972) 1950.
- [15] KEVE, E. T., ABRAHAMS, S. C., NASSAU, K., GLASS, A. M., *Solid State Commun.* **8** (1970) 1517.
- [16] KEVE, E. T., ABRAHAMS, S. C., BERNSTEIN, J. L., *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 3185.
- [17] ULLMAN, F. G., HOLDEN, B. J., GANGULY, B. N., HARDY, J. R., *Phys. Rev.* **B 8** (1973) 2991.
- [18] PYTTE, E., *Phys. Rev.* **B 1** (1970) 924.
- [19] COURDILLE, J. M., DUMAS, J., *Solid State Commun.* **9** (1971) 609.
- [20] BERVE, B., FOSSHEIM, K., MULLER, K. A., *Phys. Rev. Lett.* **23** (1969) 589.
- [21] LITOV, E., GARLAND, C. W., *Phys. Rev.* **B 2** (1970) 4597.