

УДК 537.226.33:534.13

## ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ДЕВОНШИРА ДЛЯ ОПИСАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ЗВУКА ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

С. В. Павлов

*(кафедра физики кристаллов)*

В рамках модели коллинеарных подрешеток Девоншира рассмотрено релаксационное поглощение ультразвука в сегнетовой соли вблизи точек фазовых переходов. Показано, что кривая поглощения звука кроме максимумов в точках Кюри должна иметь дополнительный максимум в сегнетофазе.

Явление аномального поглощения звука в сегнетовой соли вблизи верхней и нижней точек Кюри впервые исследовано в работах И. А. Яковлева, Т. С. Величкиной и др. [1, 2]. На основе теории Ландау—Халатникова [3] в работе [1] предложена теория релаксационного поглощения звука в сегнетовой соли. При этом фазовые переходы описывались независимо друг от друга, поскольку теория Ландау—Халатникова была развита для фазовых переходов с одной точкой Кюри. Д. Г. Санников в работе [4] предложил модель, в которой все фазы в сегнетовой соли рассматриваются как результат искажения высокосимметричной гипотетической прафазы.

Целью настоящей статьи является расчет релаксационного поглощения звука в сегнетовой соли в температурном интервале, включающем обе точки фазовых переходов, на основе модели взаимодействующих коллинеарных подрешеток и качественное сопоставление с экспериментальными результатами.

Простую феноменологическую модель, описывающую оба фазовых перехода в сегнетовой соли, предложил в 1954 году Девоншир [5]. В рассмотрение вводился не один, а два параметра порядка. Девонширом сделано предположение, что кристалл сегнетовой соли состоит из двух подрешеток, векторы поляризации которых коллинеарны и взаимодействуют между собой. Это предположение получило экспериментальное подтверждение в работах по рассеянию нейтронов [6] и квадрупольному резонансу в сегнетовой соли [7]. Разложение термодинамического потенциала в этом случае имеет у Девоншира следующий вид [5]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} a \xi^2 + \frac{1}{2} b \eta^2 + \frac{1}{4} c \xi^4 + \frac{1}{4} f \eta^4 + \frac{1}{2} \kappa \xi^2 \eta^2, \quad (1)$$

где  $\xi = P_a + P_b$  и  $\eta = P_a - P_b$  — параметры порядка,  $P_a$  и  $P_b$  — поляризации подрешеток,  $a, b, c, f, \kappa$  — коэффициенты при 2-й и 4-й степенях параметров порядка, причем  $c > 0$  и  $f > 0$ .

В работе [5] не проводилось исследования свойств потенциала (1). Позднее Кросс [8] и Окада [9] использовали эту модель для описания антисегнетоэлектрических фазовых переходов. При этом на коэффициент  $\kappa$  в разложении (1) накладывались такие условия, которые не допускали существования устойчивой сегнетоэлектрической фазы. Имре [10] исследовал потенциал (1) в общем виде и нашел все устойчивые фазы при различных значениях  $\kappa$ . В работе [11] потенциал (1) был применен к описанию свойств ферромагнетиков.

Разложение (1) допускает четыре устойчивых решения [10]:

- 1) параэлектрическая фаза:  $\xi=0, \eta=0, a>0, b>0$  ( $P_a=P_b=0$ );
- 2) сегнетоэлектрическая фаза:  $\xi^2=-a/c, \eta=0, a<0, bc>\kappa a$  ( $P_a=-P_b \neq 0$ );
- 3) антисегнетоэлектрическая фаза:  $\xi=0, \eta^2=-b/f, b<0, af>\kappa b$  ( $P_a=-P_b \neq 0$ );
- 4) «смешанная» сегнетоэлектрическая фаза:  $\xi^2 = \frac{b\kappa - af}{cf - \kappa^2}, \eta^2 = \frac{a\kappa - bc}{cf - \kappa^2}, \kappa^2 < cf, b\kappa > af, a\kappa > bc$  ( $P_a \neq P_b$ ).

На фазовой диаграмме (рис. 1) показаны границы устойчивости и области существования фаз 1–4. Границы устойчивости фаз описываются уравнениями: 1→2  $a=0$ ; 2→4  $b=-a\kappa/c$ ; 4→3  $a=b\kappa/f$ ; 1→3

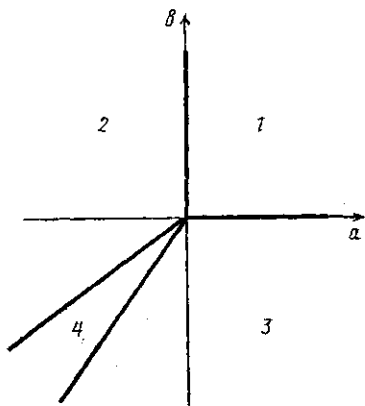


Рис. 1

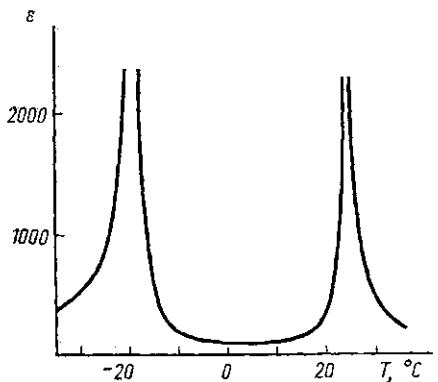


Рис. 2

$b=0$ . Когда коэффициенты  $a$  и  $b$  имеют простейший вид температурной зависимости  $a=a'(T-T_1)$ ,  $b=b'(T-T_2)$  и выполняются условия  $cb'\kappa(fa')>0$  и  $T_1>T_2$ , система, описываемая моделью (1), будет испытывать последовательно три фазовых перехода: 1→2, 2→4, 4→3. Фазовый переход из пара- в сегнетофазу происходит при  $T_{C_1}=T_1$ , из сегнето- в антисегнетофазу — при температуре  $T_{C_2}$ , которая определяется из условия  $\frac{T_{C_2}-T_1}{T_{C_2}-T_2} = \frac{b'c\kappa}{fa'}$ . Фазовый переход 2→4 не со-

провождается изменением симметрии кристалла и является изоструктурным упорядочением. Диэлектрическая проницаемость в фазах 1–4 равна  $1/a$  (фаза 1),  $-1/2a$  (фаза 2),  $f/[2(\kappa b - af)]$  (фаза 4) и  $f/(af - \kappa b)$  (фаза 3).

Теоретическая температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  приведена на рис. 2. При фазовом переходе 2→4  $\epsilon$  не испытывает аномалий, как при переходах 1→2 и 3→4. В [10, 11] показано, что при фазовом переходе 2→4 теплоемкость должна испытывать скачок. Экспериментальных работ, подтверждающих этот результат для сегнетовой соли, по-видимому, нет, однако в работе [12] по исследованию поглощения ультразвука в сегнетовой соли был обнаружен дополнительный максимум поглощения при температуре около 5°С кроме максимумов в точках фазовых переходов +24 и -18°С. Поэтому целесообразно в рамках модели Девоншира рассчитать релаксационное по-

поглощение звука в сегнетовой соли с учетом пьезоэлектрической связи между поляризациями подрешеток и деформацией упругой волны. Расчет будем проводить для поперечной волны, распространяющейся вдоль оси  $Z$  и поляризованной по оси  $Y$ .

Напишем потенциал (1) в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} a \xi^2 + \frac{1}{2} b \eta^2 + \frac{1}{4} c \xi^4 + \frac{1}{4} f \eta^4 + \frac{1}{2} \kappa \xi^2 \eta^2 + g_{14}^{(1)} \xi \sigma_4 + g_{14}^{(2)} \eta \sigma_4 + \frac{1}{2} s_{44} \sigma_4^2. \quad (2)$$

При написании разложения (2) сделано предположение, что звуковая волна взаимодействует с обеими подрешетками неодинаково, поэтому в (2) введены две пьезоконстанты:  $g_{14}^{(1)}$  и  $g_{14}^{(2)}$ . Поскольку система, описываемая моделью Девоншира, имеет два параметра порядка, то механизм поглощения звука будет описываться релаксационными соотношениями с двумя временами релаксации. Совместное решение кинетических уравнений для параметров порядка и уравнения распространения звуковой волны дает следующие результаты. Поглощение звука в сегнетовой соли в пара-, сегнето- и антисегнетофазах описывается релаксационными соотношениями

$$\alpha = \frac{A_1 \omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{A_2 \omega^2 \tau_2^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}, \quad (3)$$

где  $A_i = \frac{1}{2} \sqrt{\rho/s_{44}} (g_{14}^{(i)})^2 \gamma_i$  ( $i = 1, 2$ ),  $\rho$  — плотность сегнетовой соли,  $s_{44}$  — упругий модуль,  $g_{14}^{(i)}$  и  $\gamma_i$  — пьезоэлектрические и кинетические коэффициенты,  $\tau_1 = 1/(\gamma_1 a)$ ,  $\tau_2 = 1/(\gamma_2 b)$  — времена релаксации для парафазы,  $\tau_1 = -1/(2\gamma_1 a)$ ,  $\tau_2 = 1/[\gamma_2 (b - a\kappa/c)]$  — для сегнетофазы,  $\tau_1 = -1/[\gamma_2 (a - b\kappa/f)]$ ,  $\tau_2 = -1/(2\gamma_2 b)$  — для антисегнетофазы. Выражение для коэффициента поглощения звука в «смешанной» фазе имеет вид

$$\alpha = \frac{(A_1 + A_2) \omega^2 \tau_1 \tau_2 (\kappa_1^2 + \omega^2 \tau_1 \tau_2) + A_1 \omega^2 \tau_1^2 + A_2 \omega^2 \tau_2^2 - 2\kappa_1 \sqrt{A_1 A_2 \tau_1 \tau_2} \omega^2 (\tau_1 + \tau_2)^2}{(1 - \kappa_1^2 - \omega^2 \tau_1 \tau_2)^2 + \omega^2 (\tau_1 + \tau_2)^2}, \quad (4)$$

где  $\tau_1 = 1/(2\gamma_1 c \xi_0^2)$ ,  $\tau_2 = 1/(2\gamma_2 f \eta_0^2)$ ,  $\xi_0^2 = (b\kappa - af)/(cf - \kappa^2)$ ,  $\eta_0^2 = (a\kappa - bc)/(cf - \kappa^2)$ ,  $\kappa_1 = \kappa/(\sqrt{cf})$ .

Рассмотрим, какие значения принимает коэффициент поглощения звука в точках фазовых переходов. Верхний фазовый переход соответствует фазовой границе  $1 \rightarrow 2$ , которая описывается уравнением  $a = 0$ . В этом случае  $\tau_1 \rightarrow \infty$ , и из (3) следует, что при движении как из парафазы, так и из сегнетофазы поглощение в верхней точке фазового перехода описывается так:

$$\alpha_{\max} = A_1 + \frac{A_2 \omega^2 \tau_2^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}. \quad (5)$$

Для промежуточного фазового перехода  $2 \rightarrow 4$  уравнение фазовой границы  $b = \kappa a/c$ , следовательно, в этом случае  $\tau_2 \rightarrow \infty$  и из (3) и (4) следует

$$\alpha_{\max} = \frac{A_1 \omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + A_2. \quad (6)$$

Для нижнего фазового перехода  $4 \rightarrow 3$  уравнение границы раздела фаз  $a = kb/f$ , в этом случае  $\tau_1 \rightarrow \infty$  и из формул (3) и (4) следует выражение (5). Таким образом, в верхней и нижней точках фазовых переходов преобладающую роль, как следует из (5), играет релаксационный механизм с временем релаксации  $\tau_1$ , тогда как из (6) видно, что в промежуточном фазовом переходе преобладающую роль играет механизм с временем релаксации  $\tau_2$ . Следует также отметить, что максимальные значения  $\alpha$  во всех трех точках фазовых переходов не являются частотнезависимыми, как это следовало из теории, рассмотренной в [2]. Зависимость максимального значения  $\alpha$  от частоты наблюдалась экспериментально в работе [13], где исследовалось поглощение квазипродольных волн, распространяющихся по направлению [011] в сегнетовой соли, механизм поглощения которых аналогичен механизму поглощения поперечных волн по оси Z и поляризованных по оси Y.

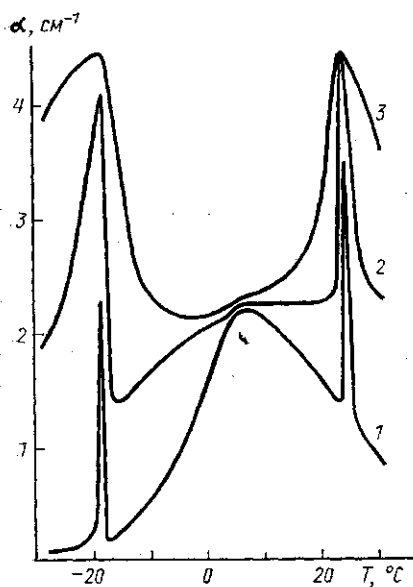


Рис. 3

На рис. 3 показаны кривые поглощения звука, рассчитанные по формулам (3) и (4) для трех частот: 100 кГц (кривая 1), 1 МГц (2) и 5 МГц (3) при значениях  $\gamma_1 = 10^{10} \text{ с}^{-1}$  и  $\gamma_2 = 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Кривая 1 качественно соответствует экспериментальной кривой, полученной в [12] для частоты 70 кГц. Как видно из рис. 3, с повышением частоты промежуточный максимум поглощения уменьшается и на частотах больше 1 МГц уже не должен наблюдаться.

Автор благодарит К. Н. Баранского за полезные обсуждения в ходе написания статьи и Б. А. Струкова, своевременно указавшего на существование работы [11].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Яковлев И. А., Величкина Т. С. // УФН. 1957. 63, № 2. С. 411. [2] Шустин О. А., Величкина Т. С., Баранский К. Н., Яковлев И. А. // ЖЭТФ. 1961. 40, № 3. С. 979. [3] Ландау Л. Д., Халатников И. М. // ДАН СССР. 1954. 96, № 3—4. С. 469. [4] Санников Д. Г. // ФТТ. 1978. 20, № 10. С. 2994. [5] Devonshire A. F. // Adv. Phys. 1954. 3, N 10. P. 86. [6] Frazer V. C. // J. Phys. Soc. Japan. 1962. 17. Suppl. B-2. P. 376. [7] Miller N. C., Casabella P. A. // Phys. Rev. 1966. 152, N 1. P. 228. [8] Cross L. E. // J. Phys. Soc. Japan. 1967. 23, N 1. P. 77. [9] Okada K. // Ibid. 1969. 27, N 2. P. 420. [10] Imry Y. // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1975. 8, N 5. P. 567. [11] Watanabe S., Usui T. // Prog. Theor. Phys. 1985. 73, N 6. P. 1305. [12] Широков А. М., Шувалов Л. А. // Кристаллография. 1963. 8, № 5. С. 733. [13] Kawashima R., Tatsuzaki I. // J. Phys. Soc. Japan. 1977. 42, N 2. P. 564.

Поступила в редакцию  
18.03.87