

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 6 — 1973

УДК 548.0 : 534

К. А. МИНАЕВА, ХОАНГ ЧУНГ ТХУ, Б. А. СТРУКОВ,
И. А. ВЕЛИЧКО, В. А. КОПЦИК

О РЕЛАКСАЦИОННОМ ПОГЛОЩЕНИИ УЛЬТРАЗВУКА В КРИСТАЛЛАХ НОРМАЛЬНОЙ И ДЕЙТЕРИРОВАННОЙ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

Проведено сравнительное исследование коэффициента поглощения продольных ультразвуковых волн в зависимости от температуры на частотах 10, 30 и 50 Мгц для нормальной и дейтерированной сегнетовой соли вблизи нижней и верхней точек Кюри. Показано, что в пределах разброса экспериментальных точек от образца к образцу, времена релаксации для нормальной и дейтерированной сегнетовой соли совпадают. Обсуждается различие в характере аномалий коэффициента поглощения для волн, распространяющихся в различных кристаллографических направлениях.

Явление аномального поглощения ультразвуковых волн вблизи точек фазовых превращений второго рода исследовалось неоднократно в различных физических системах, в том числе и в сегнетоэлектриках. Теория этого явления, предложенная Ландау и Халатниковым [1], нашла подтверждение в работах И. А. Яковлева с сотрудниками [2, 3] и других авторов [4, 5]. Неослабевающий интерес к изучению тонких особенностей аномалий коэффициента поглощения вблизи точек фазовых превращений обусловлен возможностью получения важной информации относительно времен релаксации поляризации, получаемой из таких экспериментов. Недавно было показано [6, 7], что особый интерес представляет исследование аномального поглощения в сегнетоэлектриках с единственной полярной осью, где возможно, в принципе, разделение различных механизмов поглощения ультразвука и определение температурной зависимости радиуса корреляции вблизи температуры перехода. Сравнительное исследование скорости релаксации поляризации в широком диапазоне частот позволяет также делать определенные заключения о молекулярном механизме сегнетоэлектрического эффекта в близких по составу кристаллах.

В данной работе приводятся результаты сравнительного исследования аномального поглощения продольных ультразвуковых волн в кристаллах нормальной (с.с.) и дейтерированной сегнетовой соли (д.с.с.) вблизи нижней (-18°C для с.с. и -22°C для д.с.с.) и верхней ($+24^{\circ}\text{C}$ для с.с. и $+34^{\circ}\text{C}$ для д.с.с.) точек Кюри на частотах 10÷50 Мгц. Ранее аномальное поглощение в кристаллах с.с. для поперечного ультразвука исследовалось в [2, 3] на частотах 5 и 15 Мгц и в кристаллах с.с. и д.с.с. на низких (10÷200 кгц) частотах в [8].

Мы исследовали поглощение ультразвука, распространяющегося вдоль трех основных кристаллографических направлений x , y , z указанных кристаллов (полярная ось x). Применение продольных волн позволило в значительной степени избавиться от потерь, связанных с изменением доменной структуры в поле звуковой волны.

Для измерения использовалась импульсная методика [9], позволяющая определить относительный коэффициент поглощения ультразвука. Кварцевые пьезопреобразователи, с основной частотой колебаний по толщине 10 Мгц, возбуждались на частотах 10, 30 и 50 Мгц. Относительный коэффициент поглощения определялся как

$$\kappa = \frac{1}{l} \ln \frac{u_0}{u},$$

где l — длина образца, u и u_0 — амплитуды первого прошедшего ультразвукового импульса при заданной температуре вблизи точки

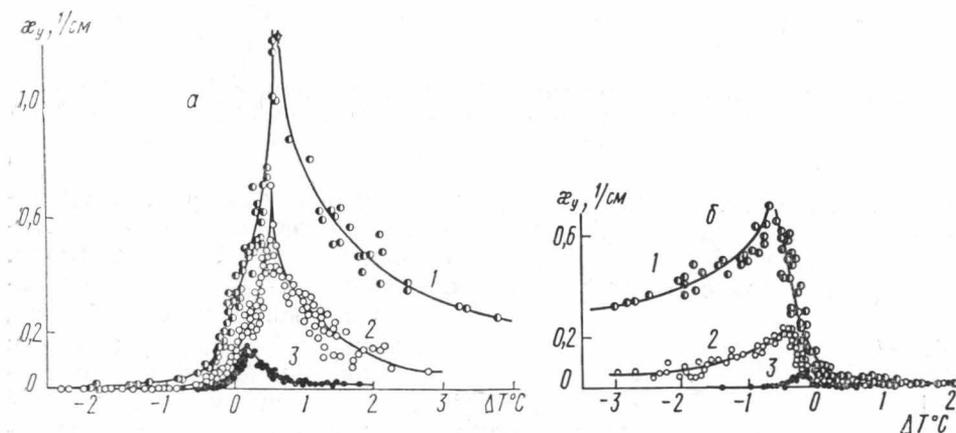


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента поглощения продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль оси y в нормальной сегнетовой соли вблизи нижней (а) и верхней (б) точек Кюри на частотах: 1—50; 2—30 и 3—10 Мгц

Кюри (u) и вдали от точки Кюри в параэлектрической фазе (u_0), где аномальное поглощение отсутствует. Измерения проводились на кристаллах, помещенных в термостат, где обеспечивалась высокая точность стабилизации температуры ($\pm 0,005^\circ\text{C}$).

На рис. 1 представлены полученные нами на кристаллах с.с. экспериментальные температурные зависимости коэффициента поглощения $\kappa_y(\Delta T = T - \theta)$ (θ — температура перехода) продольных волн, распространяющихся вдоль кристаллографического направления y вблизи нижней и верхней точек Кюри. Для продольных волн с волновым вектором вдоль оси z получены зависимости $\kappa_z(\Delta T)$, весьма близкие по форме и величине поглощения к приведенным на рис. 1 (в данной работе не рассматриваются).

На рис. 2 изображены температурные зависимости коэффициента поглощения κ_z продольных ультразвуковых волн с волновым вектором вдоль оси z одного из образцов д.с.с. вблизи нижней и верхней точек Кюри¹.

¹ В верхней точке Кюри на частоте 50 Мгц для д.с.с. получение результатов затруднено, так как нагревание до температуры 35°C приводило к обезвоживанию исследуемого образца.

На рис. 3 приведены температурные зависимости коэффициента поглощения продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль полярной оси x с.с.

Из рис. 1 и 2 видно, что при распространении акустической волны перпендикулярно полярному направлению, аномалия поглощения вбли-

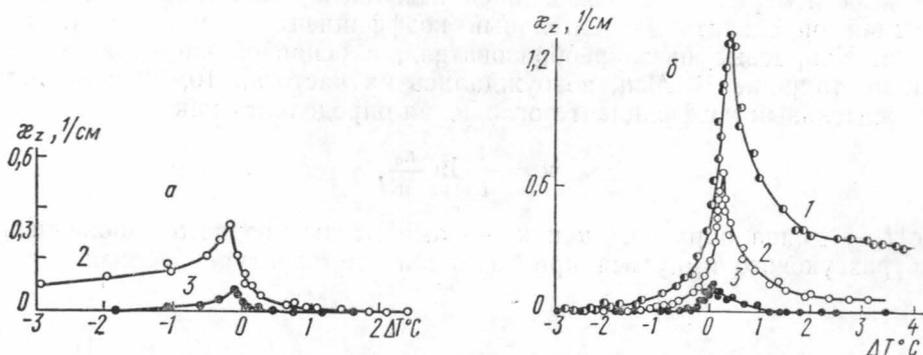


Рис. 2. Зависимость от температуры коэффициента поглощения продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль оси z д.с.с. (100%) вблизи верхней (а) и нижней (б) точек Кюри. Обозначения те же, что на рис. 1.

зи точек Кюри с.с. и д.с.с. имеет несимметричную форму, т.е. наблюдается плавный подъем $\kappa(\Delta T)$ в сегнетоэлектрической фазе и относительно резкий спад выше верхней и ниже нижней точек Кюри. (Температура Кюри θ всюду определялась по максимуму диэлектрической проницаемости образца, измеряемой одновременно с поглощением на том же образце.) Максимумы поглощения на всех частотах смещены относительно точек Кюри в сторону полярной фазы. В сегнетоэлектрической фазе наблюдается квадратичная зависимость коэффициента поглощения от частоты.

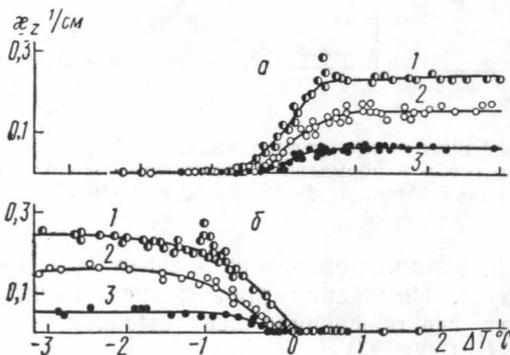


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента поглощения продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль полярной оси x нормальной с.с. Обозначения те же, что на рис. 1

образом, что наблюдается лишь разница уровней («ступенька») в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах. «Ступенька» имеет протяженность, равную примерно $0,1^\circ\text{C}$ на 10 Мгц , увеличивающуюся с повышением частоты; величина κ_x в полярной фазе пропорциональна частоте. Для д.с.с. характер изменения и величина $\kappa_x(\Delta T)$ (рис. 3) сохраняются.

Для оценки на основании полученных данных времен релаксации следует иметь в виду, что, хотя с.с. обладает пьезоэффектом выше верхней и ниже нижней точек Кюри (кристаллографический класс 222),

Как видно из рис. 3, в пределах точности эксперимента ($\sim 10\%$) продольные волны вдоль полярной оси не испытывают аномального поглощения ни в нижней, ни в верхней точках Кюри. При переходе в полярную фазу поглощение увеличивается таким

образом, что наблюдается лишь разница уровней («ступенька») в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах. «Ступенька» имеет протяженность, равную примерно $0,1^\circ\text{C}$ на 10 Мгц , увеличивающуюся с повышением частоты; величина κ_x в полярной фазе пропорциональна частоте. Для д.с.с. характер изменения и величина $\kappa_x(\Delta T)$ (рис. 3) сохраняются.

для использованных типов волн в параэлектрических фазах отсутствует линейная электромеханическая связь: поэтому можно применить полуценное, исходя из теории Ландау — Халатникова, соотношение

$$\kappa = \frac{\omega^2 \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)} A, \quad (1)$$

где $A = \frac{\gamma_{1j}}{\beta} \sqrt{\frac{\rho}{s_{jj}}}$, $\tau = \frac{\chi}{L}$ — время релаксации поляризации, L — кинетический коэффициент, $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ — диэлектрическая восприимчивость

кристалла, C — константа Кюри, γ_{1j} — коэффициент электрострикции, β — постоянная, s_{jj} — упругий коэффициент, ρ — плотность кристалла.

Обработывая данные рис. 1, с учетом (1) получаем для с. с. в нижней и верхней точках Кюри

$$\tau_{\text{нижн}} = \frac{(4,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-9}}{\Delta T} \text{ сек}, \quad L_{\text{нижн}} = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{10} \text{ 1/сек},$$

$$\tau_{\text{верх}} = \frac{(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}}{\Delta T} \text{ сек}, \quad L_{\text{верх}} = (3,3 \pm 0,7) \cdot 10^{10} \text{ 1/сек}.$$

Для того чтобы выяснить, влияет ли дейтерирование на величину времени релаксации поляризации, проводилось измерение поглощения на трех образцах с разным процентным содержанием дейтерия: 100, 70 и 60%. Однако оказалось, что величина поглощения не зависит от степени дейтерирования; разница полностью скрадывается разбросом экспериментальных точек от образца к образцу. Время релаксации и кинетический коэффициент, усредненные по трем образцам с различным содержанием дейтерия, в нижней и верхней точках Кюри имеют следующие значения:

$$\tau_{\text{нижн}} = \frac{(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}}{\Delta T} \text{ сек}, \quad L_{\text{нижн}} = (1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{10} \text{ 1/сек},$$

$$\tau_{\text{верх}} = \frac{(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}}{\Delta T} \text{ сек}, \quad L_{\text{верх}} = (5,4 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ 1/сек},$$

т. е. разброс от образца к образцу составляет примерно 20%, что вдвое превышает разброс экспериментальных точек, полученных на одном образце. В расчетах принимались следующие значения констант в единицах CCSE:

$$\rho = 1,775, \quad \gamma_{12} = 1,58 \cdot 10^{-11}, \quad \gamma_{13} = 2,68 \cdot 10^{-11}, \quad s_{22} = 3,5 \cdot 10^{-12},$$

$$s_{33} = 3,35 \cdot 10^{-12} [9], \quad \beta = 1,5 \cdot 10^{-7} [10], \quad \chi_{\text{нижн}} = \frac{120 \pm 25}{\Delta T} \text{ в нижней и}$$

$$\chi_{\text{верх}} = \frac{166 \pm 12}{\Delta T} \text{ в верхней точках Кюри для с.с. и } \chi_{\text{нижн}} = \frac{104 \pm 10}{\Delta T}$$

$$\text{и } \chi_{\text{верх}} = \frac{140 \pm 20}{\Delta T} \text{ для д.с.с.}^1.$$

Таким образом, сравнивая времена релаксации для с.с. и д.с.с., можно говорить об их совпадении по порядку величины. По порядку

¹ Данные для χ получены нами из измерений диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе на девяти образцах с. с. и д. с. с.

величины время релаксации поляризации, измеренное нами, совпадает с соответствующим значением τ , рассчитанным по частоте дисперсии ($f=2 \times 10^8$ гц), полученной при диэлектрических измерениях на СВЧ [11] на кристаллах с. с.

В одноосных сегнетоэлектриках (каковыми являются кристаллы с. с. и д. с. с.) наблюдается ориентационная зависимость поглощения (см. [6, 12, 13]), т. е. время релаксации поляризации зависит от направления волнового вектора ультразвуковой волны:

$$\tau \sim \frac{1}{\frac{1}{C} \Delta T + 2\pi \cos^2 \varphi},$$

где φ — угол между волновым вектором звуковой волны и направлением полярной оси. При φ , близких к нулю, время релаксации практически не зависит от температуры, и χ_x , таким образом, не имеет аномалии в точке Кюри. По этой причине, по-видимому, и наблюдается картина, приведенная на рис. 3. Однако, как следует из рис. 3, аномалия χ_x имеет вид «ступеньки» и, таким образом, флуктуационные эффекты в кристаллах с. с. и д. с. с. не дают заметного вклада в поглощение. Отметим в этой связи, что, как показано в [14], в кристаллах, обладающих пьезоэффектом в параэлектрической фазе, флуктуационные эффекты в значительной степени «подавлены» ассоциированными с ними механическими напряжениями. Наблюдаемая «ступенька» является, по-видимому, отражением вклада доменного механизма поглощения [15].

В заключение отметим, что сам факт независимости времени релаксации поляризации в кристаллах сегнетовой соли от степени дейтерирования представляет значительный интерес. В кристаллах KN_2PO_4 , где динамические изменения поляризации целиком обусловлены в конечном счете перемещением протонов вдоль водородных связей, замещение водорода на дейтерий приводит к изменению времени релаксации на порядок, а температуры Кюри — почти вдвое [16]. В сегнетовой соли, напротив, изотопический эффект довольно слаб. Это может означать, что механизм спонтанной поляризации в этом кристалле иной. В предложенной недавно микроскопической теории эффекта [17] развивается модель «скомпенсированных» протонных подрешеток. Возникновение спонтанной поляризации связано не с упорядочением протонов, а с «декомпенсацией» подрешеток в определенном температурном интервале. Возможно, что в такой модели изотопический эффект времени релаксации окажется небольшим, как наблюдалось в наших экспериментах.

Выражаем благодарность Л. А. Шувалову за предоставление некоторых образцов дейтерированной сегнетовой соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Халатников Н. М. ДАН СССР, **96**, 496, 1954.
2. Яковлев И. А., Величина Т. С. «Успехи физических наук», **63**, 411, 1957.
3. Шустин О. А., Величина Т. С., Баранский К. Н., Яковлев И. А. «Письма ЖТЭФ», **40**, 979, 1961.
4. Минаева К. А., Леванюк А. П., Струков Б. А., Копчик В. А. «Физика твердого тела», **9**, 1220, 1967.
5. Garland C. W., Novotny D. B. Phys. Rev., **177**, 971, 1969.
6. Гегузина С. Я., Кривоглаз М. А. «Физика твердого тела», **9**, 3095, 1967.
7. Леванюк А. П., Минаева К. А., Струков Б. А. «Физика твердого тела», **10**, 2443, 1968.

8. Кессених Г. Г., Широков А. М., Шувалов Л. А., Шагина Н. М. «Кристаллография», **6**, 1254, 1970.
9. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. М., 1952.
10. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., 1965.
11. Петров В. М. «Кристаллография», **7**, 403, 1962.
12. Минаева К. А., Струков Б. А., Вернсторфф К. «Физика твердого тела», **10**, 2125, 1968.
13. Минаева К. А., Леванюк А. П., Струков Б. А. «Изв. АН СССР», сер. физич., **33**, 328, 1969.
14. Леванюк А. П., Собянин А. А. «Письма ЖЭТФ», **11**, 540, 1970.
15. Кессених Г. Г., Санников Д. Г., Шувалов Л. А. «Кристаллография», **15**, 1022, 1970.
16. Litov E., Uehling E. A. Phys. Rev. Lett., **21**, 809, 1968.
17. Zeks B., Shukla G. C. R. Blinc 1970 (препринт).

Поступила в редакцию
11.4 1972 г.

Кафедра
физики кристаллов
