Національна академія наук України



ICMP-04-08U

А.П Моїна, Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек

П'єзоелектричний резонанс і затухання звуку в кристалах сегнетової солі. П'єзоелектричний резонанс і затухання звуку в кристалах сегнетової солі

А.П.Моїна, Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек

Анотація. В рамках двопідграткової моделі Міцуї з врахуванням п'єзоелектричної взаємодії з зсувною деформацією ε_4 розглянуто динамічний діелектричний відгук сегнетової солі. Враховано динаміку п'єзоелектричної деформації. Явно описано явища затискання кристалу високочастотним електричним полем, п'єзоелектричного резонансу і НВЧ дисперсії, що спостерігаються на експерименті. Розраховано коефіцієнт поглинання звуку. Описано особливості коефіцієнта поглинання в околі точок переходу. Передбачено наявність обрізаючої частоти у частотній залежності коефіцієнта поглинання звуку.

Piezoelectric resonance and sound attenuation in Rochelle salt crystals

A.P.Moina, R.R.Levitskii, I.R.Zachek

Abstract. Within the framework of two-sublattice Mitsui model with taking into account the piezoelectric interaction with the shear strain ε_4 , a dynamic dielectric response of Rochelle salt is considered. Experimentally observed phenomena of crystal clamping by high frequency electric field, piezoelectric resonance and microwave dispersion are described. Ultrasound velocity and attenuation are calculated, peculiarities of their temperature dependence at the Curie points are described. Existence of a cut-off frequency in the frequency dependence of attenuation is predicted.

Подається в Condensed Matter Physics Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2004 Institute for Condensed Matter Physics 2004

1. Вступ

Найбільш характерною особливістю кристалів сегнетової солі (подвійного тартрату натрію-калію NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O) є наявність у неї двох точок Кюрі. Фазові переходи є переходами другого роду. Спонтанна поляризація сегнетової солі напрямлена вздовж *a*-осі і супроводжується спонтанною деформацією ε_4 . Сегнетоелектрична фаза, що існує в інтервалі температур від 255 до 297 К, є моноклінною і належить до просторової групи $C_2^2 - P2_1$. В низько- та високотемпературній параелектричних фазах сегнетова сіль описується ромбічною просторовою групою $D_2^3 - P2_12_12_1$. Таким чином, кристали сегнетової солі є нецентросиметричними і володіють п'єзоелектричними властивостями в пара- і сегнетофазах, що суттєвим чином впливає на їх діелектричний відгук.

У частотній залежності діелектричної проникності сегнетової солі виділяють три області дисперсії (див., наприклад, [1]): нижче 1 кГц, наявну лише в сегнетофазі, яку пов'язують з доменними явищами, діелектричну дисперсію релаксаційного типу вище 1 ГГц (НВЧ діапазон) і область п'єзоелектричного резонансу в районі $10^4 - 10^6$ Гц. Нижче резонансу вимірюється діелектрична проникність механічно вільного кристалу, вище резонансу кристал є ефективно затиснутим. Уперше пояснення цього факту дав Мюллер, який, розглядаючи термодинаміку коливань 45⁰ Х-зрізу сегнетової солі, в [2] отримав такий вираз для діелектричної проникності

$$\chi = \chi_{\rm free} + \left(1 - \frac{2v}{\omega} \tan\frac{\omega}{2v}\right) d_{12}^{\prime 2} s_{22}^{\prime},\tag{1.1}$$

де $\chi_{\rm free}$ – проникність вільного кристалу, v – швидкість поширення звуку, d'_{12} , s'_{22} відповідні п'єзомодуль і пружна податливість. Цей вираз явно описує явище затискання кристалу високочастотним полем і резонансну дисперсію, однак враховує динаміку проникності лише в області п'єзорезонансу (НВЧ динаміка відсутня).

Загальноприйнятою для опису поведінки сегнетоелектричних кристалів з асиметричним подвійним потенціалом (сегнетова сіль, RbHSO₄ та ін.) є двопідграткова модель Міцуї [3]. При цьому, як правило, обмежуються наближенням молекулярного поля. Для опису в рамках моделі Міцуї динамічного відгуку кристалів застосовується стохастична модель Глаубера [4, 5] або метод рівнянь Блоха [6]. В класичній моделі Міцуї ефекти, пов'язані з п'єзоелектричними взаємодіями, не враховуються.

Досі при модельному описі діелектричних властивостей сегнетової солі обмежувалися статичною границею та високочастотною ре-

лаксацією. Питання про дослідження області п'єзоелектричного резонансу в моделі, що не враховує п'єзоефекту, не мало змісту взагалі. Слід також відзначити, що якісно вірні теоретичні результати для високочастотних діелектричних характеристик сегнетової солі можна було отримати лише з врахуванням п'єзоелектричної взаємодії. Класична модель Міцуї не дозволяє описати ефекти, пов'язані з різницею у режимах вільного і затиснутого кристалів у статичній границі і явище затискання кристалу високочастотним полем. Це, зокрема, приводить до якісно невірної температурної поведінки розрахованих часів релаксації і динамічної діелектричної проникності сегнетової солі в околах точок Кюрі [7–9]: класична модель Міцуї дозволяє розрахувати діелектричну проникність і часи релаксації лише вільного кристалу. Ці часи розбігатимуться в точках Кюрі, в той час як експериментальні дані (див., наприклад, [10]) свідчать про те, що вони мають бути великими, але залишаються скінченими. В точках Кюрі занулятиметься і розрахований таким чином внесок підсистеми структурних елементів, що впорядковуються, у динамічну діелектричну проникність. Розрахована сприйнятливість матиме різкий мінімум в точках Кюрі при усіх частотах НВЧ діапазону, що якісно відрізняється від експериментальної поведінки.

Нещодавно запропоновано [11] модифікацію моделі Міцуї, що враховує п'єзоелектричну взаємодію з зсувною деформацією ε_4 . Це дозволило розрізнити в теорії статичні діелектричні проникності вільного і затиснутого кристалів і розрахувати часи релаксації і динамічну проникність, що відповідають затиснутому кристалу. Як результат, отримана теоретична поведінка динамічного діелектричного відгуку якісно і кількісно узгоджується з експериментом також і в околі точок Кюрі. Таким чином було розв'язано проблеми теорії при описі поведінки діелектричних характеристик сегнетової солі у низько- та високочастотній областях.

Природнім тепер виглядає питання про поширення запропонованої моделі на всю область частот від 10^3 Гц до 10^{12} Гц, включаючи і діапазон п'єзоелектричного резонансу. Отримана модель дозволяє, без подальших удосконалень, дослідити поведінку фізичних характеристик сегнетової солі в усій цій області, а в парафазі, включаючи також і низькочастотну область нижче 10^3 Гц. Потребує моделювання лише динаміка зсувної деформації ε_4 , яка повинна мати резонансний характер. Буде явно досліджено явище затискання коливань кристалу зовнішнім високочастотним електричним полем, розраховано динамічні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики сегнетової солі, внутрішнє тертя, та вивчено їх темпераЕкспериментально поглинання звуку в сегнетовій солі досліджували, починаючи з 1940-років [12–15]. Згідно з передбаченням Ландау і Халатнікова [16], поблизу точок фазового переходу другого роду було виявлено аномальне зростання коефіцієнта поглинання звукової хвилі, пов'язаної з зсувною деформацією ε_4 . Теоретичний опис цих явищ досі обмежувався запропонованим Ландау підходом, що оснований на розкладі термодинамічного потенціалу за степенями параметра порядку. В даній роботі вперше буде здійснено модельний розрахунок коефіцієнта поглинання.

2. Термодинаміка системи

Наведемо тут основні результати [11] для рівноважної термодинаміки сегнетової солі, отримані в наближенні молекулярного поля для модифікованої моделі Міцуї з врахуванням п'єзоефекту [11]. Обчислення проводяться з гамільтоніаном

$$\hat{H} = \frac{N}{2} v c_{44}^{0E} \varepsilon_{4}^{2} - N v e_{14}^{0} \varepsilon_{4} E_{1} - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{0} E_{1}^{2}
- \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'=1}^{2} R_{qq'} (ff') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q'f'}}{2} - \qquad (2.1)
- \Delta \sum_{q} \left(\frac{\sigma_{q_{1}}}{2} - \frac{\sigma_{q_{2}}}{2} \right) - (\mu_{1} E_{1} - 2 \psi_{4} \varepsilon_{4}) \sum_{q} \sum_{f=1}^{2} \frac{\sigma_{qf}}{2}.$$

Три перші доданки у (2.1) відповідають "затравочній" енергії кристалічної гратки, у потенціалі якої рухаються псевдоспіни. $R_{qq'}(11) = R_{qq'}(22) = J_{qq'}$ and $R_{qq'}(12) = R_{qq'}(21) = K_{qq'}$ – потенціали взаємодії між спінами, що належать одній та різним підграткам, відповідно. Параметр Δ описує асиметрію подвійного потенціалу; μ_1 – ефективний дипольний момент. Останній доданок у гамільтоніані – це додаткове внутрішнє поле, створене п'єзоелектричною взаємодією з зсувною деформацією ε_4 .

Вводячи параметри сегнето- і антисегнетоелектричного впорядкування

$$\xi = \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_2), \quad \sigma = \frac{1}{2}(\eta_1 - \eta_2)$$

 $(\eta_q = \langle \sigma_{qf} \rangle)$, в наближенні молекулярного поля отримуємо термодинамічний потенціал системи у вигляді [11]

$$\frac{g_{1E}}{N} = \frac{v}{2}c_{44}^{E0}\varepsilon_4^2 - ve_{14}^0\varepsilon_4E_1 - \frac{v}{2}\chi_{11}^{\varepsilon_0}E_1^2 + \frac{J+K}{4}\xi^2 + \frac{J-K}{4}\sigma^2 - 2T\ln 2 - T\ln\cosh\frac{1}{2}(\gamma+\delta) - T\ln\cosh\frac{1}{2}(\gamma-\delta) - v\sigma_4\varepsilon_4$$

де

$$\gamma = \beta \left(\frac{J+K}{2} \xi - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu_1 E_1 \right), \quad \delta = \beta \left(\frac{J-K}{2} \sigma + \Delta \right),$$

 $J,\,K$ – фур'є-образи матриць взаємодії пр
и ${\bf k}=0.$ Рівняння для поляризації та деформації мають вигляд

$$\sigma_4 = c_{44}^{E0} \varepsilon_4 - e_{14}^0 E_1 + 2 \frac{\psi_4}{v} \xi,$$

$$P_1 = e_{14}^0 \varepsilon_4 + \chi_{11}^{0\epsilon} E_1 + \frac{\mu_1}{v} \xi.$$
(2.2)

Розраховано також, зокрема,

коефіцієнт п'єзоелектричної напруги

$$d_{14} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \sigma_4}\right)_{E_1} = d_{14}^0 - \frac{s_{44}^{E0}\mu_1'\beta\psi_4}{v}f_2(\xi,\sigma),$$
(2.3)

статичну діелектричну проникність вільного кристалу

$$\chi_{11}^{\sigma}(0) = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1}\right)_{\sigma_4} = \chi_{11}^{\sigma_0} + \frac{\beta(\mu_1')^2}{2\nu} f_2(\xi, \sigma), \qquad (2.4)$$

статичну діелектричну проникність затиснутого кристалу

$$\chi_{11}^{\varepsilon}(0) = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} = \chi_{11}^{\varepsilon_0} + \frac{\beta(\mu_1)^2}{2v} f_1(\xi, \sigma), \qquad (2.5)$$

пружну податливість

$$s_{44}^{E} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{4}}{\partial \sigma_{4}}\right)_{E_{1}} = s_{44}^{E0} + \left(s_{44}^{E0}\right)^{2} \frac{2\beta \psi_{4}^{2}}{v} f_{2}(\xi, \sigma)$$
(2.6)

і пружну сталу при постійному полі

$$c_{44}^E = \left(\frac{\partial \sigma_4}{\partial \varepsilon_4}\right)_{E_1} = c_{44}^{E0} - \frac{2\beta \psi_4^2}{v} f_1(\xi, \sigma), \qquad (2.7)$$

Використано такі позначення

$$\begin{split} f_1(\xi,\sigma) &= \frac{\varphi_3}{\varphi_2}, \quad f_2(\xi,\sigma) = \frac{\varphi_3}{\varphi_2 - \frac{2\beta\psi_4^2 s_{44}^{E0}}{v}\varphi_3}, \\ \lambda_1 &= 1 - \xi^2 - \sigma^2, \qquad \lambda_2 = 2\xi\sigma, \\ \varphi_2 &= 1 - \frac{\beta J}{2}\lambda_1 - \beta^2 \frac{K^2 - J^2}{16} (\lambda_1^2 - \lambda_2^2), \\ \varphi_3 &= \lambda_1 + \beta \frac{K - J}{4} (\lambda_1^2 - \lambda_2^2), \\ s_{44}^{E0} &= \frac{1}{c_{44}^{E0}}, \quad d_{14}^0 = \frac{e_{14}^0}{c_{44}^{E0}}, \quad \chi_{11}^{\sigma0} = \chi_{11}^{\varepsilon0} + e_{14}^0 d_{14}^0, \quad \mu_1' = \mu_1 - 2\psi_4 d_{14}^0. \end{split}$$

Знайдені в [11] значення параметрів теорії, що забезпечують задовільний опис експериментальних даних для цих характеристик, наведено в таблиці 1.

Табл. 1. Параметри теорії для кристалу сегнетової солі. [11]

		~		DO	0	<u> </u>
J/k_B	K/k_B	Δ	ψ_4/k_B	c_{44}^{E0}	d_{14}^0	$\chi_{11}^{\sigma_0}$
Κ	Κ	Κ	Κ	$\rm dyn/cm^2$	$\mathrm{esu}/\mathrm{dyn}$	
797.36	1468.83	737.33	-760	$12.8 \cdot 10^{10}$	$1.9 \cdot 10^{-8}$	0.363

$$v = 0.5219[1 + 0.00013(T - 190)] \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-3},$$

$$\mu_1 = (2.52 + 0.0066(297 - T)) \cdot 10^{-18} \text{ esu cm}.$$

3. Динаміка системи.

Розглянемо випадок коливань тонкої квадратної пластинки кристалу сегнетової солі, вирізаної в площині (100), зі сторонами довжиною l, під дією зовнішніх змінних електричного поля $E_1 = E_1 \exp(i\omega_E t)$ або зсувної напруги $\sigma_4 = \sigma_4 \exp(i\omega_\sigma t)$. Зауважимо, що внаслідок відмінності від нуля в сегнетоелектричній фазі компонент тензора пружних сталих c_{i4} , (i = 1, 2, 3) і тензора п'єзоелектричних коефіцієнтів d_{1i} , (i = 1, 2, 3), в сегнетофазі такі зовнішні поля індукуватимуть в системі окрім зсувної деформації ε_4 , ще і діагональні компоненти тензора деформацій ε_i . Для простоти картини, діагональними деформаціями будемо нехтувати.

Динаміку спінової підсистеми будемо описувати у глауберівському підході, в якому рівняння для часово-залежних середніх ξ та σ

отримуються у вигляді [11]

$$-\alpha \frac{d}{dt}\xi = \xi - \frac{1}{2} [\tanh \frac{1}{2}(\gamma + \delta) + \tanh \frac{1}{2}(\gamma - \delta)],$$

$$-\alpha \frac{d}{dt}\sigma = \sigma - \frac{1}{2} [\tanh \frac{1}{2}(\gamma + \delta) - \tanh \frac{1}{2}(\gamma - \delta)], \qquad (3.1)$$

де $\alpha = 1.710^{-13}$ с – параметр, що визначає часову шкалу динамічних процесів у псевдоспіновій системі. Відповідна область дисперсії знаходиться у діапазоні $10^9 - 10^{11}$ Гц. Слід зауважити, що рівняння (3.1) формально є співвідношеннями виду

$$\frac{d\eta}{dt} = A \frac{\partial G}{\partial \eta} \tag{3.2}$$

 $(\eta=\xi,\sigma$ – динамічні змінні системи, G– її термодинамічний потенціал, A– деяка стала).

Динаміку деформаційних процесів у кристалі будемо описувати на мові класичних (ньютонівських) рівнянь руху елементарного об'єму кристалу, які мають вигляд

$$\rho \frac{\partial^2 \eta_i}{\partial t^2} = \sum_k \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k},\tag{3.3}$$

де $\rho = 1.767$ г/см³ – густина кристалу, η_i – зміщення елементарного об'єму вздовж осі x_i , σ_{ik} – механічна напруга. Нас цікавитиме динаміка зміщень η_u і η_z , які визначають зсувну деформацію

$$\varepsilon_4 = \frac{\partial \eta_2}{\partial z} + \frac{\partial \eta_3}{\partial y}$$

У нашому випадку відмінною від нуля є лише зсувна напруга $\sigma_{23} = \sigma_4$. З врахуванням рівняння (2.2), вирази (3.3) для i = 2, 3 набувають вигляду

$$\rho \frac{\partial^2 \eta_2}{\partial t^2} = c_{44}^{E0} \frac{\partial \varepsilon_4}{\partial z} + \frac{2\psi_4}{v} \frac{\partial \xi}{\partial z},$$

$$\rho \frac{\partial^2 \eta_3}{\partial t^2} = c_{44}^{E0} \frac{\partial \varepsilon_4}{\partial y} + \frac{2\psi_4}{v} \frac{\partial \xi}{\partial y}.$$
(3.4)

Оскільки ми поклали

$$\varepsilon_2 = \frac{\partial \eta_2}{\partial y} = 0, \quad \varepsilon_3 = \frac{\partial \eta_3}{\partial z} = 0$$

ICMP-04-08U

то рівняння (3.4) зведуться до двох незалежних хвильових рівнянь для η_2 і η_3

$$\rho \frac{\partial^2 \eta_2}{\partial t^2} = c_{44}^{E0} \frac{\partial^2 \eta_2}{\partial z^2} + \frac{2\psi_4}{v} \frac{\partial \xi}{\partial z}, \quad \rho \frac{\partial^2 \eta_3}{\partial t^2} = c_{44}^{E0} \frac{\partial^2 \eta_3}{\partial y^2} + \frac{2\psi_4}{v} \frac{\partial \xi}{\partial y}, \quad (3.5)$$

При малих відхиленнях системи від рівноваги, величин
и $\xi,\,\sigma$ і ε_4 можна представити у вигляді суми їх рівноважних значень та
 флуктуаційних відхилень від них

$$\xi = \tilde{\xi} + \xi_t, \qquad \sigma = \tilde{\sigma} + \sigma_t, \qquad \varepsilon_4 = \tilde{\varepsilon}_4 + \varepsilon_{4t} = \tilde{\varepsilon}_4 + \frac{\partial \eta_{2t}}{\partial z} + \frac{\partial \eta_{3t}}{\partial y}.$$
(3.6)

Відповідно, розкладаємо за цими ж відхиленнями систему рівнянь (3.1) і (3.5), обмежуючись лінійними доданками. Для флуктуаційних частин отримуємо систему наступних рівнянь

$$-\alpha \frac{d}{dt} \xi_t + a_1 \xi_t + a_2 \sigma_t + a_{01} \varepsilon_{4t} = a_{02} E_1 \exp(i\omega_E t),$$

$$-\alpha \frac{d}{dt} \sigma_t + b_1 \xi_t + b_2 \sigma_t + b_{01} \varepsilon_{4t} = b_{02} E_1 \exp(i\omega_E t), \qquad (3.7)$$

$$\rho \frac{\partial^2 \eta_{2t}}{\partial t^2} = c_{44}^{E0} \frac{\partial^2 \eta_{2t}}{\partial z^2} + \frac{2\psi_4}{v} \frac{\partial \xi_t}{\partial z},$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{2t}}{\partial t^2} = c_{44}^{E0} \frac{\partial^2 \eta_{2t}}{\partial z^2} + \frac{2\psi_4}{v} \frac{\partial \xi_t}{\partial z},$$

$$\rho \frac{\partial^2 \eta_{3t}}{\partial t^2} = c_{44}^{E0} \frac{\partial^2 \eta_{3t}}{\partial y^2} + \frac{2\psi_4}{v} \frac{\partial \xi_t}{\partial y}, \qquad (3.8)$$

з такими коефіцієнтами

$$a_{1} = -(1 - \beta \frac{J + K}{4} \lambda_{1}), \quad a_{2} = \beta \frac{K - J}{4} \lambda_{2},$$

$$a_{01} = -\beta \psi_{4} \lambda_{1}, \quad a_{02} = -\frac{\beta \mu_{1}}{2} \lambda_{1},$$

$$b_{1} = -\beta \frac{J + K}{4} \lambda_{2}, \quad b_{2} = -(1 + \beta \frac{J + K}{4} \lambda_{2}),$$

$$b_{01} = \beta \psi_{4} \lambda_{2}, \quad b_{02} = \frac{\beta \mu_{1}}{2} \lambda_{2}.$$

Увесь подальший аналіз буде проводитися на основі цієї системи.

Розв'язуючи спочатку систему двох рівнянь (3.7) у припущенні $\varepsilon_{4t} = 0$ (випадок механічно затиснутого кристалу), знаходимо, що

$$\xi_t = \xi_t = C_{\xi_1} \exp(-t/\tau_1) + C_{\xi_2} \exp(-t/\tau_2) + F_1(\alpha \omega_E) E_1 \exp(i\omega_E t),$$

де

$$F_1(\alpha\omega) = \frac{i\alpha\omega\lambda_1 + \varphi_3}{(i\alpha\omega)^2 + (i\alpha\omega)\varphi_1 + \varphi_2}, \quad F_1(0) = f_1(\xi, \sigma),$$

i

 $\varphi_1 = 2 - \frac{\beta J}{2} \lambda_1,$

а часи релаксації

$$\tau_{1,2}^{-1} = \frac{1}{2\alpha} [-\varphi_1 \mp \sqrt{\varphi_1^2 - 4\varphi_2}]. \tag{3.9}$$

Відповідно, знаходимо динамічну діелектричну проникність механічно затиснутого кристалу, яка співпадає з наведеною у [11]

$$\chi_{11}^{\varepsilon}(\alpha\omega_E) = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta\mu_1^2}{2v}F_1(\alpha\omega_E)$$
(3.10)

а в статичній границі – з (2.5). Оскільки ця проникність, як і часи релаксації (3.9), відповідають затиснутому кристалу, вони залишаються скінченими в точках Кюрі, що узгоджується з експериментальними даними. Відзначимо, що $\tau_1 >> \tau_2$, τ_1 має особливості в точках переходу. Внесок у сприйнятливість, пов'язаний з τ_2 , відмінний від нуля тільки у сегнетофазі і на декілька порядків менший, ніж пов'язаний з τ_1 .

Перейдемо тепер до розгляду випадку механічно вільного кристалу. Шукатимемо розв'язки системи (3.7) і (3.8) у вигляді гармонічних хвиль

$$\xi_{t} = \xi_{E}(y, z) \exp(i\omega_{E}t) + \xi_{\sigma}(y, z) \exp(i\omega_{\sigma}t),$$

$$\sigma_{t} = \sigma_{E}(y, z) \exp(i\omega_{E}t) + \sigma_{\sigma}(y, z) \exp(i\omega_{\sigma}t),$$

$$\varepsilon_{4t} = \varepsilon_{4E}(y, z) \exp(i\omega_{E}t) + \varepsilon_{4\sigma}(y, z) \exp(i\omega_{\sigma}t),$$

$$\eta_{2t} = \eta_{2E}(z) \exp(i\omega_{E}t) + \eta_{2\sigma}(z) \exp(i\omega_{\sigma}t),$$

$$\eta_{3t} = \eta_{3E}(y) \exp(i\omega_{E}t) + \eta_{3\sigma}(y) \exp(i\omega_{\sigma}t),$$

(3.11)

З рівнянь системи (3.7) отримуємо

$$\xi_E(y,z) = -\beta \psi_4 F_1(\alpha \omega_E) \varepsilon_{4E}(y,z) + \frac{\beta \mu_1}{2} F_1(\alpha \omega_E) E_1,$$

$$\xi_\sigma(y,z) = -\beta \psi_4 F_1(\alpha \omega_\sigma) \varepsilon_{4\sigma}(y,z).$$
(3.12)

Враховуючи (3.11) і (3.12), отримуємо також

$$\rho(i\omega_E)^2 \eta_{2E} = \tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega_E) \frac{\partial^2 \eta_{2E}}{\partial z^2}, \quad \rho(i\omega_E)^2 \eta_{3E} = \tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega_E) \frac{\partial^2 \eta_{3E}}{\partial y^2},$$
$$\rho(i\omega_\sigma)^2 \eta_{2\sigma} = \tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega_\sigma) \frac{\partial^2 \eta_{2\sigma}}{\partial z^2}, \quad \rho(i\omega_\sigma)^2 \eta_{3\sigma}(y) = \tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega_\sigma) \frac{\partial^2 \eta_{3\sigma}}{\partial y^2},$$

де

9

$$\tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega) = c_{44}^{E0} - \frac{2\beta\psi_4^2}{\bar{v}}F_1(\alpha\omega).$$
(3.13)

Шукаючи розв'язок цих рівнянь у вигляді плоских хвиль

 $\eta_{2E} \sim \exp(ikz), \quad \eta_{3E} \sim \exp(iky)$

і аналогічно для $\eta_{2\sigma}, \eta_{3\sigma}$ знаходимо закон дисперсії коливань

$$k_E = \frac{\sqrt{\rho}\omega_E}{\sqrt{\tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega_E)}}, \quad k_\sigma = \frac{\sqrt{\rho}\omega_\sigma}{\sqrt{\tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega_\sigma)}}.$$
 (3.14)

Граничні умови задамо у такому вигляді

$$\varepsilon_{4E}(0,0) = \varepsilon_{4E}(0,l) = \varepsilon_{4E}(l,0) = \varepsilon_{4E}(l,l) = \varepsilon_{0E},$$

$$\varepsilon_{4\sigma}(0,0) = \varepsilon_{4\sigma}(0,l) = \varepsilon_{4\sigma}(l,0) = \varepsilon_{4\sigma}(l,l) = \varepsilon_{0\sigma},$$

Значення ε_{0E} і $\varepsilon_{0\sigma}$ визначаємо з (2.2), враховуючи знайдені вище співвідношення (3.12) між ε_{4E} і ξ_E та між $\varepsilon_{4\sigma}$ і ξ_{σ} :

$$\varepsilon_{0E} = \frac{d_{14}^{0} - \frac{\beta \mu_1 \psi_4 s_{44}^{E0}}{v} F_1(\alpha \omega_E)}{1 - \frac{2\beta \psi_4^2 s_{44}^{E0}}{v} F_1(\alpha \omega_E)} E_1, \quad \varepsilon_{0\sigma} = \frac{s_{44}^{E0}}{1 - \frac{2\beta \psi_4^2 s_{44}^{E0}}{v} F_1(\alpha \omega_E)} \sigma_4$$

Якщо η_{2E}, η_{3E} шукати у вигляді

$$\eta_{2E} = (A_{2E}\cos kz + B_{2E}\sin kz), \quad \eta_{3E} = (A_{3E}\cos ky + B_{2E}\sin ky),$$

і аналогічно для
 $\eta_{2\sigma},\,\eta_{3\sigma},\,$ то з врахуванням граничних умов, матимемо

$$\varepsilon_{4E}(y,z) = \frac{\varepsilon_{0E}}{2k_E} \left(\frac{\cos kl - 1}{\sin kl} (\sin ky + \sin kz) + (\cos kz + \cos ky) \right),$$

і аналогічно для $\varepsilon_{4\sigma}(y,z)$.

Використовуючи співвідношення (2.2) між поляризацією P_1 та параметром порядку ξ і деформацією ε_4 , а також (3.12), знаходимо, що

$$P_1(y, z, t) = P_{1E}(y, z) \exp(i\omega_E t) + P_{1\sigma}(y, z) \exp(i\omega_\sigma t),$$

де

$$P_{1E}(y,z) = \left(e_{14}^0 - \frac{\beta\mu_1\psi_4}{v}F_1(\alpha\omega_E)\right)\varepsilon_{4E}(y,z) + \left(\chi_{11}^{\varepsilon_0} + \frac{\beta\mu_1^2}{2v}F_1(\alpha\omega_E)\right)E_1,$$
$$P_{1\sigma}(y,z) = \left(e_{14}^0 - \frac{\beta\mu_1\psi_4}{v}F_1(\alpha\omega_\sigma)\right)\varepsilon_{4\sigma}(y,z).$$

Динамічні характеристики системи – другі похідні термодинамічного потенціалу – діелектрична сприйнятливість вільного кристалу (при сталому σ_4) $\chi_{11}^{\sigma}(\omega_E)$, коефіцієнт п'єзоелектричної деформації $d_{14}(\omega_{\sigma})$, пружна податливість при постійному полі $s_{44}^{E}(\omega_{\sigma})$ виражатимуться як відповідні похідні від інтегралів по об'єму зразка від відповідних компонент поляризації чи деформації

$$\chi_{11}^{\sigma}(\omega_E) = \frac{1}{l^2} \frac{\partial}{\partial E_1} \int P_{1E}(y, z) dy dz$$
$$d_{14}(\omega_{\sigma}) = \frac{1}{l^2} \frac{\partial}{\partial \sigma_4} \int P_{1\sigma}(y, z) dy dz$$
$$s_{44}^E(\omega_{\sigma}) = \frac{1}{l^2} \frac{\partial}{\partial \sigma_4} \int \varepsilon_{4\sigma}(y, z) dy dz.$$

Враховуючи те, що

$$\frac{1}{l^2} \int_0^l dy \int_0^l dz \varepsilon_{4E}(y, z) = \frac{2\varepsilon_{0E}}{kl} \tan \frac{kl}{2} \equiv \frac{\varepsilon_{0E}}{R(\omega_E)}$$
$$\frac{1}{l^2} \int_0^l dy \int_0^l dz \varepsilon_{4\sigma}(y, z) = \frac{\varepsilon_{0\sigma}}{R(\omega_{\sigma})},$$
$$\frac{1}{R(\omega)} = \frac{2}{kl} \tan \frac{kl}{2},$$

отримуємо

$$\chi_{11}^{\sigma}(\omega) = \frac{R(\omega) - 1}{R(\omega)} \left[\chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta \mu_1^2}{2v} F_1(\alpha \omega) \right] + \frac{1}{R(\omega)} \left[\chi_{11}^{\sigma 0} + \frac{\beta (\mu_1')^2}{2v} F_2(\alpha \omega) \right]$$
(3.15)

де

$$F_2(\omega) = \frac{i\omega\lambda_1 + \varphi_3}{(i\omega)^2 + i\omega\left[\varphi_1 - \frac{2\beta\psi_4^2 s_{44}^{E0}}{v}\lambda_1\right] + \left[\varphi_2 - \frac{2\beta\psi_4^2 s_{44}^{E0}}{v}\varphi_3\right]},$$

$$F_2(0) = f_2(\xi, \sigma).$$

Аналогічно розраховуємо динамічні пружну податливість при постійному електричному полі

$$s_{44}^{E}(\omega) = \left(\frac{\partial \varepsilon_{4t}}{\partial \sigma_{4t}}\right)_{E} = \frac{1}{R(\omega)} \left\{ s_{44}^{E0} + (s_{44}^{E0})^2 \frac{2\beta \psi_4^2}{v} F_2(\alpha \omega) \right\}, \quad (3.16)$$

і коефіцієнт п'єзоелектричної напруги

$$d_{14}(\omega) = \left(\frac{\partial \varepsilon_{4t}}{\partial E_1}\right)_{\sigma_4} = \frac{1}{R(\omega)} \left\{ d_{14}^0 - \frac{s_{44}^{E0} \mu_1' \beta \tilde{\psi}_4}{v} F_2(\alpha \omega) \right\}, \qquad (3.17)$$

Проаналізуємо отримані вище результати. В статичній границі $(\omega_E \to 0, R(\omega) \to 1)$ з виразу (3.15) отримуємо статичну сприйнятливість вільного кристалу (2.4), а в границі високих частот $\omega_E \gg \omega_0$ $(R(\omega) \to \infty)$ – динамічну сприйнятливість (3.10) для механічно затиснутого кристалу. Таким чином, співвідношення (3.15) явно описує ефект затискання кристалу високочастотним електричним полем. Пружна стала $s^E_{44}(\omega_\sigma)$ і п'єзомодуль $d_{14}(\omega_E)$ у високочастотній границі обертаються в нуль, що також є проявами ефекту затискання. В границі $\omega_E \to 0$ і $\omega_\sigma \to 0$ співвідношення (3.16) і (3.17) переходять у відповідні вирази для s^E_{44} (2.6) і d_{14} (2.3).

У проміжній області у частотній залежності розрахованих вище сприйнятливості, податливості і п'єзомодуля спостерігатиметься дисперсія резонансного типу з численними піками цих характеристик на частотах, для яких $\operatorname{Re}[R(\omega)] = 0$ або $\operatorname{Re}[kl/2] = \pi/2(2n+1)$. Враховуючи закон дисперсії коливань (3.14), знаходимо рівняння для резонансних частот

$$\omega_n = \frac{\pi (2n+1)}{l} \sqrt{\frac{\tilde{c}_{44}^E(\omega_n)}{\rho}}.$$
(3.18)

Зауважимо, що помітна залежність $\tilde{c}_{44}^E(\omega)$ від частоти спостерігається лише у частотній області дисперсії діелектричної проникності затиснутого кристалу, тобто у НВЧ діапазоні (> 10⁸ Гц). Нижче цієї області $\tilde{c}_{44}^E(\omega)$ від частоти практично не залежить і співпадає зі статичною пружною сталою c_{44}^E . Оскільки частоти п'єзоелектричного резонансу повинні знаходитися в області $10^4 - 10^5$ Гц залежно від температури і розмірів зразка, то можна знехтувати залежністю $\tilde{c}_{44}^E(\omega)$ від частоти у (3.18) і звести це рівняння до

$$\omega_n = \frac{\pi (2n+1)}{l} \sqrt{\frac{c_{44}^E}{\rho}}.$$
(3.19)

Резонансні частоти обернено пропорційні до розмірів зразка. Універсальною (не залежною від зразка) характеристикою є частотна стала $2\pi\omega_0 l$.

4. Поглинання ультразвуку в сегнетовій солі

Потужним методом дослідження поведінки кристалів є вивченння проходженння через них ультразвукових хвиль. При цьому довжина акустичної хвилі, що поширюється у зразку, виявляється набагато меншою від його лінійних розмірів, а усі динамічні змінні (елементарні зміщення, параметр порядку, тощо) залежать лише від координати напрямку поширення хвилі. Так, наприклад, для т.зв. 90° Z-зрізів, які мають форму тонких брусків вирізаних уздовж напрямку [001], вивчається поперечна звукова хвиля, поляризована вздовж [010] поширюється уздовж бруска. Серед похідних $\partial \eta_i / \partial x_j$ відмінною від нуля виявляється лише $\partial \eta_2 / \partial z$, тому замість (3.7) і (3.8) матимемо

$$-\alpha \frac{d}{dt} \xi_t + a_1 \xi_t + a_2 \sigma_t + a_{01} \varepsilon_{4t} = 0,$$

$$-\alpha \frac{d}{dt} \sigma_t + b_1 \xi_t + b_2 \sigma_t + b_{01} \varepsilon_{4t} = 0,$$

$$\rho \frac{\partial^2 \eta_{2t}}{\partial t^2} = c_{44}^{E0} \frac{\partial^2 \eta_{2t}}{\partial z^2} + \frac{2\psi_4}{v} \frac{\partial \xi_t}{\partial z}.$$
(4.1)

Розв'язуючи систему рівнянь (4.1), можна легко показати, що для зразків такої симетрії залежність хвильового вектора від частоти

$$k_{\sigma} = \frac{\sqrt{\rho}\omega_{\sigma}}{\sqrt{\tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega_{\sigma})}},\tag{4.2}$$

співпадає з отриманим у попередньому розділі законом дисперсії коливань плоскої пластинки.

З цього виразу визначаємо швидкість ультразвукової хвилі $V = \omega/\text{Re}[k]$, а також внесок псевдоспінової підсистеми у коефіцієнт поглинання звуку 90° Z-зрізу сегнетової солі $\varkappa_t = -\text{Im}[k]$. Внески ж інших механізмів у поглинання, що спостерігається на експерименті, (включно з впливом експериментальної установки) описуємо сталим (частотно і температурно незалежним) доданком \varkappa_0 , так що

$$V(\omega) = \operatorname{Re}\sqrt{\frac{\tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega)}{\rho}},\tag{4.3}$$

$$\varkappa(\omega) = \varkappa_0 - \operatorname{Im}\left[\frac{\sqrt{\rho\omega}}{\sqrt{\tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega)}}\right].$$
(4.4)

Зауважимо, що при низьких частотах, коли $\omega \tau_1 \ll 1$ і $\operatorname{Re}[\tilde{c}_{44}^E(\alpha \omega)]$ $\gg \operatorname{Im}[\tilde{c}_{44}^E(\alpha \omega)]$ (до ~ 1MHz, за винятком найближчого околу точки переходу), в квадратичному за $\omega \tau_1$ наближенні справедливо, що

$$\tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega) \simeq c_{44}^E + \frac{c_{44}^E - c_{44}^{E0}}{v} \frac{1 + i\omega\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2}$$

(нехтуємо внеском, пов'язаним з часом релаксації τ_2). Звідси отримуємо відомі формули для швидкості та коефіцієнта поглинання звуку

$$V^{2} = V_{0}^{2} + \frac{1}{\rho} \frac{c_{44}^{E} - c_{44}^{E0}}{1 + \omega^{2} \tau_{1}^{2}}, \quad \varkappa(\omega) = \varkappa_{0} + \frac{V_{0}^{2} - V^{2}}{2V^{3}} \omega^{2} \tau_{1}, \quad V_{0}^{2} = \frac{c_{44}^{E0}}{\rho}.$$
(4.5)

У цьому наближенні швидкість звуку від частоти залежить дуже слабо, а коефіцієнт поглинання пропорційний до квадрата частоти.

5. Числові розрахунки

Зупинимося спочатку на дослідженні розрахованих в третьому розділі діелектричної проникності, п'єзомодуля і пружної сталої квадратної пластинки сегнетової солі, вирізаної в площині (100). Для числових розрахунків у цьому випадку необхідні значення лише тих параметрів, що було знайдено в [11] при описі статичних і високочастотних (НВЧ) характеристик сегнетової солі, і наведено в табл. 1.

Слід відзначити, що детальне кількісне порівняння теорії з експериментом для знайдених вище температурних і частотних залежностей діелектричної проникності і інших характеристик в області п'єзоелектричного резонансу не матимуть великого змісту, оскільки експериментальні результати суттєво залежать від розмірів зразків і не мають універсального характеру для сегнетової солі як такої.

На рис. 1 зображено частотні залежності дійсної та уявної частин динамічної діелектричної проникності механічно вільного кристалу сегнетової солі при 289 К (в сегнетофазі). Розглядається квадратна пластинка зі сторонами довжиною 1 см. Як видно в області $10^5 \sim 10^7$ Гц має місце дисперсія проникності резонансного типу; у статичній границі отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристалу. Вище від резонансної частоти має місце затискання кристалу високочастотним полем, для проникності затиснутого кристалу вище 10^9 Гц спостерігається дисперсія релаксаційного типу. Амплітуди резонансних піків зменшуються при збільшенні частоти зовнішнього поля. Аналогічна багатопікова резонансна дисперсія спостерігається і у параелектричних фазах.

В частотних залежностях коефіцієнта п'єзо
електричної деформації d_{14} , наведених на рис.2, і аналогічних до них залежностях пру-

жної сталої при постійному полі s^E_{44} спостерігається резонансна дисперсія в області $10^5\sim 10^7$ Гц. Ці величини обертаються в нуль вище резонансної області і дорівнюють їх статичним значенням нижче від неї.



Рис. 1. Частотні залежності дійсної та уявної частин динамічної діелектричної проникності сегнетової солі при 289 К. Суцільна лінія – проникність вільного кристалу, о – проникність затиснутого кристалу, ■ – статична проникність вільного кристалу.



Рис. 2. Частотні залежності дійсної та уявної частин динамічного коефіцієнта п'єзоелектричної деформації сегнетової солі при 289 К, ■ – статичний коефіцієнт п'єзоелектричної деформації.

На рис. 3 і 4 зображені температурні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності вільного кристалу для різних частот зовнішнього електричного поля. Температурні залежності динамічного коефіцієнта п'єзоелектричної деформації та динамічної пружної податливості аналогічні до наведених залежностей проникності. При частотах, нижчих від частоти першого резонансного піку,



Рис. 3. Температурні залежності дійсної та уявної частин динамічної діелектричної проникності сегнетової солі в околі нижньої точки переходу при різних частотах.



Рис. 4. Температурні залежності дійсної та уявної частин динамічної діелектричної проникності сегнетової солі при різних частотах.

240

245

250 255 260

залежність динамічної проникності практично співпадає з температурною залежністю статичної проникності вільного кристалу. В околі резонансних частот в температурній кривій проникності виникають резонансні піки, кількість яких зростає зі збільшенням частоти, а амплітуди яких – зменшуються. При подальшому зростанні частоти, спостерігаються численні резонансні піки малої амплітуди, що накладаються на криву динамічної діелектричної проникності затиснутого кристалу. При ще більш високих частотах резонансні піки зникають взагалі.

Перейдемо тепер до розгляду поширення ультразвуку в сегнетовій солі.

На рис. 5 зображено температурну залежність коефіцієнта поглинання звуку для 90^0 Z-зрізу сегнетової солі при різних частотах. В околах точок Кюрі спостерігається різке зростання поглинання, що є проявом передбаченого Ландау і Халатніковим [16] аномального поглинання звуку при фазовому переході другого роду. Отримано якісне узгодження з експериментальними даними. Значно більші від теоретичних експериментальні значення коефіцієнта поглинання у сегнетофазі, очевидно, слід віднести до доменних ефектів.

Слід відзначити певну кількісну відмінність між теорією та експериментом і у параелектричній фазі. При цьому теоретичні значення завжди менші від експериментальних. Узгодження теорії з експериментом для швидкості попирення звуку і неузгодження для поглинання слід пояснювати наявністю додаткових механізмів розсіювання звуку, які у пропонованій моделі не враховано. Іншим фактором, який може призводити до неузгодження, є нелінійність процесу поглинання, яка могла мати місце при проведенні експерименту і повинна приводити до збільшення вимірюваного коефіцієнта поглинання.

З рис. 6 видно, що у низькочастотній області ($\omega \lesssim 10^6$ Hz), як і очікувалося, коефіцієнт поглинання змінюється пропорційно до квадрата частоти; швидкість зростання з частотою тим більша, чим ближча температура до точки Кюрі.

Цікавий ефект спостерігається при високих частотах. Дещо нижче області, де має місце високочастотна дисперсія діелектричної проникності, теорія передбачає різке зростання коефіцієнта поглинання звуку з частотою, після чого частотна крива поглинання виходить на насичення (рис. 6). Значення коефіцієнта поглинання при насиченні настільки великі, що фактично, це означає відсутність поширення звуку. Таким чином теорією передбачається наявність обрізаючої частоти пропускання звуку. У параелектричній фазі обрізаюча частота



²⁶⁵ T (K)

Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку для 90^0 Z-зрізу сегнетової солі в околах нижньої і верхньої точок переходу при $\nu = 5 \cdot 10^6$ Hz (суцільні лінії, • [12,13]) і $\nu = 10^7$ Hz, (штрихова лінія, • [14]). Лінії – розраховано за (4.4) при $\kappa_0 = 0.5$ сm⁻¹.

0 └─ 280

285

290

295

300

305 T(K)



Рис. 6. Частотна залежність коефіцієнта поглинання звуку для 90⁰ Z-зрізу сегнетової солі при різних температурах (К), зліва: 1 – 298, 2 – 299, 3 – 300, 4 – 305; справа – 289.



Рис. 7. Частотна залежність швидкості поширення і коефіцієнта поглинання звуку для 90^0 Z-зрізу сегнетової солі при різних температурах (K): 1 – 298, 2 – 300, 3 – 350.

(рис. 7) тим нижча, чим ближча температура до точки переходу.

На тих же самих частотах, де спостерігається НВЧ дисперсія діелектричної проникності, має місце різке зростання швидкості поширення звуку (рис. 7), після чого частотна крива $V(\nu)$ виходить на насичення. Значення швидкості звуку при насиченні не залежить від температури і дорівнює $V_0 = \sqrt{c_{44}^{E0}/\rho}$.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень, проект 02.07/00310.

Література

- Y.M.Poplavko, V.V.Meriakri, P.Pereverzeva, V.V.Alesheckin, V.I.Molchanov, Sov. Phys. Solid State 15, 1672 (1974).
- 2. H. Mueller // Phys. Rev., 1940, vol. 58, p.565-573.
- 3. Mitsui T. // Phys. Rev., 1958, vol. 111, No. 5, p. 1529-1567.
- 4. Glauber R.J. // J. Math. Phys., 1963, vol. 4, No. 2, p. 294-307.
- 5. Žekš B., Shukla G.G., Blinc R. // J.Phys. C, 1972, vol. 33, p. 67-68.
- Blinc R. and Žekš B., Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics. Elseviers, New York, 1974.
- R.R.Levitskii, I.R. Zachek. V.I. Varanitskii. Ukrainian Journal of Physics, 25 1766 (1980) (in Russian).
- R.R.Levitskii, Yu. T. Antonyak, I.R. Zachek. Ukrainian Journal of Physics, 26 1835 (1981) (in Russian).
- Levitskii R.R., Verkholyak T.M., Kutny I.V., Hil I.G. Investigation of ferroelectric order-disorder type compounds with asymmetric double-well potential. *Preprint condmat/0106351*.
- 10. Sandy F., Jones R.V. // Phys. Rev., 1968, vol. 168, No. 2, p. 481-493.
- Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. // Phys. Rev. B, 2003, vol. 67, 1741121.
- 12. О.А.Шустин, Т.С.Величкина, К.Н.Баранский, И.Я. Яковлев. // ЖЭТФ, 1961, т. с. 979-980.
- И.Я. Яковлев., Т.С.Величкина, К.Н.Баранский, // ЖЭТФ, 1957, т. 32, с. 935-936.
- 14. W.J. Price, Phys. Rev., 1949, vol. 75, p. 946-952.
- R. Kawashima, I. Tatsuzaki, // J. Phys. Soc. Japan, 1977, vol.42, p. 564-567.
- 16. Л.Д.Ландау, И.М. Халатников. // Докл. АН СССР, физика, 1954. т.96, с.469.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою http://www.icmp.lviv.ua/

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (http://www.icmp.lviv.ua/)

Алла Пилипівна Моїна Роман Романович Левицький Ігор Романович Зачек

П'єзоелектричний резонанс і затухання звуку в кристалах сегнетової солі

Роботу отримано 9 серпня 2004 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України © Усі права застережені