

УДК 534.222.2

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО ДАВЛЕНИЯ НА АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТГС

А. Е. Дворникова, О. Ю. Сердобольская

При комнатной температуре определены упругие модули третьего порядка кристалла ТГС методом измерения изменений скорости продольных и поперечных волн при одноосном сжатии. Измерена производная скорости звука по давлению вблизи фазового перехода и показано, что эффект в основном определяется смещением температуры перехода под давлением.

В связи с развитием нелинейной акустики твердого тела появилось большое количество работ, описывающих взаимодействие высокочастотных электрических и упругих полей в сегнетоэлектриках и родственных им материалах в области фазового перехода. Развитие этого направления имеет большое значение для теории фазовых переходов, так как эффекты второго порядка обычно более чувствительны к различного рода изменениям кристаллической структуры. В частности, поведение нелинейных модулей упругости для одноосных сегнетоэлектриков выходит за рамки теории Ландау для однородного распределения параметра порядка и требует для своего объяснения учета взаимодействия звука с флуктуациями параметра порядка и дефектной структурой кристалла.

Обычно модули упругости третьего порядка вблизи фазового перехода измеряются методом генерации второй гармоники в монохроматической акустической волне. При этом, если можно пренебречь затуханием и изменением скорости звука, амплитуда второй гармоники пропорциональна эффективному упругому модулю третьего порядка, определяемому для каждой акустической моды из нелинейного уравнения Грина—Кристоффеля [1]. Если частота звука не слишком велика и условие $\omega\tau \ll 1$ (τ — время релаксации параметра порядка) выполняется во всем температурном диапазоне, за исключением малой окрестности фазового перехода, по температурной зависимости амплитуды второй гармоники акустической волны определяется температурный ход статических адиабатических модулей упругости третьего порядка $c_{ijklmn}^S = (\partial c_{ijkl}^S / \partial u_{mn})_S$ (c_{ijkl}^S — адиабатические упругие модули второго порядка).

Однако на практике даже для частот мегагерцевого диапазона затухание в области фазового перехода на длине образца велико и из-за наличия экспоненциально нарастающих сомножителей точность определения упругих модулей третьего порядка вблизи перехода становится малой. Большая ошибка возникает также при расчете абсолютной величины упругих модулей третьего порядка, так как для этого требуется знать величину колебательного смещения основной и удвоенной частоты в волне.

Метод определения нелинейных упругих модулей по зависимости скорости звука от давления лишен перечисленных недостатков, поскольку требует измерения только фазовых характеристик волны и дает возможность вычислить абсолютные значения модулей упругости третьего порядка, не прибегая к амплитудным измерениям. В настоящее время точ-

ность измерения относительного изменения скорости звука достигает 10^{-8} [2] в режиме бегущей волны, поэтому этот метод также представляет интерес для исследования нелинейных упругих свойств кристаллов при фазовых переходах.

По зависимости скорости звука от давления определяются смешанные упругие модули третьего порядка $c_{ijklmn}^{TS} = (\partial c_{ijkl}^S / \partial u_{mn})_T$. Адиабатические и смешанные модули связаны между собой соотношением

$$c_{ijklmn}^{TS} = c_{ijklmn}^S + \frac{T^2}{C_u^2} (f'_{ij} f'_{kl} f'_{mn} + f_{ij} f'_{kl} f'_{mn}) + \frac{T}{C_u} f_{mn} c'_{ijkl} - \left(\frac{T}{C_u}\right)^3 f_{ij} f'_{kl} f'_{mn} \frac{C_u^T}{T}, \quad (1)$$

C_u — теплоемкость, f_{ik} — температурный коэффициент давления, c_{ijkl} — упругие модули второго порядка, а штрих означает производную этих величин по температуре. При обычных условиях адиабатические и смешанные модули отличаются друг от друга на 10–20 %, однако вблизи перехода это отличие может быть существенным из-за аномального поведения всех термодинамических величин, что также представляет интерес для экспериментальной проверки.

В настоящей работе нами измерены производные скорости звука по давлению при одноосном сжатии для кристалла ТГС при комнатной температуре, что позволило определить почти все упругие модули третьего порядка. Для продольной волны вдоль оси Z измерялась температурная зависимость производной скорости звука по давлению вблизи фазового перехода (49.5 °C).

Кристалл ТГС при комнатной температуре принадлежит к моноклинному классу 2 и имеет 13 независимых упругих модуля второго порядка и 34 третьего, поэтому определение полной матрицы нелинейных упругих констант требует множества независимых измерений. Для каждой акустической моды изменение эффективного упругого модуля второго порядка при одноосном давлении можно определить через смешанные модули упругости третьего порядка следующим образом:

$$\frac{\partial c_0}{\partial p} = -[(M_i N_i)^2 + 2c_{0q\beta\gamma}^T U_q U_v M_\beta M_\gamma + s_{i\sigma\beta\gamma}^T c_{iljq\tau v}^{TS} N_i N_j U_q U_l M_\beta M_\gamma]. \quad (2)$$

Здесь $c_0 = \rho v^2$ — собственное значение уравнения Грина—Кристоффеля для данной акустической моды; v — скорость звука для этой моды; s_{ijkl}^T — изотермические коэффициенты гибкости; N , U , M — единичные векторы волновой нормали, акустической поляризации и внешнего давления [3].

Смешанные упругие модули третьего порядка в ТГС ($\cdot 10^{-10}$ н/м²)

c_{ijk}	ТГС		c_{ijk}	ТГС	
	«орторомбический»	моноклинный		«орторомбический»	моноклинный
c_{111}	-47 ± 2	-52 ± 7	c_{225}	0	13 ± 6
c_{112}	-12 ± 1	-17 ± 2	c_{233}	-8 ± 1	-4 ± 5
c_{113}	-17 ± 1	-38 ± 17	c_{235}	0	0 ± 2
c_{114}	0	≈ 0	c_{244}	2 ± 0.2	1 ± 3
c_{115}	0	32 ± 20	c_{246}	0	≈ 0
c_{122}	0	-26 ± 4	c_{255}	-2 ± 1	-7 ± 6
c_{123}	-30 ± 1	-34 ± 12	c_{266}	-1.6 ± 0.2	-2 ± 2
c_{125}	0	16 ± 12	c_{333}	-17 ± 1	-30 ± 12
c_{126}	Не измер.	Не измер.	c_{335}	0	-15 ± 13
c_{133}	-7 ± 1	-4 ± 3	c_{344}	0.6 ± 0.1	10 ± 8
c_{135}	0	5 ± 7	c_{346}	0	≈ 0
c_{144}	3.0 ± 0.2	8 ± 10	c_{355}	-3 ± 1	-17 ± 20
c_{146}	0	≈ 0	c_{366}	-1.5 ± 0.1	-3 ± 4
c_{155}	-3 ± 1	-16 ± 15	c_{445}	0	12 ± 8
c_{166}	-0.3 ± 0.5	-1 ± 2	c_{456}	Не измер.	Не измер.
c_{222}	-51 ± 1	-52 ± 1	c_{555}	0	-20 ± 18
c_{223}	-25 ± 1	-36 ± 6	c_{566}	0	1 ± 6

Нами измерялись производные по давлению скорости квазипродольных и квазипоперечных волн, распространяющихся вдоль основных кристаллофизических направлений X , Y , Z . Одноосное давление прикладывалось также вдоль главных осей в направлении, нормальном к волновому вектору. Измерения проводились с помощью импульсной методики с фиксированной фазой сигнала на частоте 30 МГц. Точность измерения времени задержки составляла 0.5 нс, что давало относительную ошибку в измерении скорости звука $\sim 10^{-5}$. Хрупкость кристалла не позволяла прикладывать давление больше 10^8 Н/см², вместе с тем малое количество дислокаций приводило к тому, что зависимости $v(p)$ не содержали нелинейного участка при малых давлениях. Тангенс наклона прямой $v(p)$ и среднеквадратичное отклонение определялись на ЭВМ методом наименьших квадратов.

Используя выражение (2), мы получили 18 независимых уравнений для определения c_{ijklmn}^{TS} при условии, что линейные упругие модули известны; значения последних были взяты из работы [4]. Там же приводятся

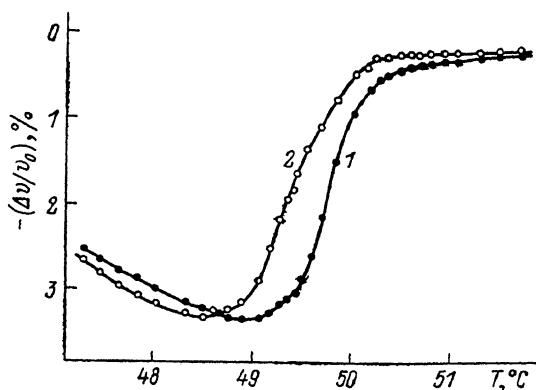


Рис. 1. Скорость продольной волны вдоль Z в ТГС (10 % L -аланина) при $p=0$ (1) и $1.2 \cdot 10^7$ Н/м² (2).

измеренные авторами значения производных упругих модулей второго порядка по гидростатическому давлению, которые можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial c_{ijkl}^S}{\partial p}\right)_T = -\delta_{iv}^S \delta_{mn}^T c_{ijklmn}^{TS}, \quad (3)$$

что дает еще 13 независимых уравнений для определения c_{ijklmn}^{TS} .

В кристалле ТГС недиагональные «моноклинные» модули упругости второго порядка c_{35} , c_{25} , c_{15} , c_{46} малы по сравнению с остальными, чем объясняется значительный разброс их величин у разных авторов; поэтому в системе (2), (3) разброс имеют не только свободные члены, но и матрица коэффициентов при неизвестных. При решении это приведет к тому, что некоторые упругие модули третьего порядка определяются только по порядку величины. Поскольку наибольший физический интерес представляют диагональные упругие модули третьего порядка, кристалл в первом приближении считался орторомбическим. «Моноклинные» упругие модули второго и третьего порядков приравнивались нулю. При этом из (2), (3) получилась переопределенная система из 27 уравнений с 19 неизвестными, которая решалась на ЭВМ с помощью стандартной методики с использованием генератора случайных чисел. Затем в систему последовательно вводились ранее отброшенные модули c_{35} , c_{25} , c_{15} и их производные (c_{46} для ТГС можно принять равным нулю).

Как видно из таблицы, средняя ошибка увеличивалась, однако значения диагональных модулей изменялись слабо. Следует отметить, что из-за большой величины c_{35} «моноклинный» модуль c_{333}^{TS} наиболее сильно отличается от «орторомбического», поскольку волны вдоль оси Z даже

в первом приближении нельзя считать чистыми (кроме волны с поляризацией вдоль оси Y). Результаты зависимости скорости звука от давления позволили определить 28 смешанных модулей третьего порядка, однако для некоторых «моноклинных» модулей ошибка превышает 100 %.

Для продольной волны вдоль оси Z исследовалось изменение скорости звука с давлением в области фазового перехода. На рис. 1 представлены зависимости $(\Delta v/v_0)(T)$ (v_0 — скорость звука при $T=55^\circ\text{C}$) при $p=0$ и $p=1.2 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$. При интерпретации данных эксперимента необходимо учитывать, что давление не только меняет скорость звука из-за нелинейной упругости кристалла, но и сдвигает точку перехода. Из выражения для термодинамического потенциала для перехода второго рода в одноосном сегнетоэлектрике ТГС

$$\Phi = \Phi_0 + A_0(T - T_c)P_2^2 + BP_2^4 + Q_{2i}\sigma_i P^2 \quad (4)$$

(P_2 — поляризация, Q_{2i} — электрострикционная постоянная) легко видеть, что при приложении одноосного давления $\sigma_i^0 = -p_i$ фазовый переход

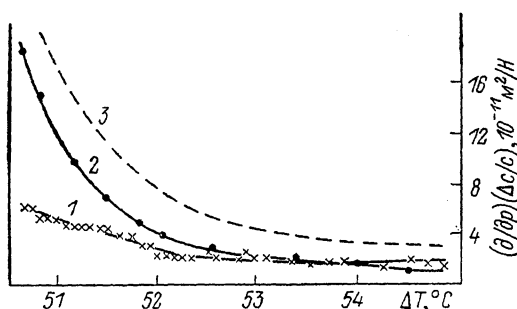


Рис. 2. Температурные зависимости при $T > T_c$ величин $\Delta c/c_p$ ($p=1.2 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$) (1), $\frac{\partial c}{\partial T} \Big|_{p=0} \frac{\partial T_c}{\partial p_x}$ (2) и эффективного упругого модуля третьего порядка (3) для продольной волны вдоль Z .

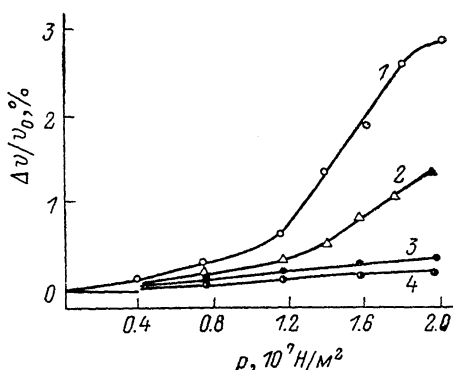


Рис. 3. Зависимость скорости звука от давления для продольной волны вдоль Z . $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 49.2, 2 — 49.1, 3 — 49.0, 4 — 48.8.

происходит в точке $T_c^p = T_c - 2Q_{2i}p/A_0$. В [5] показано, что производные температуры перехода по давлению в ТГС имеют следующие величины (К/Кбар): $\partial T_c/\partial p_x = -6.7$, $\partial T_c/\partial p_y = 29.1$, $\partial T_c/\partial p_z = 19$. Однородное давление должно приводить к смещению перехода без размытия аномалий физических свойств, однако на практике из-за неоднородности давления аномалии несколько размываются. Без учета этого размытия измеряемое значение производной $\partial c/\partial p$ можно записать в виде

$$\frac{\partial c}{\partial p} = \frac{\partial c}{\partial p} \Big|_{T_c=\text{const}} + \frac{\partial c}{\partial T} \frac{\partial T_c}{\partial p}, \quad (5)$$

поскольку, хотя давление прикладывается изотермически, вся температурная зависимость $c(T)$ сдвигается на величину $\Delta T_c = T_c^p - T_c$.

Как показывают оценки для чистого ТГС, второй член в (5) в области скачка скорости звука стремится к бесконечности, а на практике превосходит первый в сотни раз. В сегнетофазе оба члена имеют одинаковый порядок, и только со стороны парафазы, где скорость звука слабо меняется с температурой, влиянием второго члена можно пренебречь. Для кристаллов с размытым фазовым переходом, например, за счет дефектов, оба члена имеют один и тот же порядок в широком интервале температур вблизи фазового перехода.

На рис. 2 представлены температурные зависимости производной эффективного упругого модуля для исследуемой волны по температуре при $T > T_c$ без давления и измеренные значения $\Delta c/c_p$ в исследуемом

образце. Поскольку $\partial T_c / \partial p_x < 0$, сумма зависимостей описывает поведение производной эффективного упругого модуля по давлению, которое может быть приближенно записано в виде

$$(\partial/\partial p)(\Delta c/c) \approx 2s_{23}c_{33} + s_{12}c_{133} + s_{22}c_{233} + s_{23}c_{333}.$$

Таким образом, измеряя в каждой точке производную скорости звука по температуре и давлению, можно вычислить температурную зависимость упругих модулей третьего порядка. При этом надо иметь в виду, что при конечной величине прикладываемого давления вблизи перехода зависимость $v(p)$ становится существенно нелинейной (рис. 3). Поэтому чем ближе к переходу, тем меньше должно быть прикладываемое давление. Для того чтобы провести более точные измерения, давление должно смещать точку перехода не более чем на 10^{-2} К, тогда как в настоящем эксперименте она смещалась на 0.6 К. Такие эксперименты требуют увеличения точности измерения скорости и давления на 1—2 порядка.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Лямов В. Е. Поляризационные эффекты и анизотропия взаимодействия акустических волн в кристаллах. М., 1983. 220 с.
- [2] Коробов А. И., Бражкин Ю. А., Буга С. Г. // ПТЭ. 1982. № 6. С. 158—160.
- [3] Brügger K. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. N 3. P. 759—773.
- [4] Dunk A., Saunders G. A. // J. Mater. Science. 1984. V. 19. N 1. P. 125—134.
- [5] Imai K. // J. Phys. Soc. 1974. V. 36. N 4. P. 1069—1075.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
4 августа 1988 г.
В окончательной редакции
27 декабря 1988 г.