ВЛИЯНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ЭФФЕКТЫ АКУСТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ СЛОЖНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

© *А.А.Бережной, В.Н.Корунный*

Государственный оптический институт им. С.И.Вавилова
Российской академии наук,
199034 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 29 декабря 1994 г.
В окончательной редакции 18 октября 1995 г.)

Рассмотрены особенности акустоэлектрического взаимодействия в сегнетоэлектрической керамике. Получена матрица средних значений упругих коэффициентов. Приведены результаты исследования влияния индуцированной внешним электрическим полем упругой анизотропии на скорость и поляризацию акустических волн.

В настоящей статье рассматриваются результаты исследований акустоэлектрических эффектов, наблюдающихся в сегнетоэлектрических поликристаллах при структурном упорядочении под действием электрического поля. Исследования ограничивались рассмотрением указанных эффектов в сегнетоэлектриках сложного состава со структурой типа перовскита [1].

Будем рассматривать однородные поликристаллы сегнетоэлектриков с тетрагональным искажением их кристаллической решетки. Выбор такого искажения не влияет на выбор физической модели, а только конкретизирует задачу. При таком искажении, как известно, направление спонтанной поляризации в каждом зерне $P_{s,i}$ совпадает с осью симметрии четвертого порядка [2]. При наложении внешнего поля вследствие упорядочения равновероятная ориентация спонтанной поляризации в зернах нарушается, и ось четвертого порядка каждого кристаллита будет уже иметь некую преимущественную ориентацию по отношению к направлению приложенного поля **E**.

Свяжем систему координат каждого кристаллита с системой координат, жестко связанной с образцом керамики углами Эйлера θ, ψ и φ [3], таким образом, чтобы угол θ с направлением поля характеризовал разброс ориентаций $P_{s,i}$ в зернах относительно направления поля, в то время как по углам ψ и φ какое-либо упорядочение отсутствует. Будем считать, что распределение $P_{s,i}$ по углам является равновероятным не только в отсутствие внешнего поля, но и когда это поле не равно нулю. Отличие состоит только в том, что при $E = 0$ угол θ изменяется от нуля до 180°, а при $E \neq 0$ изменение угла θ ограничено некоторым предельным углом $\theta_m < 180°$. Такая равновероятность распределения ориентаций $P_{s,i}$ в некотором интервале углов при наличии внешнего поля уже использовалась ранее при расчете суммарной спонтанной поляризации сегнетоэлектрической керамики [4].

При нашем подходе для того, чтобы описать изменения упругих свойств сегнетокерамики под действием внешнего электрического поля, определяющего процесс упорядочения спонтанной поляризации в зернах, необходимо найти зависимости $C^i_{ij}\ (\theta_m)$ средних значений упругих коэффициентов C'_{ij} с учетом зависимости θ_m от величины внешнего поля.

Усреднение упругих коэффициентов будем проводить по методу Фойгта [5]. Сущность этого метода состоит в следующем: компоненты тензора отдельных зерен представляются в фиксированной системе координат, связанной с образцом сегнетокерамики, затем проводится их суммирование по всем отдельным кристаллитам и результат суммирования делится на «удельный вес» этих компонент. В соответствии со сделанными предположениями «удельный вес» компонент упругих тензоров в пределах допустимых углов θ остается неизменным при фиксированном значении поля. Поэтому среднее значение компонент упругих тензоров можно представить в виде следующего интегрального выражения:

$$C'_{ijkl} = \frac{1}{4\pi(1-\cos\theta_m)} \int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{\theta_m} C_{ijkl}(\psi,\varphi,\theta)\sin\theta d\psi d\varphi d\theta,$$

где $C_{ijkl}(\psi,\varphi,\theta)$ —значения упругих коэффициентов разориентированных зерен в единой фиксированной системе координат. Найдя значения этих коэффициентов в зависимости от угла и проведя интегрирование, получим следующую матрицу упругих коэффициентов:

$$\begin{vmatrix} \bar{C}_{11}+\frac{3}{8}\Delta & \bar{C}_{12}+\frac{1}{8}\Delta & \bar{C}_{12}-\frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ \bar{C}_{12}+\frac{1}{8}\Delta & \bar{C}_{11}+\frac{3}{8}\Delta & \bar{C}_{12}-\frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ \bar{C}_{12}-\frac{1}{2}\Delta & \bar{C}_{12}-\frac{1}{2}\Delta & \bar{C}_{11}+\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{C}_{44}-\frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{C}_{44}-\frac{1}{2}\Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{C}_{44}+\frac{1}{8}\Delta \end{vmatrix}, \quad (1)$$

где $\bar{C}_{ij}$ — упругие коэффициенты при отсутствии упорядочения зерен в керамике, которые равны

$$\bar{C}_{11} = C_{11} - \frac{2}{5}(C_{11} - C_{12} - 2C_{44}),$$

$$\bar{C}_{12} = C_{12} + \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} - 2C_{44}), \bar{C}_{44} = C_{44} + \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} - 2C_{44}),$$

$$\Delta = \frac{1}{20}(C_{11} - C_{12} - 2C_{44})\cos\theta_m(1+\cos\theta_m)(-3+7\cos^2\theta_m).$$

Вывод полученных простых формул достаточно сложен и весьма громоздок, поэтому подробности выполненных расчетов не приводятся. В рамках рассматриваемой работы не представляется также возможным подробно рассмотреть особенности полевой зависимости величины угла θ_m. Поэтому в качестве функции, определяющей эту зависимость, выберем функцию Ланжевена [6]

$$\theta_m = \pi[1 - L(x)], \tag{2}$$

где $L(x) = \mathrm{cth}(x) - 1/x$, $x = \frac{<P_s>E}{kT} = \gamma E$, $< P_s >$ — эффективное значение спонтанной поляризации, характеризующее величину взаимодействия внешнего поля со спонтанной поляризацией $P_{s,i}$ зерна. Вычислить значение $< P_s >$ невозможно без введения ряда дополнительных параметров, имеющих статистически вероятностный характер. Поэтому в формуле (2) введен обобщающий параметр γ, который для фиксированной температуры можно определить эмпирически и тем самым учесть в полевой зависимости упругих коэффициентов эффект насыщения, присущий ориентационным процессам.

Обратим внимание на решающую роль относительной величины указанных выше коэффициентов в проявлении упругой анизотропии, созданной внешним полем. При выполнении условия Коши $\rho = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} = 1$, где ρ — фактор анизотропии упругих коэффициентов зерна керамики, полевая зависимость упругих коэффициентов отсутствует. Однако, хотя в керамике средние значения электрических полей и средних упругих деформаций равны нулю, их локальная величина может достигать весьма больших значений. Естественно, что в таких условиях из-за нелинейных эффектов маловероятно, чтобы указанное условие Коши выполнялось для отдельно взятого зерна. Поэтому, поскольку мы ставим в настоящей работе задачу выяснить принципиальные возможности изменения упругой анизотропии за счет процессов структурного упорядочения и ее влияние на условия распространения акустических волн, в дальнейшем будем считать, что значение фактора анизотропии ρ изменяется от 0.5 до 2.5, что соответствует следующим условиям: $C_{11} - C_{12} = 4C_{44}$ и $C_{11} - C_{12} = 0.8C_{44}$.

Изменение упругих свойств сегнетокерамики при ее структурном упорядочении можно рассматривать как нелинейные акустические эффекты. Эти акустические эффекты описываются линейными волновыми уравнениями с упругими коэффициентами, зависящими как от величины внешнего поля, так и от его направления. Будем считать, что волновой вектор акустической волны фиксирован, а направление электрического поля и, следовательно, установка координатной системы матрицы (1) составляют угол α с направлением этого вектора. Найдем значения скоростей акустических волн для различных поляризаций в зависимости от степени упорядочения и направления внешнего поля. Для этого воспользуемся волновым уравнением, характеризующим распространение акустических волн в анизотропной среде, записанным в системе координат, связанной с системой координат матрицы (1) таким образом, что волновой вектор акустической волны совпадает с осью z' этой координатной системы. Для данного случая уравнение Грина-Кристоффеля без учета пьезоэффекта можно записать в виде [7]

$$(C''_{g3i3} - gv^2\delta_{gi})U_i = 0,$$

где g — плотность сегнетокерамики, v — фазовая скорость акустических волн, δ_{ij} — символ Кронекера, U_i — i-тая компонента вектора смещения акустической волны.

В данном уравнении компоненты тензора упругих коэффициентов C''_{g3i3} представлены в системе координат, связанной с акустической волной, и совпадают с компонентами тензора Кристоффеля, т.е. $C_{g3i3} = \Gamma'_{gi}$. Такое совпадение стало возможным только из-за того, что тензор упругих коэффициентов жестко связан координатной системой с параметрами акустической волны и меняется с изменением направления ее волнового вектора.

Воспользовавшись правилом преобразования тензоров четвертого порядка и опуская промежуточные вычисления, получим следующие формулы для расчета скоростей акустических волн (двух поперечных $v_{\perp,1}$ и $v_{\perp,2}$, одной продольной $v_{\|}$):

$$gv^2_{\perp,1} = \Gamma'_{11} = C'_{44} + (C'_{66} - C'_{44})\sin^2\alpha,$$

$$gv^2_{\perp,2} = \Gamma'_{22} = C'_{44} + \frac{1}{4}(C'_{11} + C'_{33} - 2C'_{13} - 4C'_{44})\sin^2 2\alpha, \tag{3}$$

$$gv^2_{\|} = \Gamma'_{33} = C'_{33} + (C'_{11} - C'_{33})\sin^2\alpha - \frac{1}{4}(C'_{11} - C'_{33} - 2C'_{13} - 4C'_{44})\sin^2 2\alpha.$$

Поляризацию поперечных акустических волн, т.е. угол ξ, задающий направление вектора механических колебаний $\bar{U}$ в плоскости фронта акустической волны, можно найти используя известную формулу [8]

$$\xi = \frac{1}{2}\operatorname{arctg}\frac{2\Gamma'_{12}}{\Gamma'_{11} - \Gamma'_{22}}. \tag{4}$$

Подставив значения коэффициентов C'_{ij} в формулы (3) и учитывая, что при отсутствии упорядочения для средних величин упругих коэффициентов $\bar{C}_{ij}$ всегда выполняется условие Коши, т.е. $\bar{C}_{11} - \bar{C}_{12} - 2\bar{C}_{44} = 0$, получим

$$gv^2_{\perp,1} = C_{44}\left\{1 + \frac{2}{5}\left(\frac{1}{\rho} - 1\right)\left[1 - \frac{\Delta'}{8}\left(1 - \frac{5}{4}\sin^2\alpha\right)\right]\right\},$$

$$gv^2_{\perp,2} = C_{44}\left\{1 + \frac{2}{5}\left(\frac{1}{\rho} - 1\right)\left[1 - \frac{\Delta'}{8}\left(1 - \frac{35}{16}\sin^2 2\alpha\right)\right]\right\}, \tag{5}$$

$$gv^2_{\|} = C_{11}\left\{1 - \frac{2}{5}(1 - \rho')(1 - \rho)\left[1 - \frac{\Delta'}{8}\left(1 - \frac{5}{8}\sin^2\alpha - \frac{35}{32}\sin^2 2\alpha\right)\right]\right\},$$

где $\rho' = \frac{C_{12}}{C_{11}}$, параметр Δ' введен вместо Δ только для компактности формул. Для него справедливо соотношение

$$\Delta = \frac{1}{20}(C_{11} - C_{12} - 2C_{44})\Delta'.$$

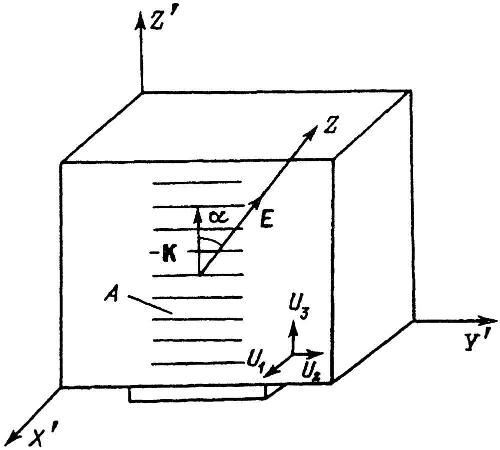

Рис. 1. Относительная ориентация векторов поляризации акустических волн $\mathbf{U}_i$ и их волнового вектора относительно вектора электрического поля $\mathbf{E}$ и граней образца керамики.

А — акустическая волна.

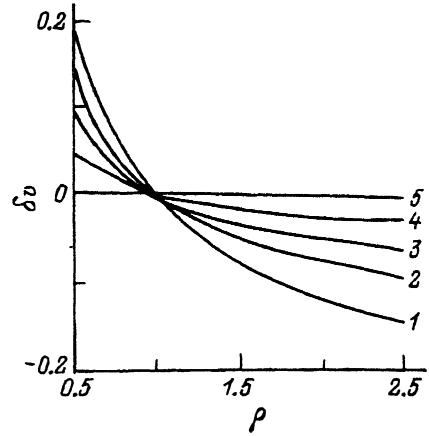

Рис. 2. Зависимость изменения скоростей акустических волн δv от величины ρ при $\alpha = 0^\circ$ и различных значениях электрического поля.

Δ': *1* — −1, *2* — 2, *3* — 4, *4* — 6, *5* — 8. $\delta v = 1 - \sqrt{C_{44}/g}/v_\perp$.

Наиболее хорошо изученными поликристаллами со структурой сложных перовскитов являются составы $Ba_xSr_{1-x}TiO_6$ и $Pb_{1-x}La_x(Zr_{65}Ti_{35})_{1-x/4}O_3$. Однако даже для этих материалов отсутствуют экспериментальные данные, которые позволили бы рассчитать значения ρ' и ρ монокристаллических зерен.

Для монокристаллических зерен сложных перовскитов можно с хорошей достоверностью считать, что $\rho' < 1$, а $\rho > 0$. Формулы (5) содержат всего два независимых параметра ρ и α, изменение численных значений которых позволяет выяснить основные особенности акустоэлектрического взаимодействия, связанные со структурным сегнетоэлектрическим упорядочением.

Прежде всего рассмотрим особенности поляризации поперечных акустических волн. Относительная ориентация векторов поляризации акустических волн $\bar{U}$ и их волнового вектора $\bar{k}$ относительно вектора электрического поля и граней образца керамики представлена на рис. 1. Из формулы (4) с учетом значений Γ'_{ij} следует, что поперечные акустические волны при $\alpha = 0$ являются вырожденными, т.е. векторы механических колебаний в поперечных волнах являются неразличимыми. Однако как только под действием электрического поля появляется упругая анизотропия, происходит снятие этого вырождения (знаменатель в формуле(4) в этом случае уже отличен от нуля). В соответствии с формулами (4) и (5) и геометрией рассматриваемой задачи (рис. 1) в этом случае вектор механических колебаний в одной из собственных поперечных акустических волн всегда будет нормален плоскости пластины, а в другой будет лежать в ее плоскости. Изменения поляризации при изменении угла α не происходит, т.е. поляризация акустических волн не зависит от величины и направления внешнего электрического поля. Однако скорость этих волн зависит как от направления, так и от величины поля. Поэтому если с помощью внешнего источника

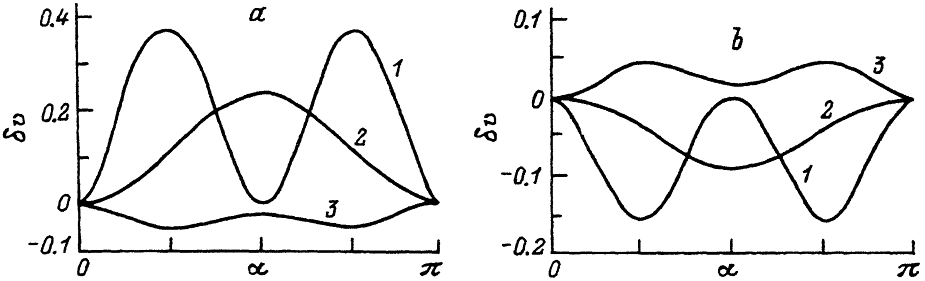

Рис. 3. Зависимость изменения скорости акустических волн от угла взаимной ориентации их волнового вектора и вектора электрического поля при $\rho = 0.5$ (a) и 1.5 (b).
$\rho' = 0.7$. *1* — $v_{\perp,2}$, *2* — $v_{\perp,1}$, *3* — $v_{\parallel}$.

в образце керамики возбудить поперечную акустическую волну с частотой ω и вектором смещения $\bar{U}$, соориентированным под углом 45° к направлению векторов поляризации собственных волн, то эта внешняя волна из плоскополяризованной в образце керамики превратится в эллиптически поляризованную. При этом поскольку скорость поперечных волн зависит от величины поля, то и состояние поляризации результирующей волны также будет зависеть от величины приложенного поля. В этом случае реализуется эффект поляризационно-фазовой модуляции акустических волн внешним электрическим полем. Например, на выходе из образца керамики длиной l поперечные волны будут иметь разность фаз, равную

$$\delta\Phi = \omega l \left(\frac{1}{v_{\perp,2}} - \frac{1}{v_{\perp,1}}\right) \approx \frac{\omega l}{32}\Delta' \left(\frac{1}{\rho} - 1\right) \left(\sin^2\alpha - \frac{7}{4}\sin^2 2\alpha\right) \sqrt{\frac{g}{C_{44}}}.$$

Как видно из этой формулы, эффективность управления разностью фаз с помощью внешнего электрического поля зависит от величины фактора анизотропии ρ.

Решающая роль фактора анизотропии при акустооптическом взаимодействии наглядно иллюстрируется данными рис. 2. На этом рисунке представлены зависимости величины приращения скоростей акустических волн δv от величины ρ при различных значениях электрического поля и $\alpha = 0°$, т.е. при развичных значениях параметра Δ'. Выбирались значения электрических полей, которые обеспечивали изменение параметра Δ' от его минимального ($\Delta' = -1$) до его максимального значения ($\Delta' = 8$). Интервал изменения фактора анизотропии ρ из-за отсутствия экспериментальных данных для рассматриваемых соединений был выбран в пределах от 0.5 до 2.5, что соответствует разбросу этого фактора в кубических кристаллах [9]. Как видно из рис. 2, знак приращения скорости поперечных и продольных волн разный. При $\rho > 1$ приращение скорости поперечных волн отрицательно, а продольных — положительно, и наоборот при $\rho < 1$.

На рис. 3 представлены зависимости приращения скорости акустических волн от угла взаимной ориентации их волнового вектора и электрического поля насыщения при $\rho_1 = 0.5$ (рис. 3, a) и $\rho_2 = 1.5$ (рис. 3, b). Преполагается, что в обоих случаях $\rho' < 1$. Как видно из рисунков, приращения скорости как поперечных, так и продольных волн обладают существенной анизотропией. Однако характер анизотропии для этих волн различен. Для поперечных волн пределы максимального изменения скорости наблюдаются при $\alpha = 0°$, а для продольных волн эти максимальные пределы соответствуют $\alpha = 45°$. Следует подчеркнуть, что хотя величина и знак анизотропии в основном определяются величиной ρ, но характер угловой анизотропии от величины этого фактора не зависит.

Экспериментальные исследования выявленных особенностей акустоэлектрического взаимодействия были выполнены нами в прозрачной сегнетокерамике состава $Pb_{0.62}La_{0.08}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.98}O_3$ оптическими методами [10]. Был обнаружен эффект увеличения скорости собственных продольных акустических волн, возбуждаемых в образце керамики на резонансной частоте.

Таким образом, выполненные исследования позволили установить ряд важных закономерностей проявления акустоэлектрического взаимодействия при структурном упорядочении, наблюдающемся в сегнетокерамике под действием электрического поля. Естественно, что учет размеров зерен и влияние их границ на анизотропию сегнетоупругого взаимодействия скажутся на полученных результатах. Однако, несмотря на несовершенство принятой физической модели, установлен ряд принципиальных положений, среди которых обращает на себя внимание решающая роль влияния анизотропии упругих коэффициентов монокристаллических зерен на управляемую электрическим полем величину скорости акустических волн и их поляризацию. Важным предсталяется также и то, что простота предложенной модели акустоэлектрического взаимодействия в сегнетокерамике позволяет исследовать влияние пространственно неоднородного упорядочения на эффекты дифракции акустических волн. Эффекты дифракции могут возникнуть в образцах сегнетокерамики при освещении их фотоактивным светом, пространственный период которого сравним с длиной волны акустических волн.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-02-03689-а).

Список литературы

[1] Бережной А.А. Опт. и спектр. **78**, *6*, 947 (1995).
[2] Шубников А.В., Желудев И.С., Константинова В.П., Сильвестрова И.М. Исследование пьезоэлектрических структур. М. (1955).
[3] Бережной А.А. Опт. и спектр. **52**, *2*, 307 (1982).
[4] Ржанов А.В. ЖЭТФ **19**, *4*, 335 (1949).
[5] Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М. (1977). 362 с.
[6] Сканави Г.И. Физика диэлектриков. М.-Л. (1949). 500 с.
[7] Вустер У. Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов. М. (1977). 382 с.
[8] Дьелосан Э., Руайе Д. Упругие волны в твердых телах. М. (1982). 424 с.
[9] Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П. Акустические кристаллы. М. (1982). 661 с.
[10] Бережной А.А., ПоповЮ.В., ШерстневаТ.Н. ЖТФ **47**, *9*, 1996 (1977).