УДК 537.612

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН С ИОННОЙ (ПРОТОННОЙ) ПОДСИСТЕМОЙ В КРИСТАЛЛАХ $CsDSO_4$ и $CsHSO_4$

Б. В. Щепетильников, А. И. Баранов, Л. А. Шувалов, В. А. Долбинина

Исследованы температурные зависимости (300—470 K) скорости v и коэффициента затухания α упругих волн частотой 20—30 МГц, распространяющихся в $CsDSO_4$ и $CsHSO_4$. Обнаружены аномально большие изменения v и α при переходе кристаллов в суперионное состояние. Оказалось, что при этих переходах кристаллы $CsDSO_4$ и $CsHSO_4$ значительно «размягчаются». Поглощение звука в низкопроводящих сегнетоэластических фазах этих кристаллов невелико. За аномально высокое акустическое поглощение в параэластической, суперионной фазе $CsDSO_4$ и $CsHSO_4$ ответствен механизм Снука. Некоторое увеличение поглощения звука в результате фазового перехода III $\xrightarrow{333\ K}$ II происходит из-за микрорастрескивания образца (и его полидоменизации) и описывается механизмом Зинера.

Интенсивное исследование кристаллов $CsDSO_4$ и $CsHSO_4$ (далее CDS и CHS) обусловлено наличием в них суперионной проводимости в параэластической фазе (фазе I) [1-5]. Сегнетоэластический фазовый переход II $\to$ I в CDS и CHS ($P2_1/C \to I4_1/amd$) 1-го рода [6, 7]. Он происходит соответственно при температурах 412 и 414 K [4, 5]. Этот переход сопровождается разупорядочением ионной (протонной) подсистемы и скачкообразным возрастанием (на $\sim$4 порядка) проводимости кристаллов [4, 5]. У кристалла CHS, кроме того, имеется еще один фазовый переход 1-го рода: III $\to$ II $\left(P2_1/C \xrightarrow{333\ K} P2_1/C\right)$ [4-7].

Акустические исследования кристалла CHS ранее не проводились, за исключением работы [8]. Некоторые данные по поведению продольной звуковой волны частотой 6—12 МГц, распространяющейся в CDS вдоль оси 2-го порядка (оси Y) фазы II, были представлены в [9]. В этой работе обнаружено значительное «размягчение» кристалла при фазовом переходе II $\to$ I.

Поэтому, с одной стороны, представляло интерес детально исследовать поведение как продольных, так и поперечных упругих волн в кристаллах CDS и CHS. С другой стороны, можно было ожидать, что в параэластической суперионной фазе CDS и CHS должно проявиться взаимодействие звуковой волны с динамически разупорядоченной ионной (протонной) подсистемой, в то время как в сегнетоэластической фазе, в которой протоны полностью упорядочены, это взаимодействие должно отсутствовать. Таким образом, представлялась возможность для изучения механизма взаимодействия акустических фононов с ионной (протонной) подсистемой в этих кристаллах.

В настоящей работе исследованы температурные зависимости (300—470 K) скорости v и коэффициента затухания α упругих волн частотой 20—30 МГц, распространяющихся в монокристаллах CDS и CHS. Предлагается механизм взаимодействия акустических волн с протонной подсистемой в этих кристаллах, позволяющий описать наблюдаемые явления.

1. Образцы и методики экспериментов

В работе исследовались монокристаллы CDS и CHS, выращенные методом испарения из водного раствора [1, 2]. Характерные размеры образцов, используемых для измерений: $4\times4\times1.0$ мм. Точность ориентации граней образцов по отношению к кристаллофизическим осям кристалла $\sim1°$. Грани образцов подвергались оптической полировке. Отклонение от плоскопараллельности противоположных граней не превышало 30″.

Скорость звука v и коэффициент затухания α измерялись в диапазоне частот $f=20\div30$ МГц при температурах 300—470 К на специально созданной акустической установке, работающей по двухбуферной схеме (на прохождение) и позволяющей измерять большие значения α $(2\cdot10^2\div10^4$ Нп/м). Скорость v измерялась с помощью интерференции прошедшего и опорного импульсов. Погрешность измерения абсолютного значения v составляла ~2 %, а относительного изменения v ~0.05 %. Коэффициент затухания α рассчитывался либо исходя из отношения амплитуд прямого и отраженного сигналов (α $\sim2\cdot10^2\div3.0\cdot10^3$ Нп/м), либо по относительному изменению амплитуды прошедшего сигнала (α $\sim2.0\cdot10^3\div10^4$ Нп/м). В последнем случае точность измерения существенно зависела от стабильности акустического контакта между образцом и буферами. Погрешность измерения α составляла $\sim(2\div5)\cdot10^2$ Нп/м.

Термостат позволял стабилизировать температуру образцов во время измерения с точностью ~0.01 К. Погрешность измерения абсолютной температуры образца не превышала 0.1 К.

2. Экспериментальные результаты

Прежде всего отметим, что чистыми акустическими волнами в фазе III CHS и в фазе II CDS и CHS будут продольная и две поперечные, распространяющиеся вдоль оси 2-го порядка (оси Y), а также поперечная волна с волновым вектором **k**, лежащим в плоскости симметрии кристалла (в плоскости, перпендикулярной оси Y), и вектором поляризации **s**, перпендикулярным этой плоскости ($\mathbf{k}\parallel Z$; $\mathbf{s}\parallel Y$). В фазе I CDS и CHS чистыми будут продольная и вырожденные поперечные волны, распространяющиеся вдоль оси 4-го порядка, продольные и поперечные волны, распространяющиеся вдоль осей 2-го порядка, а также любая сдвиговая волна с волновым вектором, лежащим в плоскости симметрии, и вектором смещения, перпендикулярным этой плоскости. Тензор модулей упругостей C_{ij} кристаллов CDS и CHS в фазе II (а также CHS в фазе III) имеет 13 (точ. группа $2/m$), а в фазе I (точ. группа $4/mmm$) 6 независимых компонент.

Полученные экспериментальные данные позволили оценить значения некоторых компонент C_{ij} для CDS. Необходимые для расчетов значения плотности кристалла $\rho=(3.35\pm0.05)\cdot10^3$ кг/м^3 для фазы II и $\rho=(3.00\pm\pm0.05)\cdot10^3$ кг/м^3 для фазы I определялись на основании данных работ [6, 7]. Оказалось, что в сегнетоэластической фазе II при 300 К: $C_{22}=(2.6\pm0.2)\times\times10^{10}$, $C_{11}=(3.2\pm0.2)\cdot10^{10}$, $C_{33}=(3.0\pm0.2)\cdot10^{10}$, $C_{44}=(8.8\pm0.8)\cdot10^9$, $C_{55}=(5.4\pm0.5)\cdot10^9$, а при 400 К: $C_{11}=(2.7\pm0.2)\cdot10^{10}$, $C_{22}=(2.4\pm0.2)\times\times10^{10}$, $C_{33}=(2.4\pm0.2)\cdot10^{10}$, $C_{44}=(7.4\pm0.7)\cdot10^9$, $C_{55}=(4.7\pm0.3)\cdot10^9$ Н/м^2. В параэластической (суперионной) фазе при 420 К: $C_{11}=C_{22}=(1.20\pm\pm0.1)\cdot10^{10}$, $C_{33}=(1.2\pm0.1)\cdot10^{10}$, $C_{44}=C_{55}=(4.0\pm0.3)\cdot10^9$ Н/м^2. Отметим, что значения компоненты модуля упругости C_{66} CDS в обеих фазах, по-видимому, близки к соответствующим значения C_{55}. Таким образом, из приведенных данных видно, что кристалл CDS при суперионном фазовом переходе существенно «размягчается».

На рис. 1—4 приведены температурные зависимости скорости v и коэффициента затухания α акустических волн некоторых мод, распространяющихся в CDS. Видно, что все скорости при фазовом переходе II $\to$ $\to$ I скачком уменьшаются, не обнаруживая существенных аномалий при подходе к $T_{\text{II-I}}$ как со стороны высокосимметричной, так и со стороны низкосимметричной фазы. Главной причиной такого изменения v, на наш взгляд, является уменьшение компонент модуля упругости кристалла (его «размягчение») при фазовом переходе II $\rightarrow$ I. Определенный вклад в изменение v вносят также эффекты поворота плоскости поляриза-

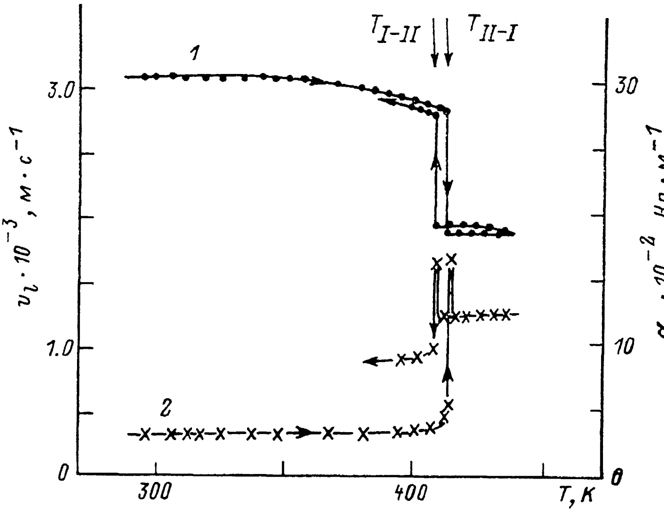

Рис. 1. Температурные зависимости скорости v_l (*1*) и коэффициента затухания α_l (*2*) квазипродольной акустической волны частотой 25 МГц, распространяющейся в CDS вдоль оси *X* фазы II.

ции упругой волны и отклонения граней образца от кристаллофизических осей фазы II вследствие деформации образца ($\Delta\varepsilon_{II\rightarrow I} \sim (3 \div 8) \cdot 10^{-2}$ [7]) при фазовом переходе.

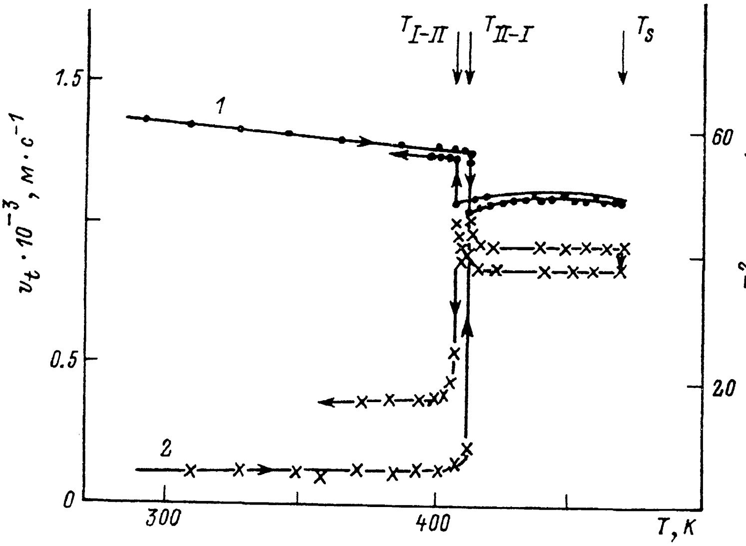

Рис. 2. Температурные зависимости скорости v_t (*1*) и коэффициента затухания α_t (*2*) квазипоперечной волны частотой 25 МГц, распространяющейся в CDS вдоль оси *X* фазы II.

Из рис. 1—4 также видно, что значения коэффициентов затухания α упругих волн, распространяющихся в низкосимметричной фазе CDS, — обычные для диэлектрических кристаллов ($\alpha \leqslant 2 \cdot 10^2$ Нп/м). В то же время в суперионной фазе значения α аномально велики, $\alpha \sim (2 \div 6) \cdot 10^3$ Нп/м. Амплитуда акустической волны при таких значениях α на длине волны изменяется на несколько десятков процентов. Отметим также, что возрастание α при $T_{\text{II}\to\text{I}} \sim 412$ K происходит скачком. При подходе к $T_{\text{II-I}}$ α практически не меняется в обеих фазах. Рис. 1 демонстрирует температурный гистерезис величин v и α при суперионном фазовом переходе в CDS. Оказалось, что $T_{\text{II}\to\text{I}} - T_{\text{I}\to\text{II}} \sim 4 \div 5$ K. Некоторое «остаточное» значение α, наблюдаемое после перевода кристалла из фазы II в фазу I и обратно, связано, вероятно, с разбиением кристалла на домены и его микрорастрескиванием.

На рис. 2 показано поведение v и α при нагревании образца CDS до температуры поверхностного плавления $T_s \simeq 468$ K (явление, обнаружено в [10]). При температуре несколько выше T_s акустический контакт между образцом и акустическими буферами существенно нарушается (особенно для сдвиговых волн), а при последующем охлаждении ниже T_s восстанавлива-

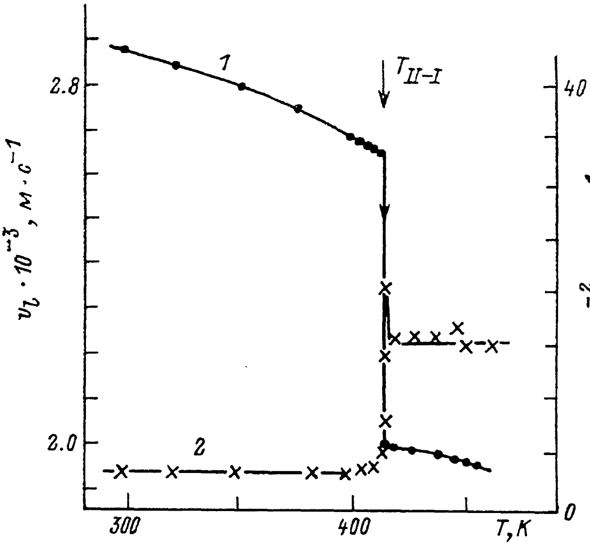

Рис. 3. Температурные зависимости скорости v_l (*1*) и коэффициента затухания α_l (*2*) квазипродольной акустической волны частоты 25 МГц, распространяющейся в CDS вдоль оси Z фазы II.

ется (становится даже несколько лучше первоначального), что проявляется в соответствующем изменении амплитуды акустического сигнала. Рис. 3 демонстрирует тот факт, что ось Z фазы II CDS в фазе I достаточно близка по направлению (с точностью до $\sim 9°$) к оси 4-го порядка кристалла. Видно, что скорости и коэффициенты затухания обеих поперечных волн, распространяющихся вдоль этой оси, в фазе I с точностью до ошибки эксперимента совпадают, в то же время в фазе II эти значения сильно различаются.

На рис. 5 представлены результаты температурных измерений v и α квазипродольной упругой волны, распространяющейся в CHS в направлении, перпендикулярном плоскости спайности фазы III. Видно, что при температуре $T_{\text{III}\to\text{II}} \simeq 333$ K происходит скачкообразное возрастание скорости упругой волны, при этом коэффициент затухания α также возрастает. Последнее связано, на наш взгляд, с микрорастрескиванием образца и возникновением в нем разориентированных блоков при переходе III $\to$ $\to$ II, о чем свидетельствует также наблюдаемое при этом некоторое нарушение акустического контакта между образцом и акустическими буферами. Характер изменений v и α при переходе CHS из фазы II в I, имеющий место при температуре $T_{\text{II}\to\text{I}} \simeq 414$ K, практически ничем не отличается от аналогичных изменений в CDS (рис. 1), так как переход II $\to$ I в CHS изоморфен переходу II $\to$ I в CDS.

В заключение данного раздела укажем, что в работе [11] в рамках феноменологической теории Ландау проведен теоретический расчет скачков компонент C_{ij} — модулей статической упругости кристалла при несобственном фазовом переходе $P2_1/C \rightarrow I4_1/amd$. Качественно результаты этой работы согласуются с полученными в настоящей работе экспериментальными данными. Однако из-за того, что по ряду причин нам не удалось получить всех значений C_{ij} в фазах I и II, количественно проверить правомерность применимости изложенной в [11] теории к кристаллу CDS (CHS) не представилось возможным. Какие-либо данные о возможном механизме поглощения упругих волн в суперионной фазе CDS (CHS) в литературе, к сожалению, пока отсутствуют, за исключением работы [12]. Тем не менее

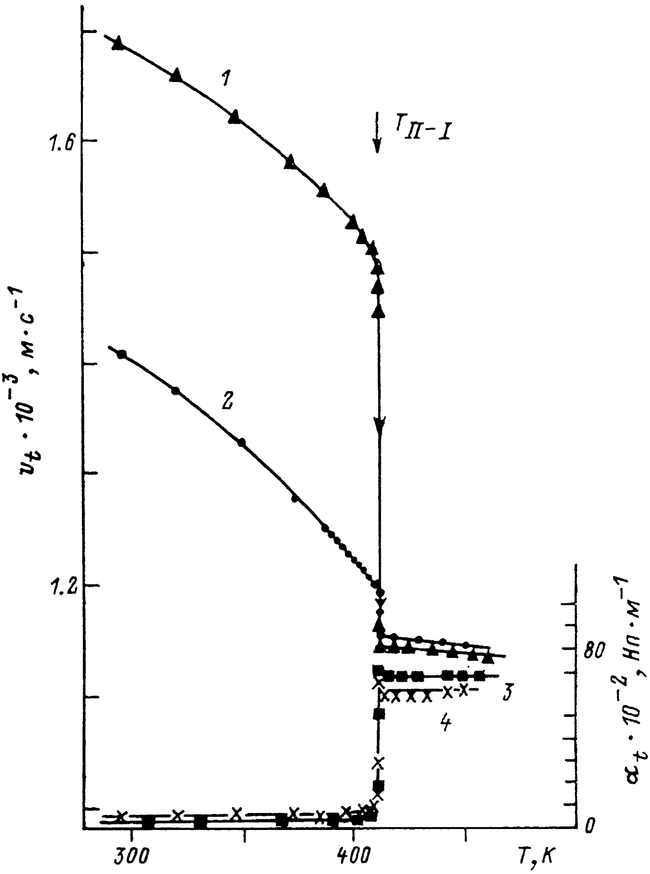

Рис. 4. Температурные зависимости скоростей v_t (*1*, *2*) и коэффициентов затухания α_t (*3*, *4*) квазипоперечных акустических волн частотой 25 МГц, распространяющихся в CDS вдоль оси Z фазы II.

1, *4* — вектор поляризации волны s параллелен оси z фазы II; *2*, *3* — вектор поляризации волны s параллелен оси X фазы II.

представляется достаточно убедительным, что наблюдаемые в эксперименте аномалии α обусловлены главным образом взаимодействием акустической волны с динамически разупорядоченной протонной подсистемой в CDS и CHS.

3. Обсуждение результатов

Приступая к выяснению механизма наблюдаемых аномалий коэффициентов затухания звука в CDS и CHS, заметим, что эти аномалии не могут быть обусловлены релаксацией параметра порядка (Ландау—Халатников [13]) и его флуктуациями (Левонюк [14]), так как фазовые переходы II—I в этих кристаллах существенно 1-го рода. Нам представлялось, что причинами аномально больших значений коэффициентов затухания звука в суперионной фазе CDS и CHS могут быть следующие механизмы.

1. Механизм Зинера. Этот механизм ответствен обычно за поглощение звука в поликристаллах и керамиках и обусловлен особыми

условиями процесса теплопереноса на границах кристаллитов (блоков, сегнетоэластических доменов и т. п.). Согласно Зинеру [15], при

$$\chi/a^2 \ll \omega \ll v/a \tag{1}$$

коэффициент затухания упругой волны

$$\alpha \sim \frac{T\alpha_T^2 \rho v}{aC} \sqrt{\chi\omega}. \tag{2}$$

Здесь a — характерный размер кристаллита (блока); α_T — коэффициент теплового расширения кристалла; C, χ — соответственно его теплоемкость и температуропроводимость; $\omega=2\pi f$ — круговая частота звука. Полагая в (1) и (2) $\alpha_T \sim 10^{-4}$ K^{-1} [16], $\rho \sim 3.3 \cdot 10^3$ кг/м^3 [6, 7], $v \sim 2 \cdot 10^3$ м/с,

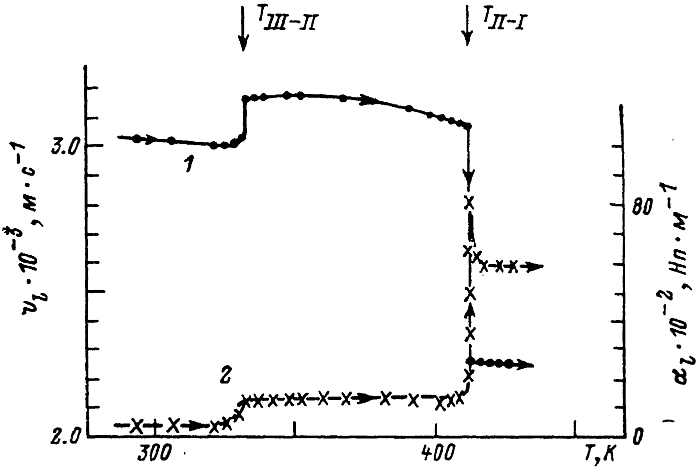

Рис. 5. Температурные зависимости скорости v_l (1) и коэффициента затухания α_l (2) квазипродольной акустической волны частотой 25 МГц, распространяющейся перпендикулярно плоскости спайности CHS фазы III.

$a \sim 5 \cdot 10^{-6}$ м, $f \sim 2.5 \cdot 10^7$ с$^{-1}$, $T \sim 400$ K, а также принимая, что $\chi \sim$ $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ м^2/с и $C \sim 2 \cdot 10^5$ Дж/м^3·K (характерные значения для ионных кристаллов с комплексными анионами [17]), получим оценку $\alpha \sim 4 \times$ $\times 10^2$ Нп/м. Заметим, что соотношение (1) при этом выполняется. Согласно [18], в образцах размером более 10^{-3} м в суперионной фазе наблюдаются блоки различной ориентации, однако их характерный размер $a \sim$ $\sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ м. Таким образом, механизм Зинера вносит относительно небольшой вклад в реально наблюдаемые в суперионной фазе CDS (CHS) значения α. Этот механизм, а также механизм, обусловленный рассеянием звуковых волн на границах блоков, по-видимому, ответственны за возрастание α, наблюдаемое в CHS в фазе II (рис. 5), так как при фазовом переходе III $\rightarrow$ II происходит микрорастрескивание и образование блоков в образце. Эти же механизмы обусловливают, на наш взгляд, явление «остаточного» затухания в CDS в результате перевода кристалла из фазы II в фазу I и обратно (рис. 1, 2), так как при этом происходит полидоменизация образца и его микрорастрескивание.

2. Механизм поглощения упругой волны, обусловленный взаимодействием акустической волны с подвижными носителями в неполярных кристаллах посредством деформационного потенциала. Этот механизм аналогичен механизму Горского [19, 20], предложенному для гидридов металлов. При этом механизме деформация кристалла ε обусловлена как внешним механическим напряжением σ, так и отклонением концентрации n подвижных носителей (протонов) от некоторой средней $\bar{n}$

$$\varepsilon = \sigma C + a(n - \bar{n}). \tag{3}$$

Здесь C — модуль мгновенной упругости кристалла, a — феноменологическая константа.

Поток J протонов, которые при этом механизме могут свободно мигрировать по кристаллу, определяется градиентом деформации и градиентом концентрации протонов (т. е. градиентом их химического потенциала), а также электростатическим полем, возникающим в кристалле вследствие пространственной модуляции величины n акустической волной

$$J = n\mu b \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - D_d \frac{\partial n}{\partial x} + n\mu E, \tag{4}$$

где μ, D_d — подвижность и коэффициент диффузии протонов; E — напряженность электрического поля; b — феноменологическая постоянная; x — координата.

Кроме того, можно написать уравнения сохранения протонов, уравнение Пуассона, а также уравнение движения

$$\partial n/\partial t = -\partial J/\partial x, \quad \partial D/\partial x = q\,(n - \bar{n}), \qquad (5),\ (6)$$

$$D = \varkappa E, \quad \partial^2 \sigma/\partial x^2 = \rho\,(\partial^2 \varepsilon/\partial t^2), \qquad (7),\ (8)$$

где D — электрическая индукция, q — заряд протона, $\varkappa = \varepsilon\varepsilon_0$ — абсолютная диэлектрическая проницаемость кристалла, t — текущее время. Из (3)—(8) при выполнении условий

$$\omega \ll v_0^2/D_d, \quad \omega \gg \bar{n}\mu q/\varkappa, \qquad (9),\ (10)$$

т. е. в случае возможности пренебрежения соответственно вторым и третьим членами в (4), получим

$$\alpha = ab\bar{n}\mu\omega^2/2v^3, \tag{11}$$

$$v = v_0\,(1 - \alpha^2 v_0^2/\omega^2)^{-1/2}. \tag{12}$$

Подставляя в (11) и (12) значения $\bar{n} \sim 10^{28}$ м$^{-3}$ [7], $\omega \sim 1.5\cdot 10^8$ с$^{-1}$, $\varepsilon \sim 10$ [5], $\mu \sim 10^{-11}$ м^2/В·с [5], а также $a \sim 10^{-28}$ м^3 и $b \sim 10$ В, получим оценки значения α и изменения величины v, обусловленные данным механизмом, при переходе CDS в суперионное состояние: $\alpha \sim 10^{-3}$ Нп/м, $(v - v_0)/v_0 \sim 10^{-4}$, что значительно меньше наблюдаемых в эксперименте ($\alpha \sim (2 \div 6)\cdot 10^3$ Нп/м, $(v - v_0)/v_0 \sim 0.1 \div 0.5$). Условия (9) и (10) при этом выполняются. Феноменологические постоянные a и b были оценены соответственно из условий (3) и (4): $a\bar{n} \sim 1$, $b/d \sim 10^{10}$ В/м, где $d \sim 10^{-9}$ м — характерный размер элементарной ячейки кристалла.

Таким образом, механизм взаимодействия акустической волны с протонной подсистемой через деформационный потенциал практически не вносит сколь-нибудь ощутимого вклада в затухание упругой волны, распространяющейся в CDS и CHS.

3. Механизм поглощения звука, основанный на эффекте Снука. Пусть в элементарной ячейке кристалла имеется ряд энергетически эквивалентных позиций, которые могут занимать протоны (или другие ионы, атомы), причем число таких позиций больше числа протонов (ионов, атомов). Тогда в отсутствие деформации кристалла имеется некоторое равновесное распределение протонов по позициям. Если теперь к такому кристаллу приложить внешнее однородное механическое напряжение σ, то под действием σ кристалл «мгновенно» приобретает деформацию $\varepsilon_{\text{мгнов}} = \sigma/C$ (C — модуль мгновенной упругости кристалла). При определенной симметрии позиций протонов в кристалле под действием однородной деформации $\varepsilon_{\text{мгнов}}$ в каждой элементарной ячейке будет происходить переход протонов из одних позиций в другие.

Так как деформация такого кристалла, как можно показать, определяется не только внешним механическим напряжением σ, но и распределением протонов по позициям, то в результате таких переходов кристалл приобретает дополнительную деформацию, запаздывающую во времени (неупругая деформация). Равновесное значение этой дополнительной деформации ε_a, согласно Снуку [20],[1] равно $an'\sigma/C$, а полной $(an'+1)\,\sigma/C$ (n' — концентрация протонов, участвующих в процессах перескоков; a — некоторая феноменологическая постоянная, характеризующая взаимодействие этих протонов с кристаллической решеткой).

Скорость установления нового равновесного распределения протонов по позициям (и, следовательно, скорость установления равновесного значения ε_a) определяется временем перескока протонов из одной позиции в другую

$$\tau \sim (1/\nu_0)\, e^{-U_0/kT}. \tag{13}$$

Здесь ν_0 — частота колебаний протонов; U_0 — высота энергетического барьера, который необходимо преодолеть протону для его перехода из одной позиции в другую; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Так как скорость изменения неупругой деформации $\varepsilon - \sigma/C$ пропорциональна величине ее отклонения от равновесного значения $\varepsilon-(an'+1)\,\sigma/C$, то в общем случае можно написать

$$\frac{d}{dt}\left(\varepsilon-\frac{\sigma}{C}\right)=-\frac{1}{\tau}\left[\varepsilon-\frac{(an'+1)\,\sigma}{C}\right]. \tag{14}$$

Здесь σ, ε, t — текущие значения механического напряжения, деформации кристалла и времени. Решение уравнений (13), (14) совместно с уравнением движения

$$\partial^2\sigma/\partial x^2=\rho\,(\partial^2\varepsilon/\partial t^2) \tag{15}$$

дает[2]

$$\alpha=\frac{an'\omega^2\tau}{[1+(\omega\tau)^2]\,v_0}\sqrt{\frac{1+(\omega\tau)^2}{(a+1)+(\omega\tau)^2}}, \tag{16}$$

$$v=v_0\sqrt{[1+(\omega\tau)^2]/[(a+1)+(\omega\tau)^2]}, \tag{17}$$

где $v_0=\sqrt{C/\rho}$, ρ — плотность кристалла. Подставив в (13), (16), (17) значения $\omega\sim 2.5\cdot10^7$ с$^{-1}$, $\nu_0\sim 5\cdot10^{11}$ с$^{-1}$ и полагая, что $an'\sim a\bar{n}\sim 0.2$, $U_0^{\mathrm{I}}\sim 0.29$ эВ для фазы I и $an'\ll a\bar{n}$, $U_0^{\mathrm{II}}\sim 1.2$ эВ для фазы II CDS, получим хорошее согласие с экспериментом (рис. 6). Здесь $\bar{n}\sim 10^{28}$ м$^{-3}$ [7] — концентрация протонов в CDS. Значения U_0^{I} и U_0^{II} взяты из измерений проводимости CDS [5], так как из структуры CDS [6, 7] следует, что высоты барьеров, которые необходимо преодолеть протонам при их переходе из одной позиции в ближайшую, находящуюся в той же ячейке и в соседней, совпадают. При расчете по формулам (13), (16), (17) учитывалась также линейная температурная зависимость величины C. Значение $\nu_0\sim 5\times\times10^{11}$ с$^{-1}$ хорошо согласуется со значением $\nu_0\sim 5\cdot10^{11}$ с$^{-1}$, рассчитанным из данных по проводимости CDS [5], и несколько меньше полученного из экспериментов по рамановскому рассеянию [21]. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что при расчете коэффициента затухания α в настоящей статье и проводимости G в [5] не учитывались энтропийный фактор, а также то, что переход протона у одной позиции в другую сопровождается переориентацией SO_4^- групп.

Следует отметить, что рассмотренный механизм в силу симметрии задачи не дает вклада в затухание продольной акустической волны, распространяющейся в фазе I CDS строго вдоль оси 4-го порядка (оси Z). Поэтому скачок затухания продольной упругой волны, распространяющейся в CDS вдоль оси Z фазы II, наблюдаемый в эксперименте при переходе кристалла из фазы II в фазу I (рис. 3), обусловлен отклонением оси Z фазы II при этом переходе примерно на 9°, а также разбиением кристалла на блоки. Этот скачок существенно меньше соответствующего скачка α, наблюдаемого у сдвиговых волн, распространяющихся в том же направле-

---

[1] Снук описал данный механизм несколько иным способом, рассматривая перераспределение атомов углерода в сталях под действием однородной деформации.

[2] Отметим, что в [12] дано более точное (чем механизм Снука) теоретическое описание акустических аномалий CDS (CHS)

нии (рис. 4). Заметим также, что если поглощение звука в суперионной фазе CDS (CHS) практически полностью определяется механизмом Снука, то в изменения компонент тензора упругости при фазовом переходе II → → I, по-видимому, вносит существенный вклад результат, полученный в [11].

В заключение данного раздела следует указать на некоторую общность 2-го и 3-го механизмов поглощения звука. В обоих механизмах под влиянием волны деформации меняются энергетические уровни протонов, вследствие чего нарушается равновесие протонной подсистемы. Восстановление этого равновесия и приводит к диссипации механической энергии. В то же время имеется значительное расхождение (на ~6—7 порядков)

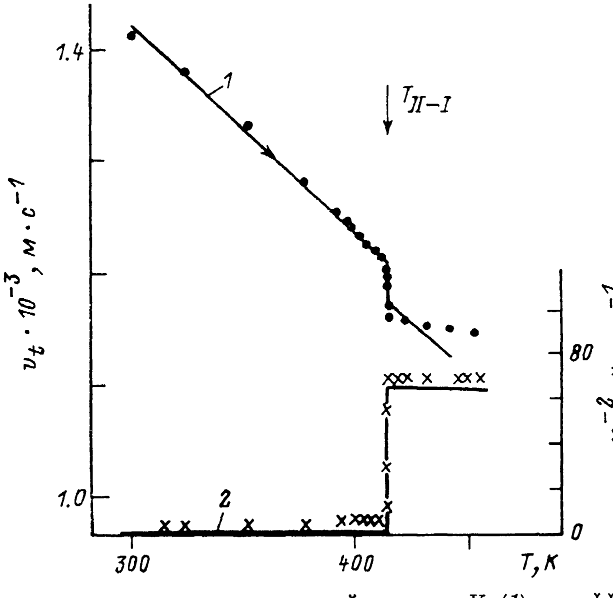

Рис. 6. Сравнение температурных зависимостей скорости V_t (*1*) и коэффициента затухания α_t (*2*) квазипоперечной упругой волны частотой 25 МГц, распространяющейся в CDS вдоль оси Z фазы II (вектор поляризации параллелен оси X фазы II), полученных экспериментально (точки) и рассчитанных по формулам (14), (16), (17) (сплошные кривые).

в значениях коэффициентов затухания упругой волны, даваемое этими механизмами. Последнее связано с тем, что в механизме 2 характерные изменения энергетических уровней протонов происходят на длине $\sim\lambda/2$ (λ — длина звуковой волны), а в механизме 3 на длине $\sim d/2 \ll \lambda/2$ (d — период кристаллической решетки).

Таким образом, при фазовом переходе II → I кристалл CDS (CHS) значительно «размягчается». Поглощение звука в CDS в сегнетоэластической фазе невелико. За аномально высокое акустическое поглощение в параэластической суперионной фазе CDS (CHS) ответственно перераспределение протонов в поле звуковой волны. Некоторое увеличение поглощения звука в фазе II CHS происходит из-за микрорастрескивания образца в результате фазового перехода III → II и может быть описано механизмом Зинера.

Список литературы

[1] Баранов А. И., Шувалов Л. А., Шагина Н. М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 11. С. 381—384.
[2] Баранов А. И., Шувалов Л. А., Шагина Н. М. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 6. С. 2513—2516.
[3] Blinc R., Dolinsok J., Lanajnav G., Zupancic I., Shuvalov L. A., Baranov A. I. // Phys. St. Sol. 1984. V. 123 (b). P. K83—K87.
[4] Баранов А. И. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2146—2155.
[5] Трегубченко А. В. // Автореф. канд. дис. М., 1988. С. 18.
[6] Меринов Б. В., Баранов А. И., Максимов Б. А., Шувалов Л. А. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 3. С. 450—454.

[7] Меринов Б. В., Баранов А. И., Шувалов Л. А., Максимов Б. А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 86—92.
[8] Щепетильников Б. В., Баранов А. И., Шагина Н. М. // Тез. докл. Всес. конф. «Сегнетоэластики». Днепропетровск, 1988. С. 233—235.
[9] Mizeris R., Grigas J., Samulionis V., Skritski V., Baranov A. I., Shuvalov L. A. // Phys. St. Sol. 1988. V. 110 (a). P. 429—436.
[10] Баранов А. И., Синицын В. В., Понятовский Е. Г., Шувалов Л. А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 4. С. 186—189.
[11] Плакида Н. М., Шахматов В. С. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2107—2112.
[12] Щепетильников Б. В. // Тез. докл. Всес. конф. «Сегнетоэластики». Днепропетровск, 1988. С. 51—53.
[13] Ландау Л. Д., Халатников И. М. // ДАН СССР. 1954. Т. 96. С. 469—474.
[14] Левонюк А. П. // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. С. 1304—1314.
[15] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1965. 204 с.
[16] Диланян Р. А., Шэхтман В. Ш. // Препринт Ин-та Физ. тв. тела АН СССР. Черноголовка, 1988. 17 с.
[17] Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Переломова Н. В., Стрижевская Ф. Н., Чкалова В. В., Шаскольская М. П. Акустические кристаллы. М.: Наука, 1982. 432 с.
[18] Баранов А. И., Трегубченко А. В. // Тез. докл. Всес. конф. «Сегнетоэластики». Днепропетровск, 1988. С. 220—221.
[19] Alefeld G., Völkl J., Schaumann G. // Phys. St. Sol. 1970. V. 37. P. 337—351.
[20] Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974. 496 с.
[21] Дмитриев В. П., Лошкарев В. В., Рабкин Л. М., Шувалов Л. А., Юзюк Ю. И. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 6. С. 1138—1144.

Институт кристаллографии АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
28 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
31 августа 1989 г.