

УДК 539.2

© 1990

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УПРУГИХ ВОЛН С ПРОТОННОЙ ПОДСИСТЕМОЙ В КРИСТАЛЛЕ $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

Б. В. Щенетильников, А. И. Баранов, Л. А. Шувалов, Н. М. Шагина

Исследованы температурные зависимости (300—600 К) скорости  $V$  и коэффициента затухания  $\alpha$  упругих волн частотой 20—30 МГц, распространяющихся в монокристалле  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . Обнаружены значительные изменения  $V$  и  $\alpha$  при переходе кристалла в суперионное состояние. Показано, что аномально высокое акустическое поглощение, наблюдаемое в параэластической суперионной фазе  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , обусловлено взаимодействием упругой волны с протонной подсистемой. Предложен механизм этого взаимодействия, позволяющий количественно связать изменения  $V$  и  $\alpha$  с изменениями удельной проводимости  $G$  кристалла в широком интервале температур.

Привлечение широкого внимания исследователей к кристаллу  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  обусловлено наличием в нем суперионной проводимости в параэластической фазе [1-3]. Несобственный сегнетоэластический фазовый переход III  $\rightarrow$  II в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , ( $A2/a T_c \sim 450 \text{ K R}\bar{3}m$ ) второго рода (или близкий к нему) [1]. Этот переход сопровождается динамическим разупорядочением протонной подсистемы и переходом кристалла в суперионное (по водороду) состояние [1-3]. Рис. 1, взятый из работ [1-3], демонстрирует температурные изменения удельной проводимости  $G$   $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .

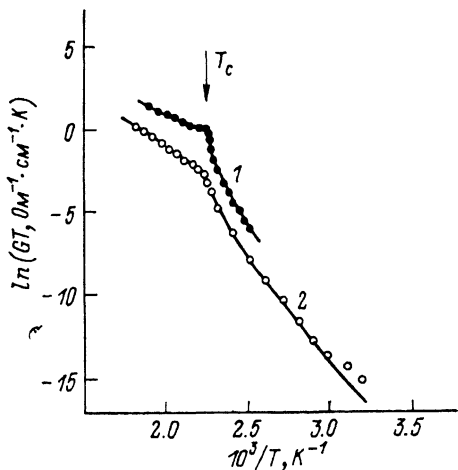


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в направлении оси  $b$  (1) (1) и оси  $c$  (2) (II).

Точки — эксперимент [1-3], сплошные кривые рассчитаны по формуле (9). При расчете здесь и далее (рис. 2--7) полагали, что в сегнетоэластической фазе спонтанная деформация кристалла  $\epsilon_{\text{он}}(T) \sim (1 - T/T_c)^2$ .

Следовало предположить, что в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  должно проявиться взаимодействие упругих волн с динамически разупорядоченной протонной подсистемой, а наличие соответствующего сегнетоэластического фазового перехода 2-го рода позволит выяснить детали механизма этого взаимодействия. В то же время из [1] следует, что характерная частота релаксации проводимости  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  при температурах  $\sim 450 \text{ K}$  находится в области частот  $\sim 10 \text{ МГц}$ . Поэтому представляло интерес провести исследования акустических свойств этого кристалла именно в мегагерцевом диапазоне частот.

Ранее упругие свойства кристалла  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  исследовались на сверхвысоких частотах ( $\sim 10 \text{ ГГц}$ ) при помощи мандельштам-бриллюэнов-

ского рассеяния света в [4]. Аномалии скорости звука при сегнетоэластическом фазовом переходе III → II, обнаруженные в [4], невелики (~1–3 %). Данные о поглощении упругих волн для этого кристалла в литературе до сих пор отсутствуют (за исключением работы авторов [5]).

В настоящей работе исследованы температурные зависимости (300–600 К) скорости  $V$  и коэффициента затухания  $\alpha$  упругих волн частотой 20–30 МГц, распространяющихся в монокристалле  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . Предлагается механизм взаимодействия акустических волн с протонной подсистемой, позволяющий количественно связать изменения  $V$  и  $\alpha$  с изменениями удельной проводимости  $G$  кристалла в широком интервале температур.

## 1. Образцы и методики экспериментов

В работе исследовались акустические свойства монокристаллов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , выращенных методом испарения из водного раствора. Характерные размеры образцов, используемых для этих измерений,  $\sim 4 \times 4 \times 1.0$  мм. Точность ориентации граней образцов по отношению к кри-

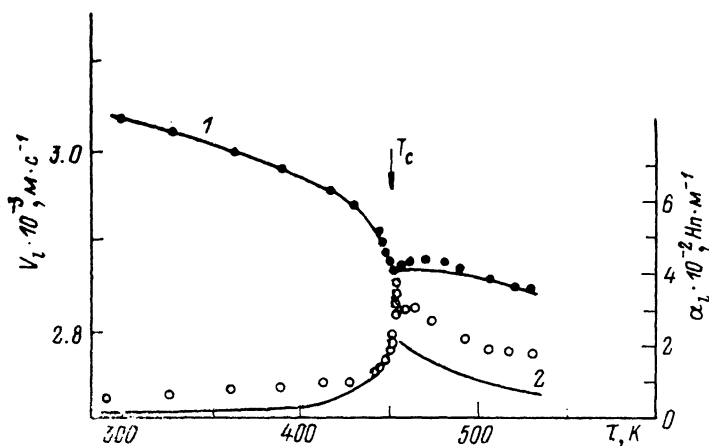


Рис. 2. Температурные зависимости скорости  $V_1$  (I) и коэффициента затухания  $\alpha_1$  (II) продольной акустической волны частотой 25 МГц, распространяющейся в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  вдоль оси  $b$ .

Точки — эксперимент. Сплошные кривые рассчитаны по формулам (1), (7), (8).

сталлографическим осям кристалла составляла  $\sim 1^\circ$ . Грани образцов подвергались оптической полировке. Отклонение противоположных граней от плоскопараллельности не превышало  $30''$ . Монодоменность образцов проверялась на оптическом поляризационном микроскопе.

Скорость  $V$  и коэффициент затухания  $\alpha$  упругих волн измерялись в диапазоне частот  $f=20 \div 30$  МГц при температурах 300–600 К на высокочувствительной импульсной акустической установке, работающей по двухбуферной схеме (на прохождение). Скорость  $V$  измерялась путем интерференции прошедшего и опорного импульсов. Погрешность измерения абсолютного значения  $V$  составляла  $\sim 2\%$ , а относительного изменения  $V \sim 0.05\%$ . Коэффициент затухания  $\alpha$  рассчитывался из отношения амплитуд прямого и отраженного сигналов. Погрешность определения  $\alpha$  составляла  $\sim 2 \cdot 10^2$  Нп/м.

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

На рис. 2—4 приведены температурные зависимости скоростей и коэффициентов затухания продольной и поперечных упругих волн частотой 25 МГц, распространяющихся в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  вдоль оси  $b$ .<sup>1</sup> Видно, что

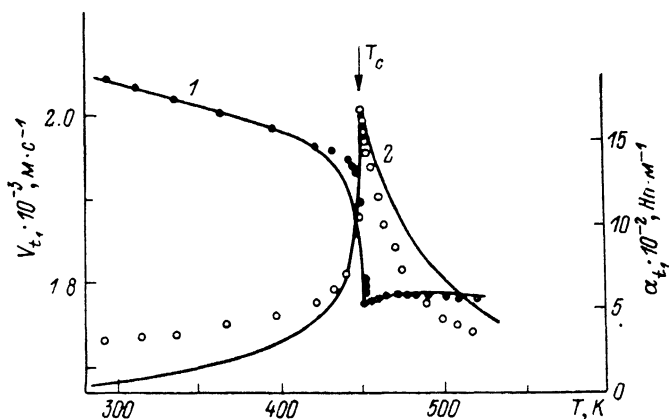


Рис. 3. Температурные зависимости скорости  $V_{t_1}$  (1) (I) и коэффициента затухания  $\alpha_{t_1}$  (2) (II) быстрой поперечной акустической волны частотой 25 МГц, распространяющейся в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  вдоль оси  $b$ .

Обозначения те же, что и на рис. 2.

фазовый переход III  $\rightarrow$  II в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  второго рода (или близкий к нему). Он происходит при  $T_c \approx 452$  К, что согласуется с данными [1-3]. Из рис. 2—4 также видно, что кристалл при переходе в высокосимметричную суперионную фазу «размягчается». Изменения скоростей звука при

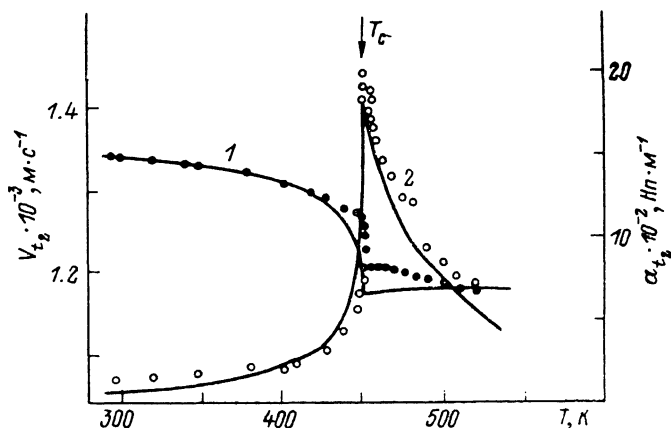


Рис. 4. Температурные зависимости скорости  $V_{t_2}$  (1) (I) и коэффициента затухания  $\alpha_{t_2}$  (2) (II) медленной поперечной акустической волны частотой 25 МГц, распространяющейся в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  вдоль оси  $b$ .

Обозначения те же, что и на рис. 2.

этом переходе в мегагерцевом диапазоне частот  $\sim 3 \div 10$  % (рис. 2—4), что существенно больше, чем в гигагерцевом  $\sim 1 \div 3$  % [4]. Коэффициенты затухания упругих волн в низкосимметричной фазе вдали от  $T_c$  невелики (менее 2 Нп/см), однако при подходе к  $T_c$  достаточно резко возрастают. В высокосимметричной, суперионной фазе коэффициенты затухания  $\alpha$

<sup>1</sup> Ось  $b$  является осью второго порядка в фазах II и III, поэтому указанные упругие волны являются чистыми модами.

меняются относительно медленно (уменьшаются по мере повышения температуры) и принимают аномально большие значения ( $\sim 10 \div 30$  Нп/см) в достаточно широком интервале температур. Такое поведение  $\alpha$  при собственном сегнетоэластическом фазовом переходе в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , по мнению авторов, не может быть связано с релаксацией параметра порядка (Ландау—Халатников [6]), а также с его флуктуациями (Леванюк [7, 8]). Оно, по-видимому, обусловлено взаимодействием упругих волн с протонной подсистемой [5]. Механизм этого взаимодействия ранее был изложен в [9]. Детально он будет разобран в разделе 3. Здесь, несколько забежав вперед, скажем, что указанный механизм проявляется в кристалле в случае, если: 1) в его элементарной ячейке имеется ряд позиций, которые могут занимать протоны (или другие ионы, атомы), причем число таких позиций больше числа протонов; 2) в отсутствие деформации указанные позиции энергетически эквивалентны; 3) симметрия позиций протонов такова, что под действием однородной деформации  $\epsilon$  они становятся энергетически неэквивалентными (происходит расщепление уровней, пропорциональное  $\epsilon$ ) и, следовательно, происходит перераспределение вероятностей того, что протон занимает ту или иную позицию; 4) деформация  $\epsilon$  определяется спонтанной деформацией  $\epsilon_{\text{сп}}$  кристалла (если он является сегнетоэластиком), внешним механическим напряжением  $\sigma$ , а также распределением протонов по позициям. Тогда в силу конечной скорости установления равновесного распределения протонов по позициям деформация кристалла будет отставать от вызвавшего ее механического напряжения. Последнее обстоятельство и приводит к поглощению акустической волны, распространяющейся в таком кристалле. В [9] приводятся выражения, связывающие коэффициент затухания  $\alpha$  (и скорость  $V$ ) упругой волны с удельной проводимостью  $G$  кристалла. В частности, для параэластической суперионной фазы (спонтанная деформация отсутствует) можно записать

$$\alpha(T) = \omega^2 \nu_0 e^{-E_0/kT} (\mu T_0/T) V(T)/V_0^2 [4\nu_0 e^{-2E_0/kT} (1 - \mu T/T)^2 + \omega^2]. \quad (1)$$

Здесь  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота звука;  $T$  — абсолютная температура;  $V(T)$  — скорость звука;  $V_0 = \sqrt{C/\rho}$ ;  $C, \rho$  — модуль «мгновенной» упругости и плотность кристалла;  $T_0$  ( $T_0 < T_c$ ) — постоянная для данного кристалла, имеющая размерность температуры (физический смысл  $T_0$  будет разъяснен в разделе 3);  $0 \leq \mu \leq 1$  — некоторый коэффициент, зависящий от направления распространения и моды упругой волны;  $\nu_0$  — частота собственных колебаний протона;  $E_0$  — высота барьера, который необходимо преодолеть протону при его переходе из одной позиции в соседнюю. Сразу же заметим, что из структуры суперионной фазы  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  [1] следует, что высоты барьеров, которые необходимо преодолеть протону при его переходе из одной позиции в соседнюю, в данной ячейке и в соседней совпадают. Поэтому значение  $E_0$ , фигурирующее в выражении (1), должно совпадать с энергией активации, полученной из опытов по проводимости кристалла. Действительно, экспериментальные зависимости  $\alpha(T)$  (рис. 2—4) для  $T \geq T_c$  хорошо описываются (1) при  $\mu T_0 \sim 100$  К,  $\nu_0 \sim 2 \cdot 10^{12}$  с<sup>-1</sup>,  $E_0 = 0.27$  эВ. Значение  $E_0 = 0.27$  эВ совпадает с энергией активации проводимости  $G_b$  кристалла в суперионной фазе в плоскости, перпендикулярной его оси 3-го порядка (оси  $c$  [1-3]), а значение  $\nu_0 \sim 2 \cdot 10^{12}$  с<sup>-1</sup> — с рассчитанным из опытов по проводимости  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  [3]. В то же время (рис. 1) в суперионной фазе  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  энергия активации проводимости вдоль оси  $c$   $E_c \sim 0.49$  эВ [3]. Поэтому если поглощение упругих волн в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  действительно определяется их взаимодействием с протонной подсистемой по описанному выше механизму, то следует ожидать, что в суперионной фазе этого кристалла найдутся такие моды упругих колебаний, для которых коэффициент затухания  $\alpha$  будет описываться выражением (1) с  $E_0 \sim 0.49$  эВ (и  $\nu_0 \sim 2 \cdot 10^{12}$  с<sup>-1</sup>). Легко рассчитать, что в этом случае на частоте  $f \sim 25$  МГц зависимость  $\alpha(T)$  будет иметь максимум при  $T \sim 550$  К. Действительно, эксперимент показал (рис. 5, 6), что коэффициенты затухания  $\alpha$  квазипродольной

и одной из квазипоперечных упругих волн частотой 25 МГц с волновым вектором  $k_1$ , направленным под углом  $\sim 25^\circ$  к оси  $c$  параэластической фазы  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  и лежащим в плоскости, содержащей эту ось и ось  $b$ , имеют предсказанную температурную зависимость. Зависимость  $\alpha(T)$  для второй квазипоперечной упругой волны с тем же вектором волновой нормали и той же частоты приведена на рис. 7. Видно, что эта зависимость подобна зависимостям рис. 2—4.

Интересно отметить, что сегнетоэластический фазовый переход III  $\rightarrow$  II в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  изоморфен известному сегнетоэластическому фазовому переходу в  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  [10, 11]. Температуры сегнетоэластических фазовых переходов в этих кристаллах практически совпадают. Однако в  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

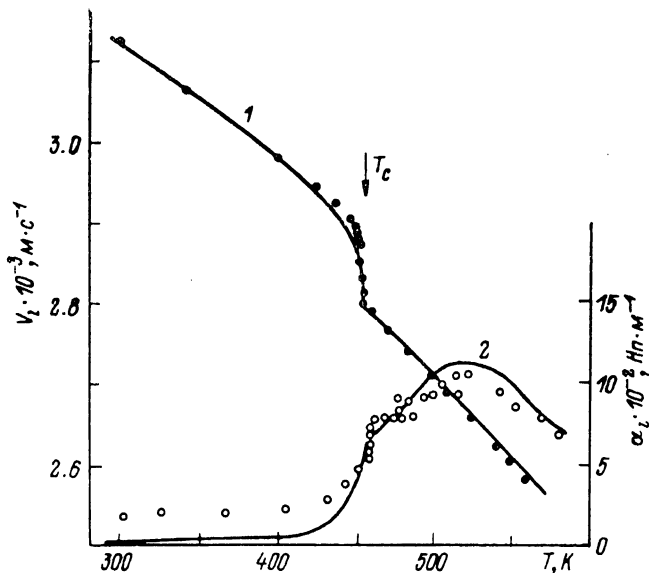


Рис. 5. Температурные зависимости скорости  $V_1$  (1) (I) и коэффициента затухания  $\alpha_1$  (2) (II) квазипродольной акустической волны частотой 25 МГц, распространяющейся в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в направлении  $k_1$ .

Точки — эксперимент. Сплошные кривые рассчитаны по формулам (1), (7), (8), (10), (11).

протонная подсистема отсутствует и, как следствие, в высокосимметричной параэластической фазе этот кристалл не обладает суперпротонной (суперионной) проводимостью [12]. Поэтому акустические волны в параэластической фазе  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  имеют существенно меньшие значения  $\alpha$ , чем в параэластической фазе  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  [13, 14]. Таким образом, аномалии коэффициентов затухания упругих волн, распространяющихся в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  и наблюдаемых при переходе кристалла в суперионное состояние, действительно связаны с описанным выше механизмом взаимодействия волны деформации с протонной подсистемой.

Заметим также, что наблюдаемые в эксперименте эффекты не могут быть объяснены механизмом взаимодействия упругих волн с протонной подсистемой через посредство деформационного потенциала [15]. Действительно, с одной стороны, можно показать, что механизм Горского дает вклад в значения коэффициентов затухания на  $\sim 6$  порядков меньше наблюдаемых. С другой стороны, для механизма Горского температурные зависимости коэффициентов затухания упругих волн всех мод, распространяющихся в одном и том же направлении, должны бы быть подобны, что не наблюдается в действительности (рис. 5—7).

В заключение отметим, что более детальный анализ экспериментальных данных показывает,<sup>2</sup> что аномалии коэффициентов затухания  $\alpha$  (и скоростей  $V$ ) упругих волн, распространяющихся вдоль одного и того же

<sup>2</sup> Измерения  $\alpha$  и  $V$  проводились одновременно для двух сдвиговых волн.

направления, но имеющих различную поляризацию, происходят при различных температурах  $T'_c$  и  $T''_c$ . В частности, максимальные значения коэффициентов затухания сдвиговых волн, распространяющихся вдоль оси  $b$

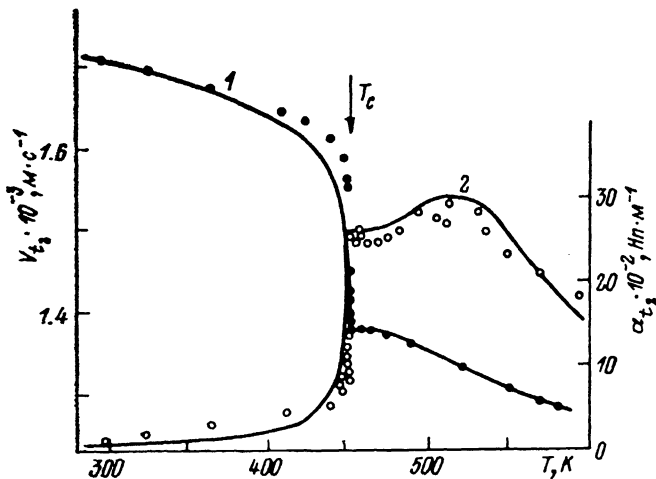


Рис. 6. Температурные зависимости скорости  $V_{t_2}$  (I) (I) и коэффициента затухания  $\alpha_{t_2}$  (2) (II) медленной квазипоперечной упругой волны частотой 25 МГц, распространяющейся в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в направлении  $k_1$ .

Точки — эксперимент, сплошные кривые рассчитаны по формулам (7), (8), (10), (11).

с вектором поляризации, параллельным оси 3-го порядка параэластической фазы кристалла  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , и с вектором поляризации, перпендикулярным этой оси, приходится на различные температуры —  $T'_c$  и  $T''_c$

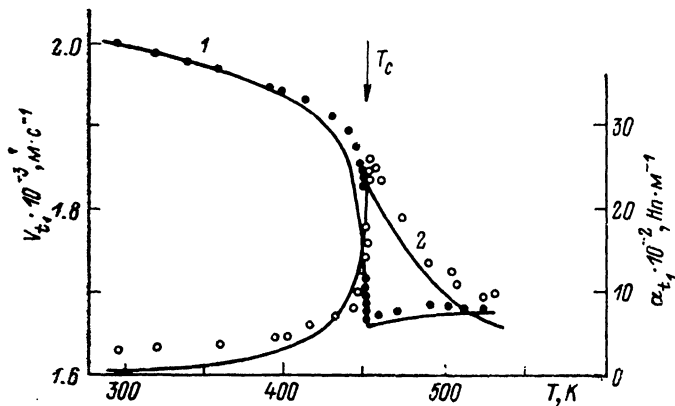


Рис. 7. Температурные зависимости скорости  $V_{t_1}$  (I) (I) и коэффициента затухания  $\alpha_{t_1}$  (2) (II) быстрой квазипоперечной упругой волны частотой 25 МГц, распространяющейся в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в направлении  $k_1$ .

Обозначения те же, что и на рис. 6.

соответственно (рис. 8). Излагаемый факт, по-видимому, связан с существованием в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в узком интервале температур ( $\sim 450.5 \div 452.5$  К) промежуточной фазы.

### 3. Модель взаимодействия упругих волн с протонной (ионной) подсистемой в некоторых сегнетоэластиках с суперионной проводимостью

Рассмотрим сегнетоэластик, в элементарной ячейке параэластической фазы которого имеется ряд энергетически эквивалентных позиций. Эти позиции могут занимать протоны (или другие ионы, атомы). Пусть число

таких позиций больше числа протонов. Дальнейшее рассмотрение для простоты проведем на примере кристалла, в элементарной ячейке параэластической (суперионной) фазы которого имеются две эквивалентные позиции, причем на эти две позиции в среднем приходится один протон (рис. 8). Далее предположим, что полная деформация кристалла  $\epsilon$  определяется как его спонтанной деформацией  $\epsilon_{\text{сп}}$  (отлична от нуля только в сегнетоэластической фазе) и воздействием механического напряжения  $\sigma$ , так и распределением протонов по позициям

$$\epsilon = \epsilon_{\text{сп}} + \sigma/C + b(n_1 - n_2) \quad (2)$$

$n_1$  ( $n_2$ ) — число протонов в единице объема, которые занимают позиции 1 (позиции 2);  $n_1 + n_2 = n_0$  — концентрация протонов в кристалле;  $b$  — некоторый коэффициент;  $C = C(T)$  — модуль «мгновенной» упругости кристалла (модуль упругости, измеренный при условии, что за время деформации кристалла распределение в нем протонов не успевает заметным образом измениться).

Допустим теперь, что симметрия вышеуказанных позиций протонов в параэластической фазе

Рис. 8. Экспериментально наблюдаемые температурные зависимости  $A_{t_1}$  и  $A_{t_2}$  амплитуд быстрой и медленной поперечных упругих волн, однократно прошедших через образец  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$   $b$ -среза толщиной  $\sim 10^{-3}$  м ( $a$ -нагревание), и их отношения  $A_{t_2}/A_{t_1}$  ( $b$  — нагревание и охлаждение).

Амплитуды упругих волн на «входе» образца поддерживались постоянными.

такова, что под действием однородной деформации кристалла  $\epsilon$  они становятся энергетически неэквивалентными. Их энергетические уровни расщепляются, причем это расщепление  $2\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$  пропорционально  $\epsilon$  (рис. 9)

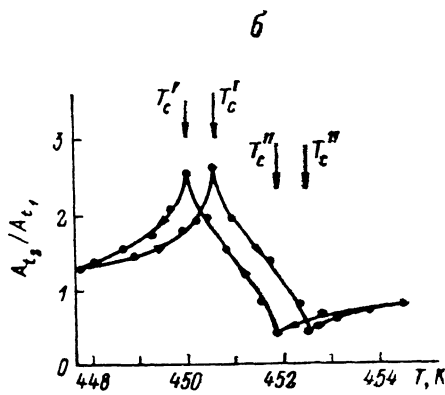
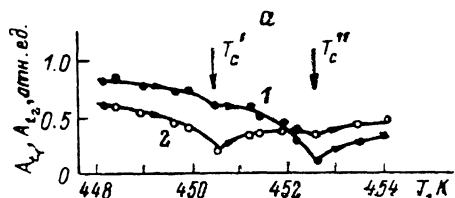
$$\Delta E = a\epsilon, \quad (3)$$

где  $a$  — некоторый коэффициент. Тогда под действием этой деформации  $\epsilon$  происходит перераспределение заселенности позиций протонами. Кинетику процесса восстановления равновесного распределения протонов можно описать уравнением

$$n_1\nu_0 e^{-(E_0 + \Delta E)/kT} \left(1 - \frac{n_2}{n_0}\right) - n_2\nu_0 e^{-(E_0 - \Delta E)/kT} \left(1 - \frac{n_1}{n_0}\right) = -\frac{dn_1}{dt}, \quad (4)$$

где  $\nu_0$  — собственная частота колебаний протона;  $E_0$  — высота энергетического барьера, который необходимо преодолеть протону для его перехода из одной позиции в соседнюю, находящуюся в той же элементарной ячейке параэластической фазы;  $t$  — время. Отметим, что в выражении (4) величина  $1 - n_2/n_0$  ( $1 - n_1/n_0$ ) — вероятность того, что позиция 2 (позиция 1), в которую перескакивает протон из позиции 1 (позиции 2), свободна от протона. Предполагается также, что в первом приближении значение  $E_0$  не зависит от величины деформации  $\epsilon$ . Действительно, сдвиговая деформация  $\epsilon$  (рис. 8) в силу симметрии задачи может войти в  $E_0$  только квадра-

<sup>3</sup> Полную деформацию кристалла  $\epsilon$  будем отсчитывать от ненапряженного состояния параэластической фазы.



точно. Деформация же, обуславливающая растяжение (сжатие) кристалла, может войти в  $E_0$  и линейно, однако она не нарушит эквивалентности позиций 1 и 2. Можно показать, что учет зависимости  $E_0(\epsilon)$  принципиально не изменит полученный в работе результат.

Для описания поведения упругой волны, распространяющейся в таком кристалле вдоль оси  $z$ , соотношения (2)–(4) следует дополнить уравнением

$$\partial^2 \sigma / \partial z^2 = \rho (\partial^2 \epsilon / \partial t^2), \quad (5)$$

где  $\rho$  — плотность кристалла.

Значение удельной протонной (ионной) проводимости рассматриваемого кристалла можно оценить, воспользовавшись соотношением [16–18]

$$G = \frac{q^2 \nu_0 L^2}{kT} e^{-(E'_0 + \Delta E)/kT} n_1 \left(1 - \frac{n_2}{n_0}\right), \quad (6)$$

$q$  — заряд протона (иона);  $L$  — характерная длина элементарного «прыжка» протона;  $E'_0$  ( $E'_0 \geq E_0$ ) — высота энергетического барьера, кото-

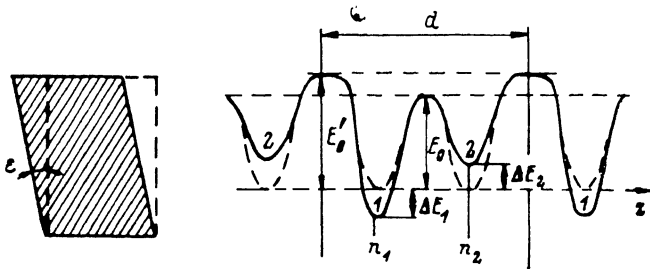


Рис. 9. Потенциальное поле, обусловленное «жестким» остовом сегнетоэластика, в котором движутся протоны (либо другие ионы, атомы).

Штриховая кривая — кристалл не деформирован (параэластическая фаза внешнее воздействие отсутствует), сплошная — деформированное состояние кристалла ( $\epsilon \neq 0$ ). 1, 2 — позиции, которые могут занимать протоны;  $d$  — параметр решетки параэластической фазы кристалла.

рый необходимо преодолеть протону для его перехода из одной позиции в соседнюю, находящуюся в другой элементарной ячейке парафазы кристалла. В общем случае  $E'_0 \neq E_0$ . Так, например, для KDP  $E'_0 = 0.54$ ,  $E_0 \sim 0.03$  эВ [1, 19]. В то же время для  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$   $E'_0 = E_0$ , как следует из структуры параэластической фазы этого кристалла [1].

Легко проверить, что

$$\frac{q^2 \nu_0 L^2}{kT} e^{-\frac{E'_0 + \Delta E}{kT}} n_1 \left(1 - \frac{n_2}{n_0}\right) \equiv \frac{q^2 \nu_0 L^2}{kT} e^{-\frac{E'_0 - \Delta E}{kT}} n_2 \left(1 - \frac{n_1}{n_0}\right),$$

т. е. выражение (6), а также все другие рассматриваемые здесь соотношения инвариантны по отношению к преобразованию  $\epsilon \rightarrow -\epsilon$ , что находится в согласии с симметрией рассматриваемой задачи.

Из соотношений (2)–(5) могут быть получены выражения для коэффициента затухания  $\alpha$  и скорости  $V$  упругой волны, распространяющейся в кристалле

$$\alpha(T) = \omega^2 f(T) \nu_0 e^{-E_0/kT} (\mu T_0/T) V(T) / V_0^2 \left[ 4\nu_0^2 e^{-2E_0/kT} \left(1 - f(T) \frac{\mu T_0}{T}\right)^2 + \omega^2 \right], \quad (7)$$

$$V(T) = V_0 \left[ \frac{(1 - f(T) (\mu T_0/T))^2 + ((\omega/2\nu_0) e^{E_0/kT})^2}{1 - f(T) (\mu T_0/T) + ((\omega/2\nu_0) e^{E_0/kT})^2} \right]^{1/2}, \quad (8)$$

а из (2)–(4), (6) — для удельной проводимости  $G$  кристалла

$$G(T) = \frac{q^2 L^2 n_0}{4kT} \nu_0 e^{-E'_0/kT} f(T). \quad (9)$$



Здесь введены обозначения:  $V_0 = \sqrt{C/\rho}$ ;  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота звука;  $f(T) = 4e^x/(1+e^x)^2$ ;  $x(T) = ae_{\text{сн}}/kT$ ;  $0 \leq \mu \leq 1$  — коэффициент, зависящий от ориентации волнового вектора  $k$  упругой волны и ее поляризации  $s$  по отношению к кристаллографическим осям кристалла. Этот коэффициент появляется при переходе от рассмотренной одномерной задачи к трехмерной. В частности, для продольной упругой волны, распространяющейся в вертикальном направлении (рис. 8),  $\mu = 0$ , так как однородное вертикальное растяжение (сжатие) кристалла в силу симметрии не вызовет перераспределения заселенности позиций протонами. Поэтому можно предсказать, что вклад излагаемого здесь механизма в затухание продольной звуковой волны, распространяющейся в парафазе  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  вдоль оси 3-го порядка, должен быть равен нулю.  $T_0 = abn_0/2k(T_0 < T_c)$ . Можно показать, что при  $T = T_0$  кристалл претерпел бы собственный сегнетоэластический фазовый переход 2-го рода с параметром порядка  $\eta = (n_1 - n_2)/n_0$ , если в нем уже при  $T_c$  не происходил бы рассматриваемый сегнетоэластический фазовый переход, приводящий к неэквивалентности позиций 1 и 2. Попутно заметим, что несобственный сегнетоэластический фазовый переход в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  ( $R\bar{3}m \xrightarrow{T_c \sim 452 \text{ K}} A2/a$ ) не связан с протонной подсистемой, а обусловлен потерей устойчивости «жесткой» подрешетки, так же как это имеет место при изоморфном фазовом переходе в  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ . В частности, поэтому в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  и  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  близки температуры этих переходов. Параметр же  $\eta$ , учитывающий заселенность позиций протонами, не является параметром порядка  $\xi$  несобственного сегнетоэластического фазового перехода, наблюдаемого в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  при  $T = T_c$ , а квадратично связан с ним  $\eta \sim \xi^2$ . Следует отметить, что в параэластической фазе ( $T \geq T_c$ )  $x(T) \equiv 0$ ,  $f(T) \equiv 1$  и выражения (7)–(9) существенно упрощаются. В частности, (7) переходит в (1). Из (7), (8) также следует, что на частотах  $f \gg \gg (v_0/\pi)e^{-E_a/kT} \alpha$  не зависит от частоты, а  $V(T) \equiv V_0$ . Таким образом, в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  на частотах  $f \gg 0.6$  ГГц изменения скоростей упругих волн при фазовом переходе III—II полностью определяются изменениями тензора «мгновенной» упругости кристалла. В работе [20] для  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в рамках феноменологической теории Ландау сделан теоретический расчет этих изменений. В частности, в [20] показано, что они носят скачкообразный характер. Оценки дают, что в случае  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  относительные изменения  $V$ , обусловленные изменениями компонент тензора «мгновенной» упругости при  $T = T_c$ , порядка 1 %. Последнее согласуется с результатами работы [4] (эксперимент в [4] проводился на частотах  $\sim 10$  ГГц). В мегагерцевом же диапазоне частот эффектом скачкообразного изменения  $C$  при  $T = T_c$  можно пренебречь, так как наблюдаемые в эксперименте на этих частотах относительные изменения  $V$  в окрестности фазового перехода  $\sim 5 \div 15$  % (рис. 2–7).

Перейдем теперь к выяснению того, насколько изложенная здесь модель хорошо описывает эксперимент с  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , полученный в настоящей работе, как выше, так и ниже  $T_c$ .

Для этого заметим, что температурные зависимости скорости  $V(T)$  и коэффициента затухания  $\alpha(T)$  упругой волны, распространяющейся в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в произвольном направлении, можно оценить исходя из соотношений

$$\alpha(T) = \alpha_b(T) + \alpha_c(T), \quad \Delta V(T) = \Delta V_b(T) + \Delta V_c(T), \quad (10), (11)$$

где  $\Delta V(T) = V_0 - V(T)$ ,  $\Delta V_b(T) = V_0 - V_b(T)$ ,  $\Delta V_c = V_0 - V_c(T)$ , а  $\alpha_b(T)$  ( $\alpha_c(T)$ ) и  $V_b(T)$  ( $V_c(T)$ ) рассчитываются соответственно по формулам (7) и (8) с  $E_0 = E_b$  ( $E_0 = E_c$ );  $E_b$  ( $E_c$ ) — энергия активации проводимости  $G_b$  ( $G_c$ ) суперионной фазы  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в направлении, перпендикулярном (параллельном) оси  $c$ . При выводе соотношений (10), (11) предполагалось, что  $\Delta V_b/V_0 \ll 1$ ,  $\Delta V_c/V_0 \ll 1$  и  $\alpha_b \lambda \ll 1$ ,  $\alpha_c \lambda \ll 1$  ( $\lambda$  — длина упругой волны), которые обычно выполняются. В (10), (11) также учтено, что протон при переходе из одной позиции в соседнюю, находящуюся в направле-

нии оси с парафазы  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , преодолевает барьер  $E_c$ , а в направлении, перпендикулярном этой оси, —  $E_b$ .

Сплошные кривые (рис. 1—7) получены в результате расчета по формулам (7)—(11). При расчете считали, что  $\nu_0^{(b)} \sim \nu_0^{(c)} \sim 2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $\mu T_0^{(b)} \sim \sim 100 \text{ К}$ ,  $\mu T_0^{(c)} \sim 50 \text{ К}$ ,  $L_b \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $L_c \sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ . Кроме того, полагали  $E_b = 0.27$ ,  $E_c = 0.45 \text{ эВ}$ , что хорошо согласуется с данными работ [1—3]. Предполагался также линейный характер температурной зависимости модуля «мгновенной» упругости  $C$  (без скачка при  $T = T_c$ ). Видно (рис. 1—7) хорошее согласие теоретически рассчитанных по формулам (7)—(11) температурных зависимостей  $G(T)$ ,  $\alpha(T)$  и  $V(T)$  (сплошные кривые) с экспериментальными (точки) в широком интервале температур (300—600 К). Расчет также показал, что в сегнетоэластической фазе  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в достаточно широком интервале температур (330—452 К) спонтанная деформация кристалла  $\varepsilon_{\text{сп}} \sim (1 - T/T_c)^{1/2}$ . Так как параметр порядка  $\xi$  несобственного сегнетоэластического фазового перехода в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  квадратично связан с  $\varepsilon_{\text{сп}}$ , то в сегнетоэластической фазе  $\xi \sim (1 - T/T_c)^{1/4}$ , что говорит о близости этого перехода к трикритической точке [2].

Таким образом, предложенная модель кристалла, несмотря на свою простоту, хорошо описывает наблюдаемые в эксперименте температурные зависимости проводимости и акустических свойств  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в достаточно широком интервале температур.

В заключение авторы благодарят Е. Б. Логинова за полезное обсуждение данной работы.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Баранов А. И., Макарова И. П., Мурадян Л. А., Трегубченко А. В., Шувалов Л. А., Симонов В. И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 682—694.
- [2] Баранов А. И. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2146—2155.
- [3] Трегубченко А. В. // Автореф. канд. дис. М., 1988. 18 с.
- [4] Лушников С. Г., Прохорова С. Д., Шагина Н. М. // Сегнетоэластики. Днепропетровск, 1988. С. 229—231.
- [5] Щепетильников Б. В., Баранов А. И., Шагина Н. М. // Там же. С. 233—235.
- [6] Ландау Л. Д., Халатников И. М. // ДАН СССР. 1954. Т. 96. № 3. С. 469—472.
- [7] Леванюк А. П. // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. № 4 (10). С. 1304—1312.
- [8] Леванюк А. П., Щедрина Н. В. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 10. С. 3012—3016.
- [9] Щепетильников Б. В. // См. [4]. С. 51—53.
- [10] Kerpler U. // Z. Kristallogr. 1970. Bd 132. S. 228—235.
- [11] Дудник Е. Ф., Клоссе Г. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 420—434.
- [12] Torres J., Aubree J. // Ferroelectrics. 1978. V. 21. N 1—4. P. 589—590.
- [13] Torres I., Primot J., Pougnet A. M., Aubree J. // Ferroelectrics. 1980. V. 26. N 1—4. P. 689—692.
- [14] Дудник Е. Ф., Мнушкина И. Е., Непочатенко В. А., Волнянский М. Д. // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, 1980. С. 24—32.
- [15] Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М., 1974. 496 с.
- [16] Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., 1950. 304 с.
- [17] Sato H., Kikuchi R. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 2. P. 677—701.
- [18] Kikuchi R., Sato H. J. // Chem. Phys. 1971. V. 55. C 2. P. 702—714.
- [19] Luther G. // Ferroelectrics. 1976. V. 12. N 1—4. P. 243—245.
- [20] Plakida N. M., Salejda W. // Phys. St. Sol. 1988. V. 148 (b). P. 473—481.

Институт кристаллографии АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
13 декабря 1989 г.  
В окончательной редакции  
26 апреля 1990 г.