

Об универсальных закономерностях динамики решетки сегнетоэлектриков

© В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, Н.В. Суровцев

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

E-mail: lab21@iae.nsk.su

Обсуждаются основные закономерности динамического отклика сегнетоэлектриков, найденные в недавних исследованиях сегнетоэлектрических кристаллов как типа смещения (LiNbO_3 , LiTaO_3), так и типа порядок–беспорядок (KDP, DKDP) методом комбинационного рассеяния света. Характерной особенностью динамического отклика всех исследованных кристаллов (KDP, DKDP, LiNbO_3 , LiTaO_3) вблизи температуры фазового перехода является интенсивный центральный пик, следующий теоретическим предсказаниям для фазового перехода типа порядок–беспорядок. Обсуждаются возможные причины такого поведения, характер поведения центрального пика вне данного температурного диапазона, а также закономерности поведения ширины и интенсивности центрального пика в кристаллах типа порядок–беспорядок в широком температурном диапазоне.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-02-16172) и Фонда междисциплинарных исследований СО РАН.

PACS: 77.80.Bh, 63.70.+h, 77.84.Dy, 78.30.-j

1. Введение

Принято считать, что сегнетоэлектрические кристаллы можно разбить на два больших класса: сегнетоэлектрики типа смещения и сегнетоэлектрики типа порядок–беспорядок [1–3]. Основные положения теоретического описания динамического отклика сегнетоэлектриков считаются хорошо установленными. Так, для сегнетоэлектриков типа смещения появление спонтанной поляризации при температуре фазового перехода T_c связывается со смещением положительно и отрицательно заряженных подрешеток относительно друг друга. Это смещение служит параметром порядка в этих материалах. В равновесном состоянии этому относительно движению может быть сопоставлен фонон с частотой ω_T , который играет роль мягкой моды. Теория предсказывает температурную зависимость для частоты мягкой моды вида

$$\omega_T^2(T) \propto T_c - T. \quad (1)$$

В сегнетоэлектриках типа порядок–беспорядок фазовый переход связан с коллективным упорядочиванием положения ионов, для которых в кристаллической решетке существуют два разрешенных положения. Если в результате приложения внешнего поля или тепловой флуктуации распределение по положению ионов вышло из равновесного положения, то оно возвращается в равновесное положение со временем релаксации τ . Распределение по позициям ионов определяет величину спонтанной поляризации и служит параметром порядка в сегнетоэлектриках типа порядок–беспорядок. Теория предсказывает режим так называемого „критического замедления“ для температурной зависимости $\tau(T)$ [1–3]. В неупругом рассеянии света на флуктуациях параметра

порядка в этом случае виден центральный пик (ЦП), ширина которого равна $\gamma = 2\pi\tau^{-1}$, и режим критического замедления принимает вид

$$\gamma(T) = \gamma_0 \frac{|\Theta - T|}{\Theta}, \quad (2)$$

где Θ — температура Кюри–Вейсса, близкая к T_c (Θ отличается от T_c для переходов первого рода [2]), а γ_0 в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах различается в 2 раза [1–3]. При этом для $A(T)$ — интегральной интенсивности ЦП — теория предсказывает поведение, аналогичное (2), так как $A(T)$ пропорциональна статической восприимчивости параметра порядка $\chi(\omega = 0)$ из соотношений Крамерса–Кронига [1]

$$1/A(T) \propto \chi(0)^{-1} \propto |T - \Theta|. \quad (3)$$

Выражения (1)–(3) считаются хорошо установленными, что, в частности, дает возможность по поведению спектров комбинационного рассеяния света (КРС) определять поведение типа мягкой моды или типа порядок–беспорядок согласно (1) или (2) соответственно.

Однако в наших недавних экспериментах как с кристаллами типа смещения (LiNbO_3 , LiTaO_3 [4–7]), так и с кристаллами типа порядок–беспорядок (KDP, DKDP [8,9]) было показано, что в реальности ситуация несколько сложнее (и, может быть, интереснее), чем в упрощенных теоретических подходах. Прогресс в экспериментальном исследовании КРС этих, казалось бы, тщательно изученных материалов связан в значительной степени с развитием возможностей техники КРС и стремлением исследовать низкочастотный спектр КРС в широком температурном диапазоне. В настоящей работе обсуждаются наиболее важные результаты работ [4–9] и их возможная интерпретация.

2. Сегнетоэлектрики типа смещения

На примере кристаллов ниобата и танталата лития было показано [4–6], что ЦП и критическое замедление его ширины может наблюдаться и в спектрах сегнетоэлектриков типа смещения, но в относительно небольшом температурном диапазоне вблизи T_c ($0.9 < T/T_c < 1.1$). При более низких температурах ЦП также наблюдается в спектрах КРС этих материалов, но его ширина не следует формуле (2). Интенсивность ЦП в ниобате и танталате лития зависит от температуры, резко увеличиваясь вблизи T_c . Рис. 1 схематически иллюстрирует характерную температурную зависимость параметров ЦП в этих материалах. Мягкая мода в ниобате и танталате лития, по крайней мере при $T < T_c$, следует с хорошей точностью выражению (1). Низкочастотный спектр КРС, включающий ЦП и мягкую колебательную моду, хорошо описывается в приближении „связанного осциллятора“ [4]. Появление ЦП, описываемого связанным осциллятором, естественным образом интерпретируется как наличие линейной связи между колебательной модой и независимой релаксационной модой [1]. Интенсивность взаимодействия зависит от разницы между ω_T и γ [1].

Результаты наших работ [4–6] приводят к заключению, что при приближении к T_c происходит увеличение интенсивности ЦП из-за усиления взаимодействия между колебательной и релаксационной модами. Усиление взаимодействия и, как следствие, перекачка интенсивности мягкой колебательной моды в ЦП вблизи T_c

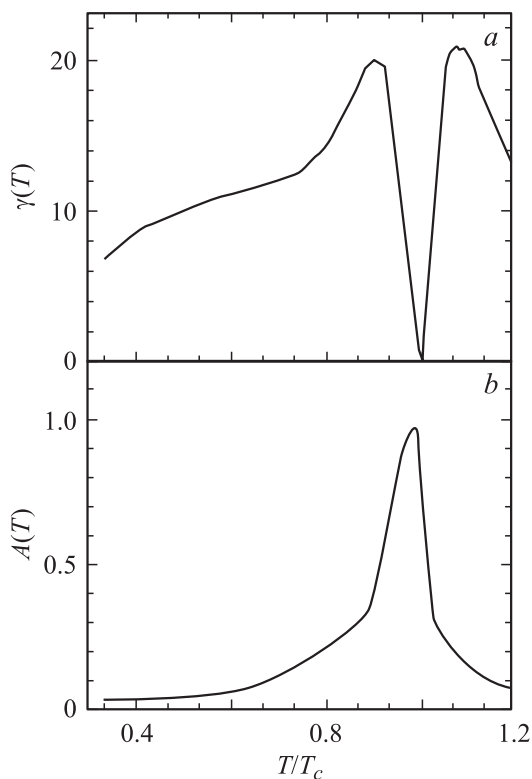


Рис. 1. Характерный вид температурной зависимости ширины центрального пика (а) и его доли в низкочастотном спектре (б) для кристаллов ниобата и танталата лития.

связаны со смягчением мягкой моды и ее „вхождением“ в спектральный диапазон ЦП. В результате образуется гибридная мода из мягкой колебательной моды и релаксационной моды. Эта гибридная мода вблизи T_c имеет преимущественно релаксационный характер и отражает динамический отклик параметра порядка. Отсюда однозначно следует, что ожидается поведение типа уравнения (2) для гибридной моды вблизи T_c .

Приведенная интерпретация результатов экспериментов по КРС в ниобате и танталате лития естественным образом объясняет, как при наличии связи между внутренней релаксационной модой и колебательной модой динамический отклик кристалла типа смещения начинает проявлять вблизи T_c свойства кристаллов типа порядок–беспорядок. Так как в любом кристалле может найтись внутренняя релаксационная мода, любой сегнетоэлектрик типа смещения достаточно близко от T_c будет проявлять свойства перехода типа порядок–беспорядок. Индивидуальная особенность материала проявится лишь в том, какая степень „близости“ нужна для такого проявления. Чем сильнее взаимодействие между колебательной и релаксационной модами, тем в большем температурном диапазоне мы увидим характерный отклик типа порядок–беспорядок.

3. Сегнетоэлектрики типа порядок–беспорядок

Насколько справедливы выражения (2), (3) при описании спектров КРС кристаллов типа порядок–беспорядок? В наших работах по исследованию низкочастотного КРС в сегнетоэлектриках типа порядок–беспорядок — DKDP [8] и KDP [9] — центральный пик был исследован в широком температурном диапазоне с достаточно мелким шагом по температуре. В результате обнаружались интересные эффекты. Оказалось, что в достаточно узкой области температур ЦП следует теоретическим предсказаниям (2), (3) и для ширины, и для интенсивности. Для KDP эта область составила $(0.97–1.4)T_c$, а для DKDP аналогичная оценка $(0.95–1.1)T_c$ была сделана в работе [8] из сравнения данных по низкочастотному КРС и других экспериментальных методик. Схематически температурная зависимость для ширины и интегральной интенсивности ЦП в сегнетоэлектриках KDP и DKDP показана на рис. 2.

В работах [8,9] был обнаружен новый режим поведения ЦП вне диапазона $(0.95–1.4)T_c$. В этом случае ширина ЦП продолжает следовать уравнению (2), а интенсивность $A(T)$ падает с увеличением $|T - T_c|$ несколько медленнее в парафазе и значительно быстрее в сегнетофазе, чем это предсказывается выражением (3) (рис. 2). В работе [8] было высказано предположение, что такое поведение динамического отклика в спектре КРС может быть связано с необходимостью для возникновения флуктуации параметра порядка преодолеть энергетический барьер, высота которого пропорциональна $|T - T_c|$. Можно показать [8], что в этом случае

для $A(T)$ ожидается температурная зависимость вида

$$A(T) \propto \exp\left(\pm \frac{U}{k_B T}\right). \quad (4)$$

Знак в выражении (4) различен для пара- и сегнетофазы. Действительно, в случае кристаллов KDP и DKDP поведение вида (4) наблюдается в диапазоне $(0.8-0.95)T_c$ и $(1.4-2.5)T_c$ [8,9]. Термоактивационный закон (4) удобно представлять на графике с логарифмической шкалой для интенсивности и обратной температурой по шкале

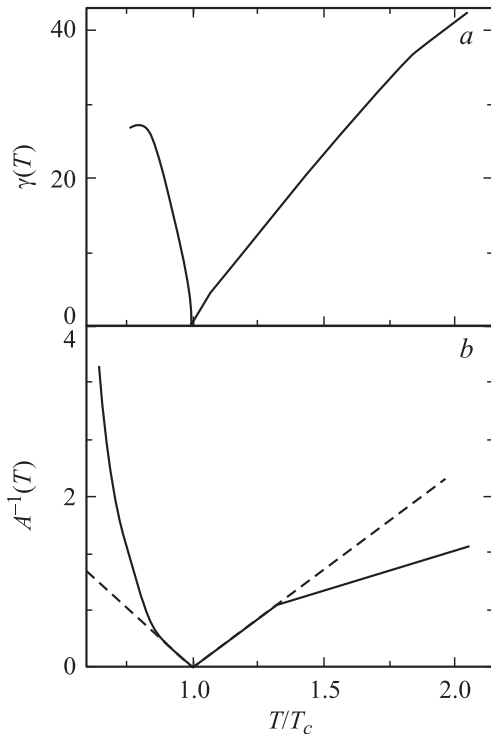


Рис. 2. Характерный вид температурной зависимости ширины центрального пика (a) и обратной величины его интегральной интенсивности (b) для кристаллов KDP и DKDP. Штриховыми линиями на части b показано теоретическое предсказание для зависимости $A^{-1}(T)$.

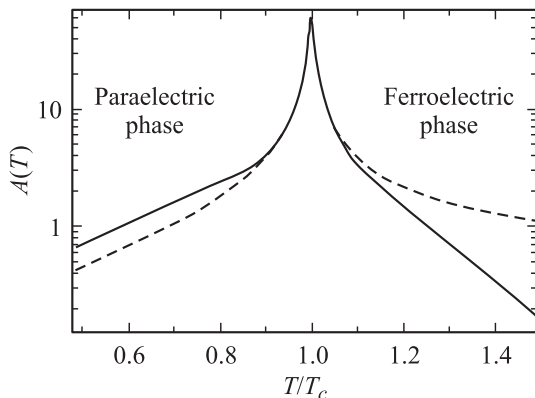


Рис. 3. Температурная зависимость $A(T)$ в аррениусовском представлении. Штриховыми линиями показаны зависимости типа уравнения (3).

абсцисс (аррениусовское представление), где уравнение (4) соответствует прямой линии. Схематическое изображение поведения $A(T)$ в аррениусовском представлении для кристаллов KDP и DKDP показано на рис. 3 вместе с ожидаемым поведением согласно (3). Видно, что, когда поведение (3) не реализуется, температурная зависимость $A(T)$ следует прямой линии в аррениусовском представлении (рис. 3).

Отметим, что в настоящее время нам неизвестны теоретические модели, предсказывающие поведение вида (4) для интегральной интенсивности $A(T)$ совместно с поведением вида (2) для ширины ЦП. Результаты нашей работы предсказывают, что теоретическое объяснение может заключаться в учете эффективных барьеров для возникновения флуктуации параметра порядка.

4. Заключение

Таким образом, недавние экспериментальные исследования спектров комбинационного рассеяния света кристаллов типа смещения (LiNbO_3 , LiTaO_3) и типа порядок–беспорядок (KDP, DKDP) позволили существенно дополнить существующие представления о поведении динамического отклика сегнетоэлектриков. Обсуждение полученных результатов в рамках настоящей работы предсказывает, что независимо от типа кристалла в сравнительно узкой области температуры фазового перехода (T_c) динамика решетки всегда описывается закономерностями, характерными для кристаллов типа порядок–беспорядок. Вне этой температурной области реализуются как сценарий мягкой моды, так и сценарий порядок–беспорядок в зависимости от конкретного материала. При этом в случае динамики решетки по типу порядок–беспорядок наблюдается согласие с теоретическими предсказаниями только для ширины центрального пика, в то время как его интенсивность следует термоактивационному закону.

Список литературы

- [1] Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Под ред. Г.З. Камминза, А.П. Леванюка. Наука, М. (1990). 413 с.
- [2] М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [3] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 240 с.
- [4] N.V. Surovtsev, A.M. Pugachev, V.K. Malinovsky, A.P. Shebanin, S. Kojima. Phys. Rev. B **72**, 104 303 (2005).
- [5] Н.В. Суровцев, А.М. Пугачев, В.К. Малиновский. ФТТ **48**, 1030 (2006).
- [6] А.Г. Кузнецов, В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев. ФТТ **48**, 2190 (2006).
- [7] A.G. Kuznetsov, V.K. Malinovsky, A.M. Pugachev, N.V. Surovtsev. Ferroelectrics **348**, 177 (2007).
- [8] В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, Н.В. Суровцев. ФТТ **50**, 1090 (2008).
- [9] N.V. Surovtsev, A.M. Pugachev, V.K. Malinovsky. Ferroelectrics. In press.