

Акустические и диэлектрические аномалии в области сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах глицин фосфита

© Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2000 г.)

Исследованы акустические и диэлектрические свойства кристаллов глицин фосфита в области сегнетоэлектрического фазового перехода. В рамках теории Ландау проведен анализ акустических аномалий для продольных волн вдоль кристаллографических осей X , Y и Z , где Y — ось спонтанной поляризации. Показано, что четкие акустические аномалии скорости могут быть количественно описаны в рамках модели псевдособственного сегнетоэлектрического фазового перехода с учетом дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия. Для продольных акустических волн, распространяющихся вдоль полярной оси кристалла, стрикционная аномалия скорости лишь частично подавляется дальнедействующими диполь-дипольными силами и четкий скачок скорости в области фазового перехода сохраняется. Определены температурные коэффициенты скорости в парафазе и выделены стрикционный и биквадратичный по параметру порядка и деформации вклады в аномалии скорости.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-02-18307) и в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ (проект 00-15-96754).

Недавно было синтезировано новое соединение на основе аминокислоты глицин ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) и фосфористой кислоты H_3PO_3 — глицин фосфит, $(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})(\text{H}_2\text{PO}_3^-)$ (GPI). При $T > T_c \cong 224$ К кристаллы глицин фосфита имеют моноклинную симметрию $P2_1/a$ ($Z = 4$) [1], а при $T = T_c$ в них происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние, в котором направление спонтанной поляризации P_s параллельно оси второго порядка [2]. Диэлектрическая проницаемость кристалла характеризуется относительно небольшими значениями константы Кюри–Вейсса, которые изменяются в различных образцах в пределах $C \approx 200\text{--}400$ К [2,3], и величинами спонтанной поляризации $P_s = 0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ при $T \cong 200$ К [2].

Акустические исследования в области сегнетоэлектрического фазового перехода в GPI показали существование скачков скорости продольных волн как вдоль кристаллографических осей X и Z , так и оси Y , вдоль которой направлена спонтанная поляризация \mathbf{P}_s [4]. Отметим, что в собственных сегнетоэлектриках аномалии скорости за счет электрострикционной связи параметра порядка с деформацией для продольных акустических волн, распространяющихся вдоль \mathbf{P}_s , обычно подавлены дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием [5]. Влияние дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия на акустические аномалии при сегнетоэлектрическом фазовом переходе определяется главным образом величиной константы Кюри–Вейсса. С этой точки зрения представляет интерес количественный анализ аномалии скорости для продольной волны вдоль оси Y в кристаллах GPI. С одной стороны, константы

Кюри–Вейсса в них примерно на порядок меньше, чем в кристаллах триглицинсульфата (TGS), и на два порядка меньше, чем в кристаллах бетаин форсфита (BPI) — собственных аминокислотных сегнетоэлектриках, в которых акустические аномалии для продольных волн вдоль полярной оси полностью подавлены дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием. С другой стороны, константа Кюри–Вейсса в кристаллах глицин фосфита примерно на два порядка больше, чем в слабых сегнетоэлектриках, например в кристаллах трисаркозин кальций хлорида (TSCC) и германата лития ($\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$), где акустические аномалии практически не подавляются [6,7].

Относительно небольшая величина константы Кюри–Вейсса, небольшое значение спонтанной поляризации, а также четкий скачок скорости продольных волн вдоль оси спонтанной поляризации позволили предположить псевдособственный характер сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах GPI [4]. Тем не менее количественная оценка влияния дальнедействующих диполь-дипольных сил, которая могла бы служить обоснованием механизма возникновения сегнетоэлектрического состояния, не проводилась, и эта задача представляется актуальной.

В настоящей работе исследованы температурные зависимости скорости продольных акустических волн в области сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах GPI в трех кристаллографических направлениях X , Y и Z , а также температурные зависимости диэлектрической проницаемости вдоль этих осей в тех же образцах. На основе термодинамического потенциала, учитывающего взаимодействие различных мод, проведен

количественный анализ акустических и диэлектрических аномалий в рамках псевдосообственной модели сегнетоэлектрического фазового перехода.

1. Рост кристаллов и методика измерений

Кристаллы глицин фосфита были выращены методом медленного охлаждения из водного раствора, содержащего аминокислоту глицин и фосфористую кислоту. Температура изменялась от 25 до 8°C со скоростью 1°C в сутки. Акустические измерения проводились в образцах, имеющих размеры $5 \times 8 \times 3.5$ mm вдоль осей X , Y и Z соответственно, где $X \parallel a$, $Y \parallel b$ и $Z \perp (ab)$. Диэлектрические измерения проводились на образцах, вырезанных из того же кристалла и имеющих размеры $3 \times 1.5 \times 3.5$ mm вдоль осей X , Y и Z соответственно.

Для возбуждения акустических волн использовались пьезоэлектрические преобразователи из ниобата лития на частоте 15 MHz. Относительные измерения скорости проводились методом наложения импульсов (метод Пападакиса) с чувствительностью $\sim 10^{-4}$. Абсолютные измерения скорости производились с точностью несколько процентов, затухание измерялось методом экспоненты по спаду эхо-импульсов с точностью 0.2 dB/ μ s.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены температурные зависимости относительных изменений скоростей продольных акустических волн (смещенные относительно друг друга) вдоль трех кристаллографических направлений X , Y и Z . Аномалии скорости в области сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c \cong 225$ K) во всех направлениях характеризуются скачкообразным уменьшением скорости на 1.8–2.2% и сильным увеличением скорости при дальнейшем понижении температуры, так что уже при $T \approx 200$ K достигается значение скорости в парафазе.

В направлении X температурные измерения скорости были проведены в температурном интервале, включающем область температур выше комнатной (рис. 2). Как видно из рис. 2, температурные зависимости скорости в парафазе хорошо аппроксимируются линейной зависимостью. В табл. 1 представлены значения скоростей

Таблица 1. Значения скорости продольных волн при комнатной температуре и температурные коэффициенты скорости в парафазе в трех кристаллографических направлениях X , Y и Z кристалла GPI

Направление	Скорость, 10^3 m/s	Температурный коэффициент скорости, 10^{-4} K $^{-1}$
Y	5.3	1.61
X	4.0	2.77
Z	3.7	2.15

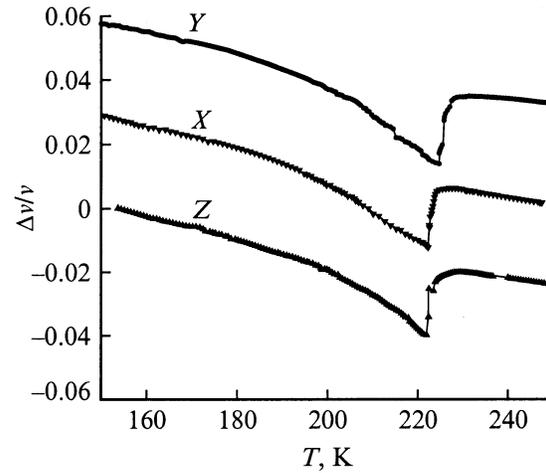


Рис. 1. Температурные зависимости относительного изменения скорости продольных акустических волн на частоте 15 MHz, распространяющихся вдоль трех кристаллографических направлений X , Y и Z .

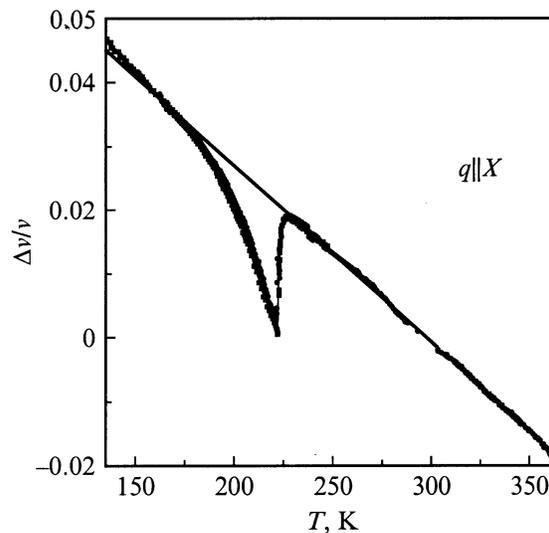


Рис. 2. Температурные изменения скорости продольных волн на частоте 15 MHz вдоль оси X .

продольных волн в направлениях X , Y и Z при комнатной температуре, а также температурные коэффициенты скорости в парафазе для продольных волн в тех же направлениях. Как следует из табл. 1, максимальной скоростью обладают продольные волны вдоль оси Y , в то время как температурный коэффициент скорости в парафазе в этом направлении минимален. В направлениях X и Z значения скорости и температурные коэффициенты скорости отличаются в меньшей степени.

На рис. 3 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_b вдоль оси Y на частоте 1 MHz, а также обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon_b$. Температурная зависимость ϵ_b характеризуется четким максимумом в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Значительные диэлектрические

потери, появляющиеся в сегнетоэлектрической фазе и вносящие вклад в диэлектрическую проницаемость [2], затрудняют определение рода фазового перехода из наклона обратной диэлектрической проницаемости в пара- и сегнетоэлектрической фазах.

На рис. 4 представлены температурные зависимости затухания продольных волн в направлении Z в области фазового перехода. Затухание характеризуется асимметричным максимумом в области фазового перехода, обусловленным вкладом в сегнетоэлектрической фазе релаксационного механизма Ландау–Халатникова. Максимальная величина затухания на частоте 15 МГц составляет примерно 2.5 дБ/мкс.

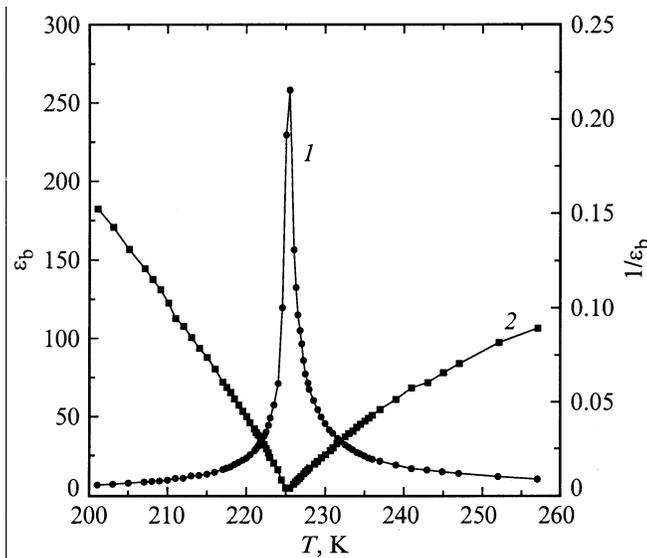


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и обратной диэлектрической проницаемости (2) вдоль оси Y на частоте 1 МГц.

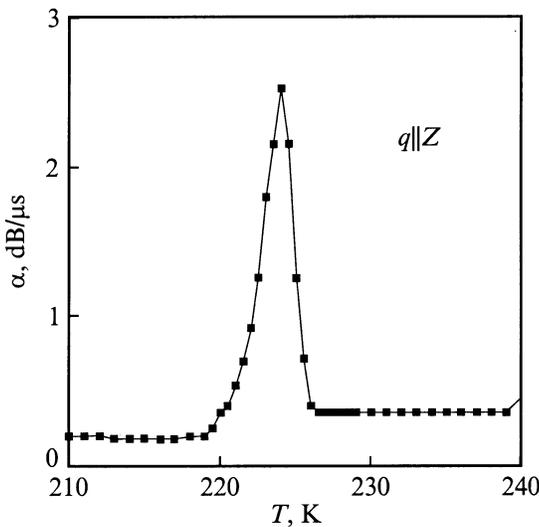


Рис. 4. Температурные зависимости затухания продольных акустических волн вдоль оси Z на частоте 15 МГц в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

3. Анализ экспериментальных результатов

Особенностью акустических свойств кристаллов глицин фосфита является четкая аномалия скорости в области сегнетоэлектрического фазового перехода для продольных волн, распространяющихся вдоль полярной оси Y (рис. 1). Обычно в сегнетоэлектриках такая аномалия подавляется дальнедействующими диполь-дипольными силами [5], за исключением тех случаев, когда в сегнетоэлектрической фазе кристаллов имеется мелкодоменная структура с размерами полярных доменов, много меньшими длины волны звука. В этом случае монодоменизация образца приводит к подавлению акустической аномалии. Поскольку монодоменизация образцов GPI не вызывает заметных изменений в характере аномалии [4], необходимо количественно проанализировать роль дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия в этих кристаллах.

Рассмотрим акустические и диэлектрические свойства кристаллов GPI в рамках модели псевдосообственно-го сегнетоэлектрического фазового перехода, используя следующее выражение для свободной энергии [8]:

$$F = \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6 + h\eta P + \frac{1}{2\chi_0}P^2 + d\eta^2S + g\eta^2S^2 + \frac{1}{2}c_0S^2, \quad (1)$$

где $\alpha = \lambda(T - T_c)$, $\gamma > 0$, η — неполярный параметр порядка, обладающий такими же трансформационными свойствами, как и поляризация P; S — деформация, χ_0 и c_0 — фоновые диэлектрическая восприимчивость и упругий модуль соответственно. В потенциал (1) может быть включен еще инвариант типа $\xi\eta^3P$, роль которого будет отмечена далее.

Из характера акустических аномалий (ярко выраженный нелинейный температурный ход скорости в сегнетофазе) в области сегнетоэлектрического перехода, представленных на рис. 5 и полученных при вычитании линейного вклада в скорость, экстраполированного из парафазы, следует, что сегнетоэлектрический фазовый переход близок к трикритической точке. Аналогичный вывод был сделан в [2] на основе анализа температурной зависимости спонтанной поляризации.

Рассмотрим два случая: 1) фазовый переход второго рода, близкий к трикритической точке, и трикритическая точка; 2) фазовый переход первого рода, близкий к трикритической точке.

1) Фазовый переход второго рода, близкий к трикритической точке, и трикритическая точка ($\beta^* = \beta - \frac{2d^2}{c_0} \geq 0$).

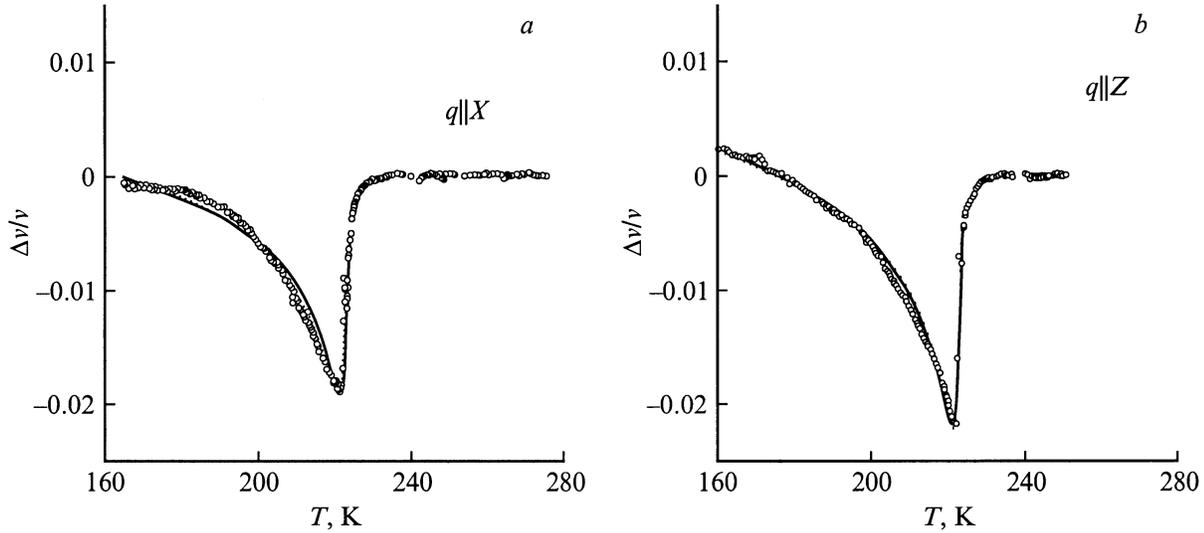


Рис. 5. Аномалии скорости продольных волн вдоль оси X (a) и Z (b) ($\mathbf{q} \perp \mathbf{P}_s$) в области сегнетоэлектрического фазового перехода, полученные при вычитании линейного вклада в скорость, экстраполированного из парафазы. Сплошные линии — расчет по формуле (17). Расчет по формуле (16) в масштабе рисунка дает практически такую же зависимость.

Уравнения состояний имеют следующий вид:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \alpha\eta + \beta\eta^3 + \gamma\eta^5 + hP + 2d\eta S = 0,$$

$$\frac{\partial F}{\partial P} = h\eta + \frac{1}{\chi_0} P = 0,$$

$$\frac{\partial F}{\partial S} = d\eta^2 + c_0 S = 0 \quad (\text{без учета инварианта } g\eta^2 S^2). \quad (2)$$

Из (2) получаем выражения для спонтанных значений η , P и S в сегнетоэлектрической фазе при $T < T'_c$

$$\eta_s^2 = \frac{\beta^*}{2\gamma} \left[\left(\frac{T'_c - T + \Delta T}{\Delta T} \right)^{1/2} - 1 \right],$$

$$P_s^2 = h^2 \chi_0^2 \eta_s^2,$$

$$S_s = -\frac{d}{c_0} \eta_s^2, \quad (3)$$

где $T'_c = T_c + \frac{h^2 \chi_0}{\lambda}$ — температура сегнетоэлектрического фазового перехода, $\Delta T = \frac{(\beta^*)^2}{4\lambda\gamma}$ характеризует близость фазового перехода к трикритической точке.

Для диэлектрической проницаемости в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах получаем следующие выражения:

$$\varepsilon_b = \varepsilon_\infty + \frac{C_+}{T - T'_c}, \quad T > T'_c, \quad (4)$$

$$\varepsilon_b = \varepsilon_\infty + \frac{C_+/4}{(\Theta_1^{1/2} - \Delta T^{1/2})(\Theta_1^{1/2} + \Delta T_1^{1/2})}, \quad T < T'_c, \quad (5)$$

где $\Theta_1 = T'_c - T + \Delta T$, $C_+ = (4\pi\chi_0^2 h^2)/\lambda$ — эффективная константа Кюри–Вейсса в параэлектрической фазе, $\Delta T_1 = d^4/(c_0^2 \lambda \gamma)$ определяет силу связи параметра порядка с деформацией и $\varepsilon_\infty = 1 + 4\pi\chi_0$.

Описание экспериментальной температурной зависимости диэлектрической проницаемости в парафазе, представленной на рис. 3, с помощью выражения (4) позволяет определить константу Кюри–Вейсса $C_+ = 190$ К и $\varepsilon_\infty = 6.5$ в исследуемых образцах.

Выражения для эффективного упругого модуля в сегнетоэлектрической фазе ($T < T'_c$) для квазипродольных волн, распространяющихся в направлениях, перпендикулярных оси спонтанной поляризации ($\mathbf{q} \perp \mathbf{P}_s$), и для упругого модуля $c \equiv c_{22}$ для чисто продольных волн вдоль оси второго порядка ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{P}_s$) в пределе $\omega\tau \ll 1$ (ω — частота акустической волны, τ — время релаксации параметра порядка) имеют вид

$$c = c_0 - \frac{c_0 \Delta T_1^{1/2}}{\Theta_1^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}}, \quad \mathbf{q} \perp \mathbf{P}_s, \quad (6)$$

$$c = c_0 - \frac{c_0 \Delta T_1^{1/2} (\Theta_1^{1/2} - \Delta T^{1/2})}{(\Theta_1^{1/2} + \Delta T_1^{1/2})(\Theta_1^{1/2} - \Delta T^{1/2}) + C_+/4\varepsilon_\infty}.$$

$$\mathbf{q} \parallel \mathbf{P}_s. \quad (7)$$

Появление в знаменателе выражения (7) отношения $C_+/4\varepsilon_\infty$, учитывающего дальнедействующее поле $E = -4\pi P$ [5–7], существенно модифицирует вид акустической аномалии, описываемой в отсутствие дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия выражением (6).

Температурная зависимость упругого модуля характеризуется скачком при температуре фазового перехода для направлений, перпендикулярных P_s (см. (6)), и мини-

мумом для направления вдоль P_s (см. (7)). Температура минимума упругого модуля в этом случае определяется следующим образом:

$$T_{\min} = T'_c - A \left[1 + \left(\frac{\Delta T}{A} \right)^{1/2} \right], \quad (8)$$

где $A = C_+/4\epsilon_\infty$. Видно, что температура минимума для фазовых переходов, близких к трикритической точке ($\Delta T \ll A$), определяется главным образом параметром A и сдвигается в сторону более низких температур при увеличении константы Кюри–Вейсса C_+ .

Из (7) можно также получить выражение для глубины минимума упругого модуля

$$(c - c_0)_{\min} = - \frac{c_0 \Delta T_1^{1/2}}{\Delta T^{1/2} + \Delta T_1^{1/2} + 2A^{1/2}}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что чем сильнее связь параметра порядка с деформацией, т.е. чем больше ΔT_1 , тем глубже минимум ($\Delta T, \Delta T \ll A$).

Для трикритической точки ($\beta^* = 0$) выражения для диэлектрической проницаемости и упругого модуля можно получить из (4)–(7), положив $\Delta T = 0$. Из (8) следует, что для трикритической точки положение минимума упругого модуля максимально приближено к температуре фазового перехода. В наших кристаллах глицин фосфита параметр $A \cong 7$ К, и в случае трикритической точки, как следует из (8), минимум упругого модуля и соответственно скорости звука должен быть при температуре на 7 К ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

2) Фазовый переход первого рода, близкий к трикритической точке ($\beta^* \leq 0$). Равновесные значения η , P и S в сегнетоэлектрической фазе при $T < T_0$ (T_0 — температура сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода, при которой равны энергии параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \eta_s^2 &= - \frac{\beta^*}{2\gamma} \left[\left(\frac{T'_c - T + \Delta T}{\Delta T} \right)^{1/2} + 1 \right], \\ P_s^2 &= h^2 \chi_0^2 \eta_s^2, \\ S_s &= - \frac{d}{c_0} \eta_s^2. \end{aligned} \quad (10)$$

В пределе низких частот ($\omega\tau \ll 1$) выражения для упругого модуля в сегнетоэлектрической фазе при $T < T_0$ для продольных волн, распространяющихся перпендикулярно \mathbf{P}_s и параллельно \mathbf{P}_s , имеют вид

$$c = c_0 - \frac{c_0 \Delta T_1^{1/2}}{\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}}, \quad \mathbf{q} \perp \mathbf{P}_s, \quad (11)$$

$$c = c_0 - \frac{c_0 \Delta T_1^{1/2} (\Theta_2^{1/2} + \Delta T^{1/2})}{(\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2})(\Theta_2^{1/2} + \Delta T^{1/2}) + A}, \quad \mathbf{q} \parallel \mathbf{P}_s. \quad (12)$$

Здесь $\Theta_2 = T_0 - T + (1/4)\Delta T$, $T_0 = T'_c + (3/4)\Delta T$ — температура фазового перехода первого рода, определяемая из условия равенства энергий параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз.

Величины скачков упругого модуля при $T = T_0$ описываются выражениями

$$\begin{aligned} \frac{\Delta c}{c_0} &= - \frac{\Delta T_1^{1/2}}{\Delta T_1^{1/2} + \frac{1}{2}\Delta T^{1/2}} \\ &= - \frac{2d^2}{\beta^* c_0} \frac{\Delta T^{1/2}}{\left(\Delta T_1^{1/2} + \frac{1}{2}\Delta T^{1/2} \right)}, \quad \mathbf{q} \perp \mathbf{P}_s, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta c}{c_0} &= - \frac{\Delta T_1^{1/2}}{\Delta T_1^{1/2} + \frac{1}{2}\Delta T^{1/2} + \frac{2A}{3\Delta T^{1/2}}} \\ &= - \frac{2d^2}{\beta^* c_0} \frac{\Delta T^{1/2}}{\left(\Delta T_1^{1/2} + \frac{1}{2}\Delta T^{1/2} + \frac{2A}{3\Delta T^{1/2}} \right)}, \quad \mathbf{q} \parallel \mathbf{P}_s. \end{aligned} \quad (14)$$

Как следует из (14), при фазовом переходе первого рода, несмотря на подавление аномалии дальнедействующим полем, скачок упругого модуля при фазовом переходе сохраняется, а его величина существенным образом зависит от параметров термодинамического потенциала. Скачок тем меньше, чем больше параметр A и чем ближе фазовый переход первого рода к трикритической точке при одинаковой стрикционной силе связи параметра порядка с деформацией.

Проведем количественный анализ акустических аномалий в области сегнетоэлектрического фазового перехода сначала для продольных волн, распространяющихся в направлениях, перпендикулярных спонтанной поляризации ($\mathbf{q} \perp \mathbf{P}_s$), в случае трикритической точки с использованием выражения (6) и в случае фазового перехода первого рода, близкого ко второму, с использованием выражения (11). Поскольку скорость акустических волн в сегнетоэлектрической фазе при $T \leq 200$ К превышает значение скорости в парафазе, необходимо кроме стрикционной связи параметра порядка с деформацией вида $d\eta^2 S$ учитывать вклад в акустические аномалии энергии взаимодействия, квадратичной по параметру порядка и по деформации, вида $g\eta^2 S^2$. Этот вклад учитывается в виде статической добавки к упругому модулю, пропорциональной квадрату параметра порядка

$$c = c_0 + 2g\eta^2. \quad (15)$$

Из уравнения Ландау–Халатникова для параметра порядка и уравнения движения для упругих смещений получаем выражения для скорости продольных волн в случае трикритической точки и фазового перехода первого

Таблица 2. Вклады стрикционной энергии $d\eta^2 S$ и энергии, квадратичной по параметру порядка и по деформации $g\eta^2 S^2$, описываемые параметрами $\Delta T_1 = d^4/c_0^2 \lambda \gamma$ и $G = c_0^2 \gamma/g^2 \lambda$, в аномалии скорости продольных акустических волн вдоль направлений X , Y и Z кристалла GPI

Направление	Трикритическая точка ($\Delta T = 0$)		Фазовый переход первого рода ($\Delta T \cong 0.6$ К)	
	$(\Delta T_1)^{1/2}, \text{K}^{1/2}$	$G^{1/2}, 10^3 \text{K}^{1/2}$	$(\Delta T_1)^{1/2}, \text{K}^{1/2}$	$G^{1/2}, 10^3 \text{K}^{1/2}$
X	0.10	1.1	0.13	0.90
Y ($A = 7$)	0.29	0.27	0.26	0.33
Z	0.12	0.83	0.14	0.80

рода, которые с учетом биквадратичной связи параметра порядка с деформацией принимают следующий вид:

трикритическая точка, $\mathbf{q} \perp \mathbf{P}_s$, $T < T'_c$,

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \left\{ 1 - \frac{\Delta T_1^{1/2}}{[(T'_c - T)^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}] \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}} \right\}^{1/2} - 1 + \left(\frac{T'_c - T}{G} \right)^{1/2}, \quad (16)$$

где $\tau = \tau_0 \left\{ (T'_c - T)^{1/2} [(T'_c - T)^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}] \right\}^{-1}$,
 $\tau_0 = (4L\lambda)^{-1}$, L — кинетический коэффициент,
 $G = c_0^2 \gamma/g^2 \lambda$;

фазовый переход первого рода, $\mathbf{q} \perp \mathbf{P}_s$, $T < T_0$,

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta T_1^{1/2}}{\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}}{G^{1/2}}, \quad (17)$$

где $\tau = \tau_0 [(\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2})(\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2})]^{-1}$.

Из сравнения экспериментальных данных с выражениями (16) и (17) можно найти параметры ΔT_1 и G , определяющие стрикционный и биквадратичный вклады в скорость в направлениях X и Z (табл. 2).

Как видно из рис. 5, экспериментальные зависимости скорости одинаково хорошо описываются теоретическими зависимостями (16) и (17) при использовании значений параметров, приведенных в табл. 2. Следует при этом отметить, что при слабой первородности фазового перехода ($\Delta T \cong 0.6$ К) расчетные значения параметров ΔT_1 и G для трикритической точки и фазового перехода первого рода отличаются не очень сильно.

Для описания аномалии скорости по формулам (16) и (17) в непосредственной близости от температуры фазового перехода потребовалось введение достаточно больших времен релаксации параметра порядка $\tau_0 \cong 10^{-8}$ с · К. Оценим динамические свойства параметра порядка из аномалии затухания акустических волн в области фазового перехода за счет стрикционной связи параметра порядка с деформацией в направлениях, перпендикулярных оси спонтанной поляризации ($\mathbf{q} \perp \mathbf{P}_s$), для фазовых переходов в трикритической точке и первого рода соответственно

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{\Delta T_1^{1/2}}{(T'_c - T)^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad T < T'_c, \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{\Delta T_1^{1/2}}{(T_0 - T + \frac{1}{4} \Delta T)^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad T < T_0. \quad (19)$$

Подставляя экспериментальные данные для затухания продольных акустических волн в направлении Z , представленные на рис. 4, в выражения (18) и (19), получаем значение $\tau_0 \cong 10^{-9}$ с · К. Это значение τ_0 на порядок меньше значения τ_0 , полученного из обработки данных по скорости. Это может быть связано с тем, что вблизи T_c изменения скорости уменьшаются из-за статических дефектов [9]. При этом времена релаксации параметра порядка, полученные из затухания акустических волн и диэлектрических измерений [3], совпадают.

Теперь проанализируем аномалии скорости для продольных волн вдоль полярной оси ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{P}_s$). Выражения для скорости с учетом биквадратичного взаимодействия параметра порядка с деформацией имеют следующий вид трикритическая точка, $\mathbf{q} \parallel \mathbf{P}_s$, $T < T'_c$,

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \left\{ 1 - \frac{\Delta T_1^{1/2} (T'_c - T)^{1/2}}{[(T'_c - T)^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}] (T'_c - T)^{1/2} + A} \times \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\}^{1/2} - 1 + \left(\frac{T'_c - T}{G} \right)^{1/2}, \quad (20)$$

где $\tau = \tau_0 \{ [(T'_c - T)^{1/2}] [(T'_c - T)^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}] + A \}^{-1}$;
 фазовый переход первого рода, $\mathbf{q} \parallel \mathbf{P}_s$, $T < T_0$,

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta T_1^{1/2} (\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2})}{(\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2})(\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}) + A} \times \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}}{G^{1/2}}, \quad (21)$$

где $\tau = \tau_0 [(\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2})(\Theta_2^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}) + A]^{-1}$.

Описание экспериментальных данных для скорости в направлении оси Y с помощью выражений (20) и (21) позволяет определить параметры ΔT_1 и G , представленные также в табл. 2.

Теоретические зависимости температурного изменения скорости вдоль оси Y в сегнетоэлектрической фазе, рассчитанные по выражениям (20) и (21) для трикритической точки и фазового перехода первого рода, представлены на рис. 6 вместе с экспериментальными

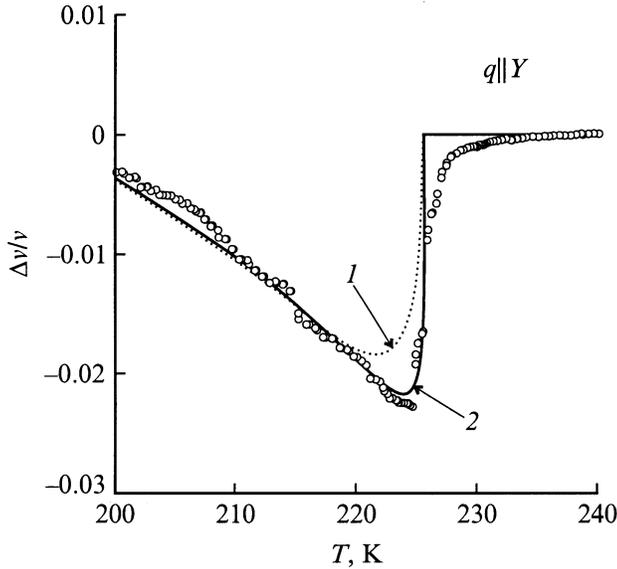


Рис. 6. Изменения скорости продольных волн вдоль оси Y (ось спонтанной поляризации) ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{P}_s$) в области сегнетоэлектрического фазового перехода, полученные при вычитании линейного вклада в скорость, экстраполированного из парафазы. Кривые 1 и 2 — расчет по формулам (20) (трикритическая точка) и (21) (фазовый переход первого рода), точки — эксперимент.

зависимостями. Видно, что теоретические зависимости в случае фазового перехода первого рода (сплошная кривая 2) лучше описывают экспериментальную зависимость вблизи фазового перехода. Из формулы (14), используя параметры, указанные в табл. 2, можно определить величину скачка скорости для продольных волн вдоль оси Y , обусловленную первородностью фазового перехода. Величина скачка составляет примерно 2.5% и находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Рассмотрим влияние дальнедействующего поля на аномалии скорости вдоль полярной оси (упругий модуль c_{22}) на примере фазового перехода в трикритической точке. На рис. 7 представлены расчетные зависимости аномалии скорости при фазовом переходе, а также отдельно вклады, обусловленные стрикционной энергией $d\eta^2 S$ и энергией $g\eta^2 S^2$ с учетом ($A = 7$) и без учета дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия. Диполь-дипольное взаимодействие вызывает уменьшение стрикционного вклада и частичное подавление аномалии скорости. Учет биквадратичного вклада приводит к тому, что минимум скорости смещается в сторону T'_c так, что суммарная аномалия скорости вдоль полярной оси с учетом диполь-дипольного взаимодействия оказывается примерно в 4 раза меньше, чем без учета диполь-дипольных сил, и имеет почти такой же вид и величину, что и перпендикулярно полярной оси. Четкий характер аномалии скорости вдоль оси Y , подобный аномалиям вдоль осей X и Z , связан

с относительно большим в этом направлении вкладом в скорость энергии вида $g\eta^2 S^2$, который не подавляется дальнедействующим полем.

Поскольку аномалии скорости вдоль оси Y лучше описываются при предположении о небольшой первородности фазового перехода при величине максимального термодинамического гистерезиса $\Delta T \cong 0.6$ К, оценим величину скачка спонтанной поляризации в этом случае и сравним ее с результатами [2].

Температурные зависимости поляризации, полученные в работе [2], характеризуются насыщением при $T < 200$ К. Насыщение поляризации можно учесть при введении в термодинамический потенциал инварианта вида $\xi\eta^3 P$ ($\xi > 0$). При этом равновесные значения η описываются выражением (10), где $\beta^* \equiv \beta^{**}$ и $\gamma \equiv \gamma^*$ ($\beta^{**} < 0$ и γ^* — константы, перенормированные при введении инварианта $\xi\eta^3 P$), а выражение для спонтанной поляризации принимает следующий вид:

$$P_s = -\chi_0 h \eta \left(1 + \frac{\xi}{h} \eta^2 \right), \quad (22)$$

где $h < 0$. Подставляя в (22) выражение для параметра порядка η из (10), при $\Delta T \cong 0.6$ К из экспериментальной зависимости $P(T)$ [2] получаем значение параметра $(\xi\beta^{**})/(2h\gamma) = 0.025$. Относительный скачок поляризации при этом будет составлять $P(T_0)/P(150 \text{ К}) = 0.17$ или в абсолютных единицах $\Delta P = 0.085 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($P_s(150 \text{ К}) = 0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Такое значение поляризации меньше чувствительности эксперимента вблизи фазового перехода.

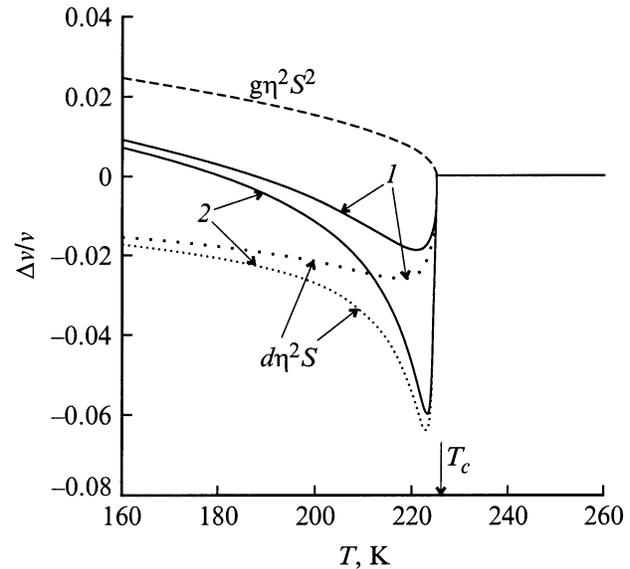


Рис. 7. Расчетные зависимости аномалии скорости при фазовом переходе в трикритической точке (сплошные кривые), а также отдельно вклады, обусловленные стрикционной энергией $d\eta^2 S$ и энергией $g\eta^2 S^2$ с учетом ($A = 7$) и без учета ($A = 7$) дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия.

Отметим, что при анализе акустических данных инвариант $\xi\eta^3P$ не учитывался. Учет его приводит к следующему выражению для упругого модуля вдоль оси Y в пределе низких частот в трикритической точке:

$$c = c_0 - \frac{c_0 \Delta T_1^{1/2} (T'_c - T)^{1/2}}{[(T'_c - T)^{1/2} + \Delta T_1^{1/2}] (T'_c - T)^{1/2} + A [1 + 6(\frac{\xi}{h})\eta^2 + 9(\frac{\xi}{h})^2\eta^4]}. \quad (23)$$

Расчеты показали, что при экспериментальных значениях параметра $(\xi\lambda^{1/2})/(h\gamma^{1/2}) \cong -0.025$ вклад инварианта $\xi\eta^3P$ в акустические аномалии не является существенным.

Таким образом, в рамках модели псевдособственного сегнетоэлектрического фазового перехода проведено согласованное описание диэлектрических и акустических свойств кристаллов GPI. Использование этой модели формально не ограничено какими-либо параметрами системы, например случаем малых констант Кюри–Вейсса, а обусловлено механизмом возникновения сегнетоэлектрического состояния и возможностью описания свойств кристалла. Сложный характер смещений при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристаллах GPI [10] также указывает на возможность псевдособственного характера сегнетоэлектрического упорядочения в этих кристаллах.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зайцевой за ориентацию кристаллов и В.А. Янковской за приготовление образцов.

Список литературы

- [1] M.-Th. Averbuch-Pouchot. *Acta Cryst.* **C49**, 85 (1993).
- [2] S. Dacko, Z. Czaplа, J. Baran, M. Drozd. *Phys. Lett.* **A223**, 217 (1996).
- [3] R. Tchukvinskyi, Z. Czaplа, R. Sobiestankas, A. Brilingas, J. Grigas, J. Baran. *Acta Phys. Pol.* **A92**, 6, 1191 (1997).
- [4] J. Furtak, Z. Czaplа, A.V. Kityk. *Z. Naturforsch.* **52a**, 778 (1997).
- [5] С.Я. Гегузина, М.А. Кривоглаз. *ФТТ* **9**, 11, 3095 (1967).
- [6] Г.А. Смоленский, И.Г. Синий, А.К. Таганцев, С.Д. Прохорова, В.Д. Миквабия, В. Виндш. *ЖЭТФ* **88**, 1020 (1985).
- [7] I.G. Siny, G.O. Andrianov, A.I. Fedoseev, V.V. Lemanov, M.D. Volnyansky. *J. Phys.* **C7**, 4283 (1995).
- [8] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1995).
- [9] A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. *Defects and Structural Phase Transitions*. Gordon and Breach, N.Y. (1987).
- [10] P. Morawski, M. Gramza, J. Goslar, W. Hilczer, L. Szczepańska, S.K. Hoffmann. *Ferroelectric Lett.* **23**, 121 (1998).