© 1991

ТЕПЛОВЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА СЛАБЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ LGO И TSCC

Б. А. Струков, М. Ю. Кожевников, Х. А. Низомов, М. Д. Волнянский

Проведены исследования тепловых и упругих свойств кристаллов LGO и TSCC, относящихся к слабым сегнетоэлектрикам. Обнаружена значительная разница в протяженности аномалий теплоемкости и упругих модулей обоих кристаллов в параэлектрической фазе, что является следствием различия в величине коэффициентов β^σ (при постоянном напряжении) и β^u (при постоянной деформации). Отмечено также различие в аналитической форме температурной зависимости аномальных частей упругих модулей кристаллов LGO и TSCC в параэлектрической фазе, что определяется различной степенью влияния деполяризующего электрического поля.

В последнее время все более пристальное внимание уделяется исследованию критических явлений в новом классе сегнетоэлектриков, получивших название «слабые» ввиду малости постоянной Кюри—Вейсса $C_{\text{КВ}}$ и величины спонтанной поляризации P_s. К таким кристаллам относятся, в частности, кристаллы гептагерманата лития $Li_2Ge_7O_{15}$(LGO) (P_s=0.03 мкКл/см^2, $C_{\text{КВ}}$=4.6 K) и кристаллы трисаркозинкальций хлорида $(CH_3—NH—CH_2—COOH)_3 \cdot CaCl_2$ (TSCC) (P_s=0.27 мкКл/см^2, $C_{\text{КВ}}$= =50 K). Эти кристаллы проявляют ряд особенностей, отличающих их от обычных собственных сегнетоэлектриков. Благодаря малости эффективного заряда мягкой моды влияние дальнодействующих кулоновских сил не является здесь определяющим. Поэтому следует ожидать, что критические явления в слабых сегнетоэлектриках будут близки к наблюдающимся при несегнетоэлектрических структурных фазовых переходах 2-го рода (обратная корневая зависимость теплоемкости, упругих модулей, коэффициентов теплового расширения при $T > T_c$). Точнее говоря, можно ожидать кроссоверного поведения этих величин — перехода от обратной корневой к логарифмической зависимости при $T \to T_c$; при этом следует ожидать, что область логарифмической особенности должна сжиматься по мере «ослабления» сегнетоэлектрических свойств [1, 2].

Имеющиеся экспериментальные данные качественно подтверждают эти соображения. В частности, было обнаружено, что в обоих кристаллах (LGO и TSCC) имеет место аномальное поведение скорости распространения упругих волн в направлении полярной оси [3, 4] в отличие от, например, кристаллов TGS, где деполяризующее поле практически полностью подавляет эту аномалию [5]. В кристаллах TSCC были обнаружены логарифмические поправки к диэлектрической проницаемости [6] и теплоемкости [7]. В [8] на частотах $\sim 10^{10}$ Гц зарегистрировано кроссоверное поведение флуктуационного вклада в упругие модули кристаллов TSCC и LGO. На ультразвуковых частотах ($\sim 2 \cdot 10^7$ Гц) была обнаружена лишь логарифмическая поправка к упругим модулям в пара- и сегнетоэлектрической фазах [9].

В данной работе проведены сравнительное исследование и сопоставление тепловых и упругих свойств кристаллов LGO и TSCC в области фазового перехода и в широком интервале температур. Данные по ско-

рости звука кристалла TSCC были любезно предоставлены авторам проф. Г. Зорге.

Для измерения теплоемкости мы использовали автоматический низкотемпературный адиабатический калориметр, управляемый компьютерно-измерительной системой АКСАМИТ производства НПО ВНИИФТРИ, обеспечивающей точность 0.2 % на образцах объемом 1 см³. Измерения скорости распространения продольных УЗВ проводились на частоте $\sim 10^7$ Гц с использованием интерференционного метода, относительная точность определения скорости УЗВ которого 0.01 %. Измерения тепло-

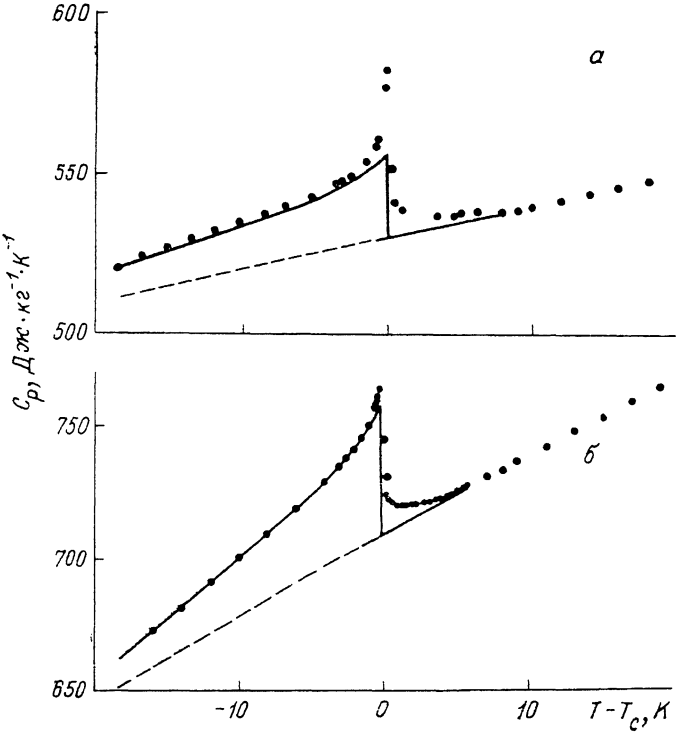

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристаллов LGO (*а*) и TSCC (*б*).

емкости и скорости упругих волн кристалла LGO проводились на монокристаллических образцах, вырезанных из одного кристалла.

На рис. 1, *а*, *б* представлены температурные зависимости теплоемкости кристаллов LGO и TSCC в интервале температур -20 К $< T-T_c <$ < 20 К. Видно, что в области фазового перехода ($T_c=284.3$ К для LGO и 130.7 К для TSCC) имеет место λ-образная аномалия теплоемкости. Избыточная теплоемкость в параэлектрической фазе обоих кристаллов наблюдается в интервале температур ~ 5 К. Проведенная пунктиром на обоих графиках линия соответствует базовой (решеточной) части теплоемкости кристаллов $C_{\text{реш}}$, определенной с помощью интерполяции полиномом таким образом, чтобы отклонение экспериментальных точек от этой линии вдали от T_c не превышало 0.2 %.

На рис. 2, *а*, *б* показана температурная зависимость упругих модулей C_{22} (для кристалла TSCC) и C_{33} (для кристалла LGO), рассчитанных обычным образом через соответствующие значения скоростей продольных ультразвуковых волн для направлений, параллельных направлению спонтанной поляризации P_s. Отметим, что для кристалла TSCC P_s направлена вдоль оси [010], а для LGO — вдоль оси [001]. Обращает на себя внимание протяженность аномалий упругих модулей в параэлектрической фазе. Видно, что область, где проявляется флуктуационный вклад

в упругие модули, для обоих кристаллов существенно больше, чем область, где проявляется аналогичный вклад в теплоемкость. Также видно, что при понижении температуры в полярной фазе величины упругих модулей для обоих кристаллов не достигают своего базового значения так, как это происходит с теплоемкостью в области температур, где спонтанная поляризация обоих кристаллов становится практически постоянной. Этот факт дает основание говорить о скачке базового значения C_{ii}^0 упругих модулей в точке фазового перехода. Аномальные части теплоем-

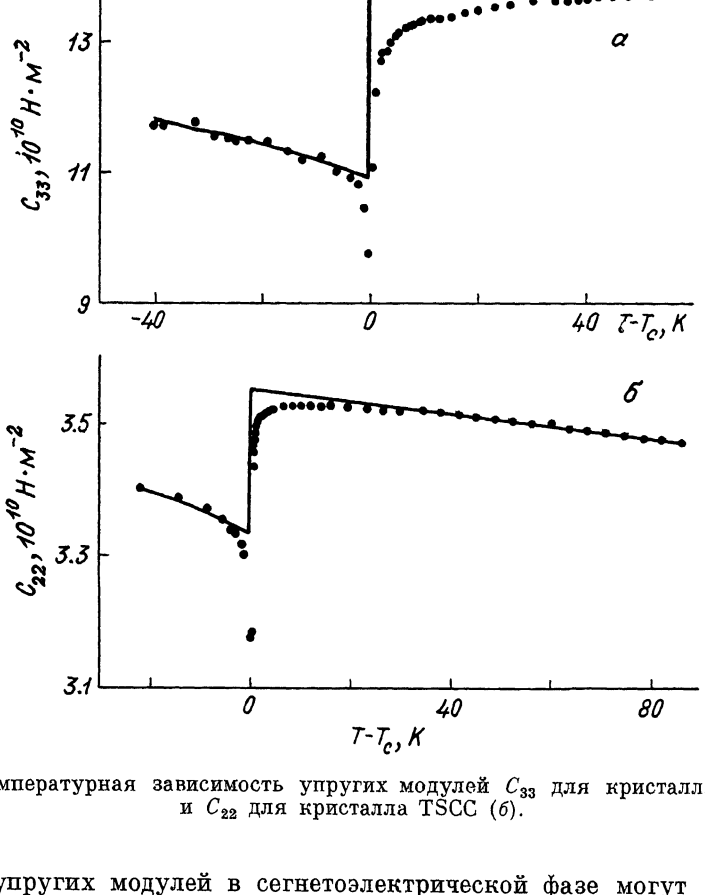

Рис. 2. Температурная зависимость упругих модулей C_{33} для кристалла LGO (*а*) и C_{22} для кристалла TSCC (*б*).

кости и упругих модулей в сегнетоэлектрической фазе могут быть, согласно теории Ландау, представлены в виде

$$\left[\frac{C_{\text{эксп}} - C_{\text{реш}}}{T}\right]^{-2} = \frac{4(\beta^\sigma)^2}{\alpha^4} - \frac{16\gamma}{\alpha^3}(T - T_c), \tag{1}$$

$$(C_{ii}^0 - C_{ii})^{-2} = \frac{(\beta^u)^2}{4q_{ii}^4} - \frac{\alpha\gamma}{q_{ii}^4}\frac{\beta^u}{\beta^\sigma}(T - T_c), \tag{2}$$

где $C_{\text{эксп}}$, C_{ii} — измеренные значения теплоемкости и упругих модулей; α, β, γ — коэффициенты разложения термодинамического потенциала кристалла (причем β^σ — при постоянном напряжении, β^u — при постоянной деформации); q_{ii} — электрострикционный коэффициент, связывающий напряжение σ и P_s^2. Необходимо отметить, что β^σ и β^u связаны соотношением [10]

$$\beta^u \approx \beta^\sigma + \frac{q_{ii}^2}{C_{ii}^0}. \tag{3}$$

На рис. 3, *а*, *б* и 4, *а*, *б* представлены зависимости $(\Delta C_p/T)^{-2}$ и $(\Delta C_{ii})^{-2}$ от $T_c - T$ для кристаллов LGO и TSCC. Из этих рисунков видно, что

все эти зависимости являются линейными в довольно широком интервале температур. Вместе с тем, как видно из рис. 3, *а*, *б*, вблизи T_c ($T_c - T \sim$ ~ 3 K для LGO и ~ 1 K для TSCC) экспериментальные точки систематически отклоняются вниз от прямой, что свидетельствует о более высоких значениях теплоемкости, чем это следует из теории Ландау и соотношения (1), причем для кристалла LGO это отклонение гораздо сильнее, чем для TSCC. Для упругих модулей (рис. 4, *а*, *б*) отклонения от прямой проявляются в более широком интервале температур (~ 10 K для LGO и ~ 5 K для TSCC), что показывает на различие в протяженности критических интервалов для теплоемкости и модулей упругости. Эти отклоне-

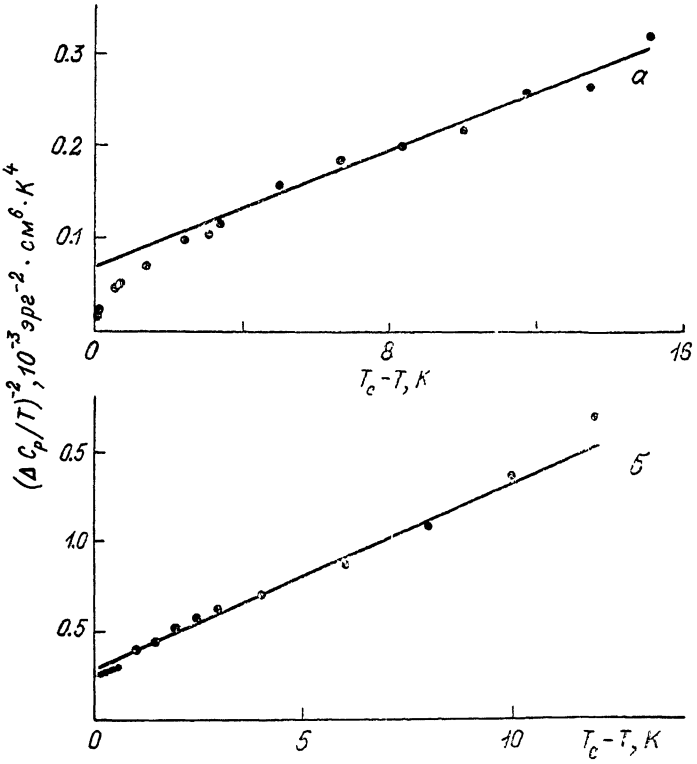

Рис. 3. Зависимость величины $(\Delta C_p/T)^{-2}$ от $T_c - T$ для кристаллов LGO (*а*) и TSCC (*б*).

ния могут быть связаны с флуктуациями параметра порядка. Полученные результаты дают возможность вычислить коэффициенты разложения по формуле (1). Величины оказались равными: для LGO $\alpha = 2.73$ K^{-1}, $\beta = 0.87 \cdot 10^{-1}$, $\gamma = 0.202 \cdot 10^{-3}$ (ед. CGSE); для TSCC $\alpha = 0.25$ K^{-1}, $\beta = 0.53 \cdot 10^{-3}$, $\gamma = 0.104 \cdot 10^{-6}$ (ед. CGSE) (величины α для обоих кристаллов определены по результатам измерений диэлектрической проницаемости, выполненных в [3, 11] для LGO и TSCC соответственно). По этим данным части температурной зависимости теплоемкости и упругих модулей обоих кристаллов, которые могут быть соотнесены с теорией Ландау, были рассчитаны до точки фазового перехода и показаны на рис. 1, *а*, *б* и 2, *а*, *б* сплошными линиями. Из тепловых данных (1) была проведена оценка близости фазового перехода в обоих кристаллах к трикритической точке T_n по формуле

$$T_n - T_c = \frac{(\beta^2)^2}{4\alpha\gamma}. \qquad (4)$$

Степень близости оказалась равной ~ 15 K для кристалла LGO и ~ 3 K для TSCC. Нам представляется более справедливым расчет этой величины именно по тепловым данным (1), а не по упругим, ввиду того что, во-пер-

вых, базовое значение упругих модулей для обоих кристаллов C^0_{ii} испытывает скачок при T_c, во-вторых, в уравнение (2) входят 4 неизвестные величины (β^σ, β^u, q_{ii} и γ). Именно поэтому наши оценки по степени близости к T_n заметно отличаются от полученных ранее по упругим данным [9].

Рассмотрим теперь поведение упругих модулей обоих кристаллов в параэлектрической фазе, где наблюдается наличие значительной аномалии упругих модулей обоих кристаллов в широком интервале температур ($\Delta T_{кр}$ ~40 K для LGO и ~15 K для TSCC). Эти величины существенно отличаются от критического интервала для теплоемкости обоих

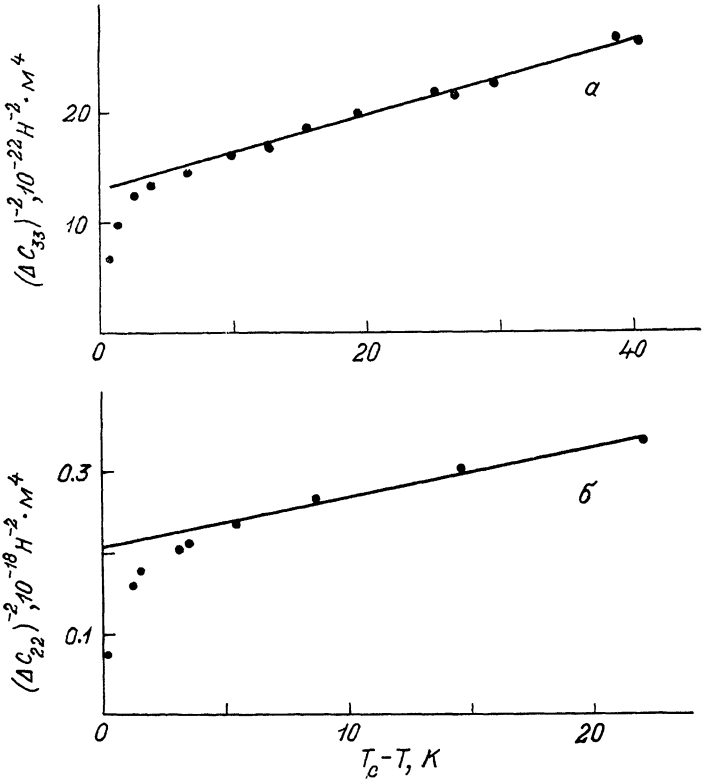

Рис. 4. Температурная зависимость величины $(\Delta C_{33})^{-2}$ для кристалла LGO (*а*) и $(\Delta C_{22})^{-2}$ для кристалла TSCC (*б*).

кристаллов, который составляет ~5 K для LGO и TSCC. Заметим, что аномальные части этих физических величин вблизи T_c связаны между собой соотношениями Яновца—Пиппарда [12]. На рис. 5, *а*, *б* аномальные части упругих модулей $C^0_{ii}-C_{ii}$ для обоих кристаллов построены в функции величины $\Delta C_p/T$. Полученные линейные зависимости при $T < T_c$ свидетельствуют о выполнении соотношений Яновца—Пиппарда в широком интервале температур T_c-T ~20 K. При $T > T_c$ замечено существенное изменение наклона получившейся линейной зависимости по сравнению с областью $T < T_c$. Далее мы покажем, что изменение коэффициента связи в соотношениях Яновца—Пиппарда при переходе через T_c, а также большая чувствительность упругих модулей слабых сегнетоэлектриков к флуктуационным эффектам (по сравнению с теплоемкостью) возникают из-за различия между коэффициентами β^σ и β^u, определяющими скачок соответствующей термодинамической величины при T_c. Аналогичная ситуация отмечалась ранее для несегнетоэлектрических переходов [13] и в некоторых типах жидких кристаллов [14].

Действительно, скачки теплоемкости и модуля упругости C_{ii} в рамках теории Ландау определяются соотношениями

$$\Delta C_p^{л} = \frac{\alpha^2 T}{\alpha \beta^{\sigma}}, \tag{5}$$

$$\Delta C_{ii}^{л} = \frac{q_{ii}^2}{2\beta^{u}}, \tag{6}$$

где β^{σ} и β^{u} связаны уравнением (3).

Критический интервал, т. е. область неприменимости теории Ландау, может быть оценен соотношениями

$$\Delta C_p^{л} \leqslant \Delta C_p^{фл}, \tag{7}$$

$$\Delta C_{ii}^{л} \leqslant \Delta C_{ii}^{фл}, \tag{8}$$

где справа в соотношениях стоят флуктуационные вклады в соответствующие термодинамические величины. Следуя [14, 15], имеем (пренебре-

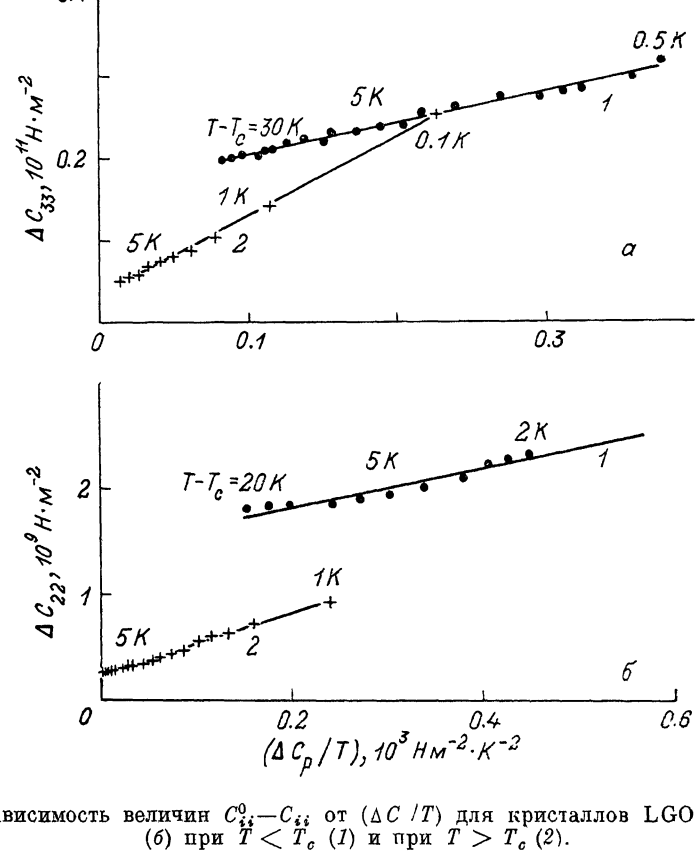

Рис. 5. Зависимость величин $C_{ii}^0 - C_{ii}$ от $(\Delta C/T)$ для кристаллов LGO (*а*) и TSCC (*б*) при $T < T_c$ (*1*) и при $T > T_c$ (*2*).

гая эффектом подавления флуктуаций параметра порядка деполяризующим электрическим полем)

$$\Delta C_p^{фл} = \frac{k_Б T^2 x^{3/2}}{8\pi\delta^{3/2}} (T - T_c)^{-1/2}, \tag{9}$$

$$\Delta C_{ii}^{фл} = -\frac{q_{ii}^2 k_Б T}{8\pi\delta^{3/2}\alpha^{1/2}} (T - T_c)^{-1/2}, \tag{10}$$

где δ — корреляционный параметр, $k_Б$ — постоянная Больцмана.

Из уравнений (9), (10) следует выполнимость соотношений Яновца—Пиппарда при $T > T_c$ с коэффициентом пропорциональности $(\Delta C_p^{фл} T^{-1}) = -q_{ii}^2/\alpha^2$; заметим, что в сегнетофазе это отношение равно (см. урав-

нения (5), (6)) — (q_{ii}^2/α^2) (β^σ/β^u). Учитывая уравнения (5), (6) совместно с (7), (8) и (9), (10), получаем оценку для величины критической области

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{k_{\text{Б}}^2 T^2}{16\pi^2\delta^3\alpha}(\beta^c)^2, \tag{11}$$

для теплоемкости и

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{k_{\text{Б}}^2 T^2}{16\pi^2\delta^3\alpha}(\beta^u)^2 \tag{12}$$

для модуля упругости.

К сожалению, сделать численные оценки величины β^u для обоих кристаллов с достаточной точностью нам не удалось из-за отсутствия дан-

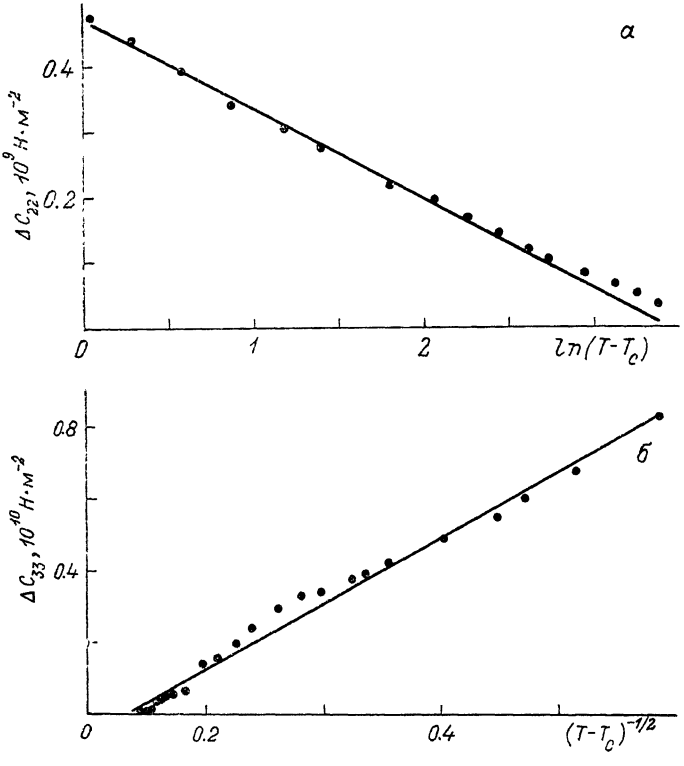

Рис. 6. Зависимость ΔC_{22} для кристалла TSCC от $\ln(T-T_c)$ (*а*) и зависимость ΔC_{33} для кристалла LGO от $(T-T_c)^{-1/2}$ (*б*).

ных для определения величины q_{ii}. Из наклона прямых на рис. 5, *а*, *б* для $T > T_c$ и $T < T_c$ получаем $\beta^u \approx 2.5\ \beta^\sigma$ для LGO и $\approx 1.5\ \beta^\sigma$ для TSCC, что и приводит к значительной разнице в критических интервалах для этих термодинамических величин.

Как уже говорилось выше, в работах [2, 8] показано наличие кроссовера от логарифмической к обратной корневой зависимости аномальной части упругого модуля кристалла TSCC. В связи с этим нами было установлено, что температурные зависимости аномальных частей упругих модулей кристаллов LGO и TSCC в параэлектрической фазе существенно различаются. На рис. 6, *а* представлена зависимость ΔC_{22} кристалла TSCC от $\ln(T-T_c)$. Видно, что эта зависимость является линейной по крайней мере при $T-T_c < 10$ K, что говорит о частичном подавлении флуктуаций деполяризующим электрическим полем. Это совпадает с оценками, сделанными в работе [2], где температурная область влияния поля $T_r-T_c \sim 8 \div 9$ K. На рис. 6, *б* представлена зависимость ΔC_{33} кристалла LGO от $(T-T_c)^{-1/2}$. Видно, что она линейна при $T-T_c > 2$ K, т. е. в кристалле LGO почти отсутствует подавление флуктуаций деполяри-

зующим полем ввиду его малости, что соответствует оценке, согласно которой $T_r - T_c \approx 2 \div 3$ K [2]. Следует отметить, что в чистом кристалле LGO мы не получили логарифмической зависимости ΔC_{33} от $T - T_c$ в связи с большим затуханием вблизи T_c, но на образцах LGO с примесью 8 и 25 % Na такая зависимость нами получена в области температур $0.1 < T - T_c < 2$ K и обнаружен кроссовер от логарифмической к корневой зависимости аномальной части упругого модуля.

В дальнейшем предполагается более детальное исследование чистого кристалла LGO вблизи T_c с целью доказать реальное существование кроссовера в статических упругих модулях и теплоемкости слабых сегнетоэлектриков. Таким образом, нами сделана попытка анализа критического поведения некоторых термодинамических величин слабых сегнетоэлектриков и выявлены некоторые различия, обусловленные различной степенью влияния деполяризующего электрического поля.

В заключение авторы выражают глубокую признательность профессору Зорге за предоставленные данные по скорости звука кристалла TSCC, а также доктору Альберсу и доктору Клопперпиперу за предоставленный образец кристалла TSCC.

Список литературы

[1] Таганцев А. К., Синий И. Г., Прохорова С. Д. // Изв. АН СССР. 1987. Т. 51. № 12. С. 2082—2089.
[2] Смоленский Г. А., Синий И. Г., Таганцев А. К., Прохорова С. Д., Миквабия В. Д., Виндш В. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 1020—1033.
[3] Wada M., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. N 9. P. 193—199.
[4] Sorge C., Straube U., Ivanov N. R. // Phys. Stat. Sol. 1981. V. 65. P. 189—196.
[5] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1983. С. 73.
[6] Sanvold E., Courtens E. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 12. P. 5660—5665.
[7] Tello M. J., Perez-Jubindo M. A., Lopez-Echarri A., Socias C. // Sol. St. Comm. 1984. V. 50. N 11. P. 957—959.
[8] Синий И. Г., Федосеев А. И., Волнянский М. Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 353—360.
[9] Cheng L.-T., Nelson K. A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 30. N 13. P. 9437—9447.
[10] Струков Б. А., Спиридонов Т. П., Минаева К. А., Федорихин В. А., Давтян А. В. // Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 313—319.
[11] Windsch W. // Ferroelectrics. 1976. V. 12. P. 63—69.
[12] Janovec V. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. N 6. P. 1874—1881.
[13] Александров К. С., Флеров И. Н. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 2. С. 327—336.
[14] Benguigui L., Martinoty P. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. N 7. P. 774—777.
[15] Леванюк А. П. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 10. С. 1776—1780.

Московский
государственный университет

Поступило в Редакцию
16 мая 1991 г.