

УДК 537.226.33

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ДИГЛИЦИННИТРАТА

Б. А. Струков, С. В. Родин, К. А. Минаева, И. А. Ленчик

Получена температурная зависимость скоростей продольных ультразвуковых волн и исследована упругая релаксация вблизи температуры фазового перехода в кристаллах ДГН. Из этих данных определены: безразмерный коэффициент электрострикции $q_{23} = 5.8 \pm 0.2$ и температурная зависимость времени релаксации поляризации, $\tau_0 = 7.1 \cdot 10^{-10}$ с.

Установлена корреляция аномального изменения упругого модуля c_{22}^E вблизи температуры фазового перехода и аномалии теплоемкости в кристалле ДГН.

К числу наименее изученных глицинсодержащих сегнетоэлектриков относятся кристаллы диглициннитрата (ДГН) $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{HNO}_3$ — одноосного сегнетоэлектрика с вектором спонтанной поляризации, лежащим в плоскости симметрии; в отличие от кристаллов группы ТГС в ДГН в точке фазового перехода при $T_k = 206.5$ К происходит изменение симметрии $2/m \rightarrow m$ [1, 2]. В литературе имеются противоречивые данные относительно возможности поворота вектора спонтанной поляризации в плоскости m при изменении температуры [2-4]; кристаллы ДГН отличаются от ТГС в отношении диэлектрических свойств; отсутствует обоснованная модель, определяющая конкретный механизм фазового превращения в этом кристалле, хотя тепловые и другие термодинамические исследования свидетельствуют о том, что этот переход можно отнести к типу «порядок—беспорядок» [3, 5-8].

Упругие свойства кристаллов ДГН практически не исследовались, лишь в [9] приведены результаты измерений температурных зависимостей компонент тензора упругих податливостей S_{11}^E , S_{22}^E , S_{33}^E методом низкочастотных резонансных измерений.

В данной работе мы приводим результаты исследования температурных зависимостей скоростей распространения продольных ультразвуковых (УЗВ) волн вдоль основных кристаллографических направлений в кристалле ДГН, а также определение времени релаксации поляризации вблизи T_k .

Измерение скорости и поглощения продольных УЗВ проводилось импульсно-фазовым методом [10] на частоте 10^7 Гц. Измерения проводились как на «прямых» образцах (размерами $8 \times 8 \times 8$ мм, ось Y — вдоль оси второго порядка, ось Z — перпендикулярно Y и вдоль ребра максимально развитой плоскости), так и на образцах, у которых одно из ребер направлено вдоль вектора спонтанной поляризации (вставка к рис. 1). По данным [4], это направление составляет угол 60° с осью a кристалла. Чувствительность методики к изменениям скорости составляла 10^{-4} (~ 1 м/с), абсолютные значения скоростей измерены с точностью ~ 0.5 %. Результаты температурных измерений скоростей продольных УЗВ вдоль осей X' , Y , Z' представлены на рис. 1; на рис. 2 показана температурная зависимость коэффициента поглощения УЗВ, распространяющейся вдоль оси Y (ось второго порядка в параэлектрической фазе).

Сравнение аномальных изменений скоростей УЗВ вдоль трех взаимно-перпендикулярных направлений, одно из которых (Z') совпадает с направлением вектора спонтанной поляризации, показывает, что ярко выраженная аномалия скорости проявляется лишь вдоль направления оси Y , перпендикулярного P_c . Подобная анизотропия упругости в одноосных кристаллах вблизи T_k , выявленная ранее для кристаллов ТГС и ТГСел [11, 12], является характерной и для ДГН и является, по-видимому, следствием влияния дальнедействующего кулоновского поля [13]. Как видно (рис. 2), вдоль этого же направления Y наблюдается и характерная аномалия коэффициента поглощения УЗВ. Таким образом, аномальное изменение скорости и коэффициента поглощения продольной УЗВ, распространяющейся вдоль оси Y , имеет релаксационный характер и может

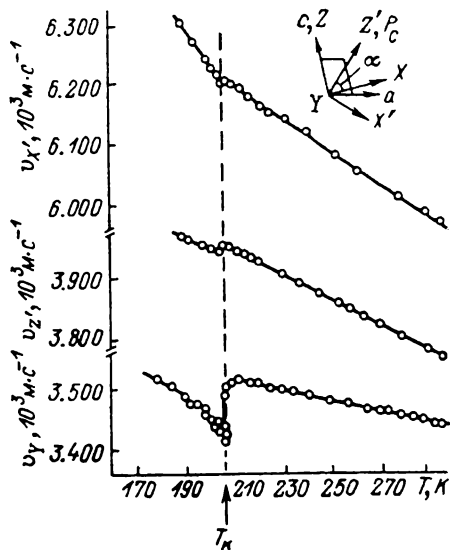


Рис. 1. Температурная зависимость скоростей продольных УЗВ в кристалле ДГН вдоль направлений X' , Y , Z' , указанных на вставке.

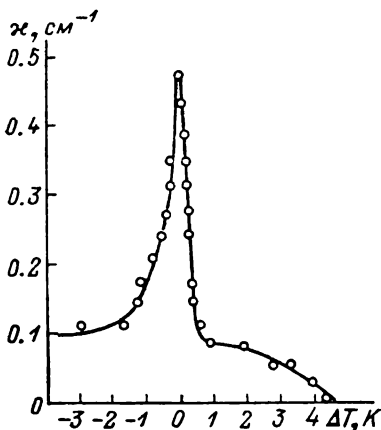


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента поглощения УЗВ, распространяющейся вдоль оси Y в ДГН.

быть интерпретирована в рамках теории Ландау—Халатникова [14]. Полагая в соответствии с [4], что направление вектора P_c не зависит от температуры, для «чистой» продольной волны, распространяющейся вдоль оси второго порядка, можно исходить из разложения свободной энергии по степеням поляризации $P_{2'}$ и деформации u_2 в виде

$$F = F_0 + \frac{1}{2} a' (T - T_k) P_{2'}^2 + \frac{1}{4} \beta P_{2'}^4 + \frac{1}{6} \gamma P_{2'}^6 + \frac{1}{2} c_{22} u_2^2 + q_{23} u_2 P_{2'}^2, \quad (1)$$

и скачок статического упругого модуля в точке фазового перехода [11, 15]

$$\Delta c_{22} = \frac{2q_{23}^2}{\beta}, \quad (2)$$

где q_{23} — безразмерный коэффициент электрострикции.

В релаксационной теории скачок скорости $\Delta v_Y = v_\infty - v_0$, где $v_\infty = 3.520 \cdot 10^3$ м/с, а $v_0 = 3.416 \cdot 10^3$ м/с: в соответствии с рис. 1 $\Delta v_Y = 104 \pm 2$ м/с, если полагать, как обычно, что v_∞ — это скорость УЗВ при $T = T_k$ со стороны параэлектрической фазы, а v_0 — скорость УЗВ при $T = T_k$ со стороны сегнетоэлектрической фазы. Имея в виду, что $c_{22} = \rho v_Y^2$ ($\rho = 1.615$ г/см³ — плотность ДГН) [16], получаем

$$\Delta c_{22} = 0.11 \cdot 10^{11} \text{ ед. СГСЭ.}$$

Используя соотношение (2), получаем для безразмерного коэффициента электрострикции $q_{23} = 5.8 \pm 0.2$ (коэффициент $\beta = 7.5 \cdot 10^{-9}$ ед. СГСЭ, см [5]). По данным работ [5, 9] получен размерный коэффициент электрострикции $Q_{23} = 3 \cdot 10^{-11}$ ед. СГСЭ, поскольку $q_{23} \approx c_{22} Q_{23} \approx v^2 \omega^2 Q_{23} \approx 6.0$, констатируем удовлетворительное согласие расчетной и измеренной величины скачка скорости при $T = T_k$.

Значение безразмерного коэффициента q_{23} может быть оценено также при сопоставлении аномалий теплоемкости и модуля упругости: в соответствии с уравнениями Яновца—Пиппарда [17-19] в области фазового

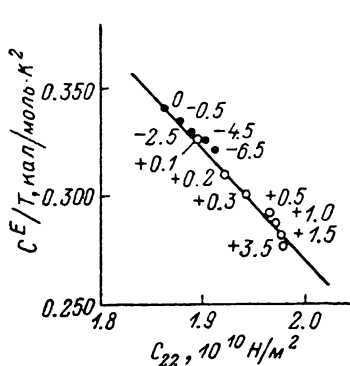


Рис. 3. Связь между величинами C^E/T и c_{22}^E для кристалла ДГН (около точек указана величина $T - T_k$).

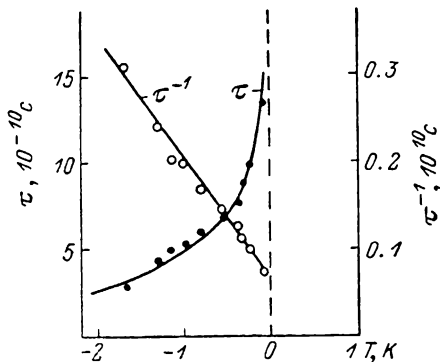


Рис. 4. Температурная зависимость времени релаксации поляризации в кристалле ДГН.

перехода аномальные части теплоемкости, отнесенной к абсолютной температуре и модуля упругости $c_{22}^{E,T}$, пропорциональны, и коэффициент пропорциональности

$$\left(\frac{\partial T}{\partial u_2} \right)^E = \frac{4q_{23}^2}{(\alpha')^2} \frac{c_{22}^{E,T}}{C^E, u/T}, \quad (3)$$

где C^E, u — теплоемкость ДГН при постоянном электрическом поле и постоянной деформации. Соответствующая зависимость представлена на рис. 3, из которого следует, что $\partial T/\partial u_2 = 0.8 \cdot 10^3$ К. Принимая во внимание, что $\alpha' = 1.4 \cdot 10^{-2}$ [5], получаем, что $q_{23} = \frac{\alpha'}{2} \left(\frac{\partial T}{\partial u_2} \right)^E \approx 5.6$. Таким образом, совокупный анализ тепловых, электрических и упругих свойств кристаллов ДГН в области фазового перехода показывает, что имеющиеся экспериментальные данные согласуются между собой и достаточно точно описываются в рамках теории Ландау—Халатникова. Температурная зависимость упругого модуля в сегнетоэлектрической фазе обусловлена третьим членом в разложении (1). Анализируя эту зависимость в соответствии с [15], получаем значение $\gamma = 2.2 \pm 0.2 \cdot 10^{-16}$ ед. СГСЭ, близкое к величине, следующей из температурного хода теплоемкости [5]. Это представляется естественным в связи с отмеченной выше выполнимостью соотношений Яновца—Пиппарда для кристалла ДГН.

Анализируя температурную зависимость коэффициента поглощения продольной УЗВ вдоль оси второго порядка, можно определить важный динамический параметр кристалла — время релаксации поляризации и его изменения с температурой.

Используем известное соотношение релаксационной теории [14]

$$\chi(T) = \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{(v_\infty^2 - v_0^2)}{2v_\infty^3}, \quad (4)$$

упрощая его при условии $\omega \tau < 1$ до

$$\chi(T) = \frac{(v_\infty^2 - v_0^2)}{2v_\infty^3} \omega^2 \tau. \quad (5)$$

Сопоставляя соотношение (5) с экспериментальными результатами, представленными на рис. 1 и 2, получаем температурную зависимость времени релаксации в полярной фазе, представленную на рис. 4. На этом же рисунке показана температурная зависимость τ^{-1} , свидетельствующая о выполнении закона Кюри—Вейсса для этой величины: $\tau(T) = \tau_0 (T - T_k)^{-1}$, где $\tau_0 = 7.1 \cdot 10^{-10}$ с·К. Это значение времени релаксации близко к результатам, полученным из исследований дисперсии диэлектрической проницаемости ДГН [20].

Подводя итог, отметим, что полученные нами впервые данные по ультразвуковой релаксации и упругим свойствам кристаллов ДГН показывают идентичность его термодинамического поведения со свойствами других глицинодержащих одноосных сегнетоэлектриков. В этом смысле относить кристаллы ДГН к группе «псевдосовершенных» [21], по-видимому, нецелесообразно.

Авторы выражают благодарность С. А. Рудневу, принимавшему участие в измерениях.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Perinsky R., Vedam K., Hoshino S., Okaya Y.* Phys. Rev., 1958, vol. 111, N 2, p. 430—432.
- [2] *Hoshino S., Sato S., Toyoda K.* Jap. J. Appl. Phys., 1963, vol. 2, N 4, p. 519—520.
- [3] *Гаврилова Н. Д., Варикаш В. М., Родин С. В., Галыгин А. Н.* ФТТ, 1982, т. 24, № 7, с. 2183—2185.
- [4] *Баранов А. И., Хасиневич Н. И., Родин С. В.* Кристаллография, 1986, т. 31, № 3, с. 501—504.
- [5] *Струков Б. А., Савилова З. В., Тараскин С. А., Варикаш В. М.* ФТТ, 1986, т. 28, № 3, с. 733—738.
- [6] *Бондаренко В. В., Варикаш В. М., Гриднев С. А., Шувалов Л. А.* Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, т. 47, № 4, с. 825—828.
- [7] *Игошин И. П., Гладкий В. В., Кириков В. А.* ФТТ, 1984, т. 26, № 12, с. 3688—3690.
- [8] *Тараскин С. А., Савилова З. В., Струков Б. А., Варикаш В. М.* Изв. АН СССР, сер. физ., 1985, т. 49, № 2, с. 268—271.
- [9] *Варикаш В. М., Родин С. В.* Кристаллография, 1979, т. 24, № 2, с. 383—385.
- [10] *Иванов В. Е., Меркулов Л. Г., Шукин В. А.* Ультразвуковая техника, 1965, № 2, с. 3—12.
- [11] *Струков Б. А., Кханна С. К., Минаева К. А.* ФТТ, 1976, т. 18, № 11, с. 3318—3327.
- [12] *Струков Б. А., Минаева К. А., Кханна С. К.* Изв. АН СССР, сер. физ., 1977, т. 41, № 4, с. 685—691.
- [13] *Гегузина С. Я., Кривоглаз М. А.* ФТТ, 1967, т. 9, № 11, с. 3095—3103.
- [14] *Ландау Л. Д., Халатников И. М.* ДАН СССР, 1954, т. 96, № 3, с. 469—472.
- [15] *Струков Б. А., Спиридонов Т. П., Минаева К. А., Федорихин В. А., Дастьян А. В.* Кристаллография, 1982, т. 27, № 2, с. 313—319.
- [16] *Sato S. J.* Phys. Soc., Japan, 1968, vol. 25, N 1, p. 185—201.
- [17] *Janovec V. J.* Chem. Phys., 1966, vol. 45, N 6, p. 1874—1880.
- [18] *Imai K. J.* Phys. Soc. Japan, 1974, vol. 36, N 4, p. 1069—1074.
- [19] *Gesi K., Ozawa K.* Japan J. Appl. Phys., 1973, vol. 12, N 6, p. 951—952.
- [20] *Kolodziej H. A., Narewski E., Sobczyk L.* Acta Phys. Polonica, 1978, vol. A53, N 1, p. 79—89.
- [21] *Хасиневич Н. И., Варикаш В. М., Родин С. В.* Кристаллография, 1968, т. 31, № 2, с. 610—611.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
12 октября 1987 г.