

Диэлектрические свойства кристаллов глицин фосфита в модели фазового перехода с учетом инвариантов высокого порядка

© 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

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 июня 2006 г.)

Исследованы диэлектрические аномалии в области сегнетоэлектрического фазового перехода в номинально чистых кристаллах глицин фосфита (GPI) и в кристаллах GPI с 2 mol.% примеси глицин фосфата (GP). Показано, что присутствие в кристалле GPI–GP внутренней макроскопической поляризации, обусловленной примесью, приводит к размытию диэлектрических аномалий как вдоль, так и перпендикулярно оси спонтанной поляризации. В кристаллах GPI и GPI–GP в сегнетоэлектрической фазе обнаружено необычное изменение обратной диэлектрической проницаемости в направлении Z , перпендикулярном оси спонтанной поляризации Y , которое описывается степенной зависимостью $(T_c - T)^n$ при значении степени n больше единицы. Для описания экспериментальных данных предложена термодинамическая модель с двумя параметрами порядка η и P , имеющими различную физическую природу, но одинаковую симметрию (смещение (η) и порядок–беспорядок (P)), учитывающую инварианты связи типа ηP и $\eta^3 P$, а в случае кристаллов GPI–GP — также встроенную поляризацию. Получено хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими зависимостями. Определены коэффициенты билинейного и нелинейного взаимодействия между параметрами порядка. Показано, что фазовый переход в исследованных кристаллах близок к трикритической точке, а необычное температурное поведение диэлектрической проницаемости объясняется вкладом высоких инвариантов связи.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 04-02-17667, № 05-02-16012), грантом НШ-5169.2006.2 и программой ОФН РАН.

PACS: 77.22.-d, 77.80.-e

Кристаллы глицин фосфита (GPI) $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ и глицин фосфата (GP) $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ представляют собой соединения аминокислоты глицин с фосфористой H_3PO_3 и фосфорной H_3PO_4 кислотой соответственно в соотношении 1 : 1. Симметрия этих кристаллов при комнатной температуре описывается моноклинной точечной группой C_{2h} . При $T_c \cong 225$ К в GPI происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние, в котором направление спонтанной поляризации P_s ориентировано параллельно оси второго порядка [1]. В отличие от GPI кристаллы GP не обнаруживают фазовых переходов и присутствия пьезоэффекта в области температур 120–294 К [2] и обладают низкими значениями диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim (6-9)$ во всех кристаллографических направлениях.

В кристаллах глицин фосфита с небольшой концентрацией GP (GPI–GP) уже при комнатной температуре был обнаружен пирозлектрический отклик, доказывающий наличие в них макроскопической поляризации P_{int} [2]. Наличие в GPI–GP макроскопической поляризации, обусловленной примесью, подтверждается исследованиями диэлектрических, пьезоэлектрических [2] и акустических свойств кристаллов [3,4].

Анализ температурных изменений различных измеряемых физических параметров кристаллов GPI, проведенный в рамках модели собственного (или псевдособственного) сегнетоэлектрического фазового перехода дает

противоречивые результаты. Температурные зависимости двупреломления [5], скорости акустических волн [6] и спектры поляризованного рамановского рассеяния и инфракрасного отражения [7] в области сегнетоэлектрического перехода в кристаллах GPI хорошо описываются в случае фазового перехода, очень близкого к трикритической точке. В то же время соотношение наклонов обратной диэлектрической проницаемости вдоль оси спонтанной поляризации в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах свидетельствует о фазовом переходе второго рода, далеко от трикритической точки [8].

В настоящей работе приведены результаты исследования диэлектрических аномалий в области сегнетоэлектрического фазового перехода в различных кристаллографических направлениях в номинально чистых кристаллах GPI и в кристаллах GPI–GP. Проводится теоретическое описание аномалий на основе термодинамической модели с двумя параметрами порядка η и P , имеющими различную физическую природу, но одинаковую симметрию (η — структурный параметр порядка (фононная мода) и P — поляризация (мода типа порядок–беспорядок)). Противоречия, возникающие при описании различных свойств кристаллов в модели с одним параметром порядка, в настоящей работе объясняются в модели с двумя параметрами порядка η и P , учитывающей связь между ними вида $P\eta$ и $P\eta^3$.

1. Рост кристаллов и методика измерений

Монокристаллы GPI выращены из насыщенных водных растворов, содержащих глицин и неорганическую кислоту H_3PO_3 в соотношении 1:1. Монокристаллы глицин фосфита с примесью глицин фосфата (GPI–GP) выращивались из насыщенных водных растворов, также содержащих глицин и неорганические кислоты (H_3PO_3 и H_3PO_4) в соотношении 1:1, при этом соотношение кислот H_3PO_3 и H_3PO_4 в водном растворе составляло 75:25. Кристаллы выращивались методом медленного охлаждения от 25 до 8°C со скоростью 1°C в сутки. Определение химического состава кристаллов проводилось по результатам химического анализа раствора кристаллов GPI–GP в воде. Определение концентрации H_3PO_4 в растворе производилось весовым методом при осаждении осадка в виде двойного фосфата магния аммония. Анализ показал, что мольная концентрация глицин фосфата в кристаллах GPI–GP составляет примерно 2%.

Диэлектрические измерения вдоль кристаллографических осей $Y \parallel b$ и $Z \parallel c^*$ производились в образцах GPI и GPI с 2 mol% GP. Толщина образцов как вдоль оси Y , так и вдоль оси Z составляла от 2 до 3.5 mm. При измерении вдоль оси Z использовались кристаллы с натуральными гранями. Диэлектрическая проницаемость и $\text{tg } \delta$ измерялись на частотах 100 Hz и 1 kHz с помощью измерителя иммитанса E7–15 и на частоте 1 MHz с помощью измерителя L, C, R E7-12, а в диапазоне частот 100 Hz–100 kHz использовался также LCR-meter МИТ9216А.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_b и обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon_b$, измеренные на частоте 1 kHz вдоль оси спонтанной поляризации Y в номинально чистых кристаллах GPI. (Отметим, что в диапазоне частот 1 kHz–1 MHz наблюдалась лишь незначительная дисперсия диэлектрической проницаемости). Видно, что наклон температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазе примерно одинаков. Величина константы Кюри–Вейсса в параэлектрической фазе составляет $C_+ \cong 200$ K, а фоновая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_\infty \cong 7$.

На рис. 2 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_c и обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon_c$ на частоте 1 kHz вдоль кристаллографической оси Z , перпендикулярной оси спонтанной поляризации Y , в номинально чистом кристалле GPI. При комнатной температуре значения диэлектрической проницаемости вдоль оси Z ($\epsilon_c \cong 300$)

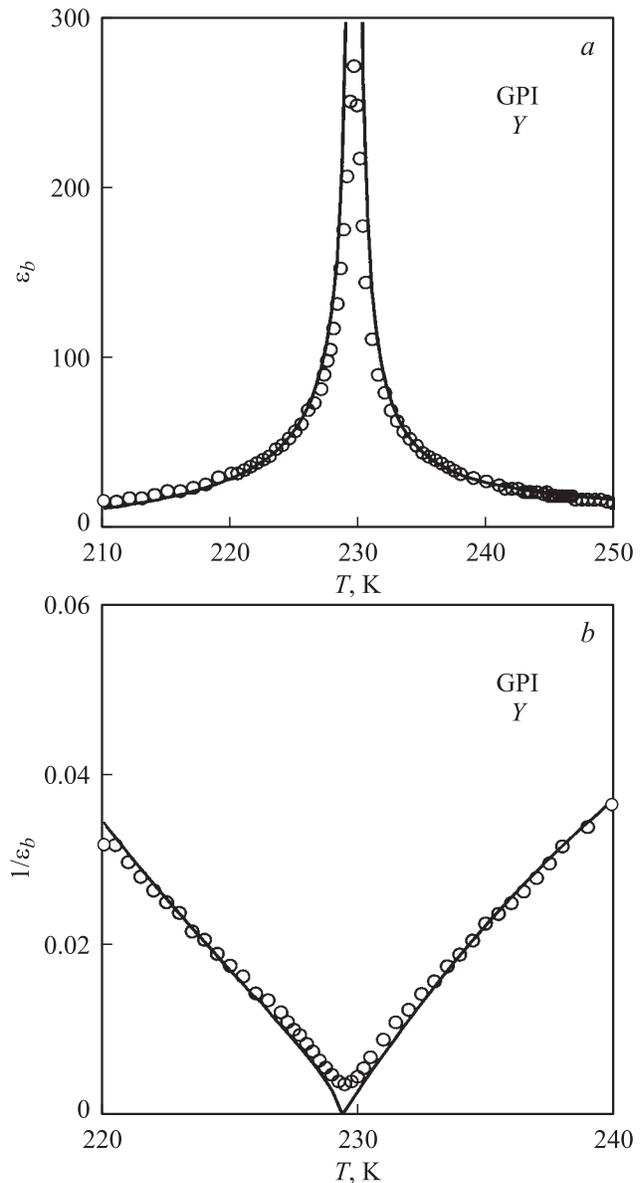


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_b (a) и обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon_b$ (b) вдоль оси спонтанной поляризации Y в номинально чистом кристалле GPI. Сплошные кривые рассчитывались с помощью выражений (4).

существенно превышают значения диэлектрической проницаемости вдоль оси спонтанной поляризации Y . В параэлектрической фазе диэлектрическая проницаемость вдоль оси Z слабо меняется с понижением температуры. Ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода диэлектрическая проницаемость ϵ_c резко уменьшается. Как видно из рис. 2, обратная диэлектрическая проницаемость вдоль оси Z в сегнетоэлектрической фазе меняется нелинейно в зависимости от $(T_c - T)$ со степенью больше единицы. В этом кристаллографическом направлении в диапазоне частот 100 Hz–1 MHz дисперсия диэлектрической проницаемости не наблюда-

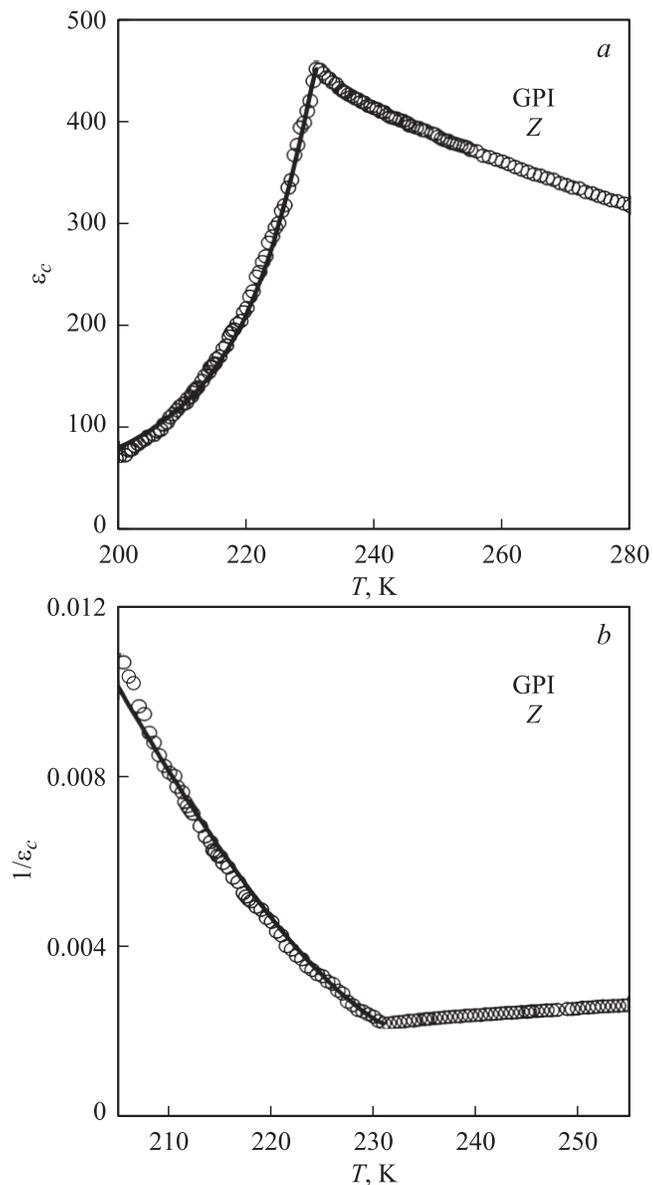


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_c (a) и обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon_c$ (b) вдоль кристаллографической оси Z, перпендикулярной оси спонтанной поляризации Y, в номинально чистом кристалле GPI. Сплошные кривые рассчитывались с помощью выражений (4).

лась, и тангенс диэлектрических потерь не превышал значения 0.001 во всем исследованном температурном интервале.

На рис. 3 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_c и обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon_c$ на частоте 1 kHz вдоль оси Z в кристаллах GPI с 2 mol.% примеси GP, измеренные после первого охлаждения кристалла ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Видно, что, как и в номинально чистых кристаллах GPI, ϵ_c имеет в параэлектрической фазе большие значения

$\epsilon_c \approx 300$ и резкое нелинейное уменьшение диэлектрической проницаемости ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon_c$ в сегнетоэлектрической фазе характеризуется, так же, как и в номинально чистых кристаллах GPI, степенной зависимостью от $(T_c - T)$ со степенью больше единицы. В отличие от кристаллов GPI в кристаллах GPI с примесью GP наблюдается размытие диэлектрической аномалии ϵ_c в области фазового перехода.

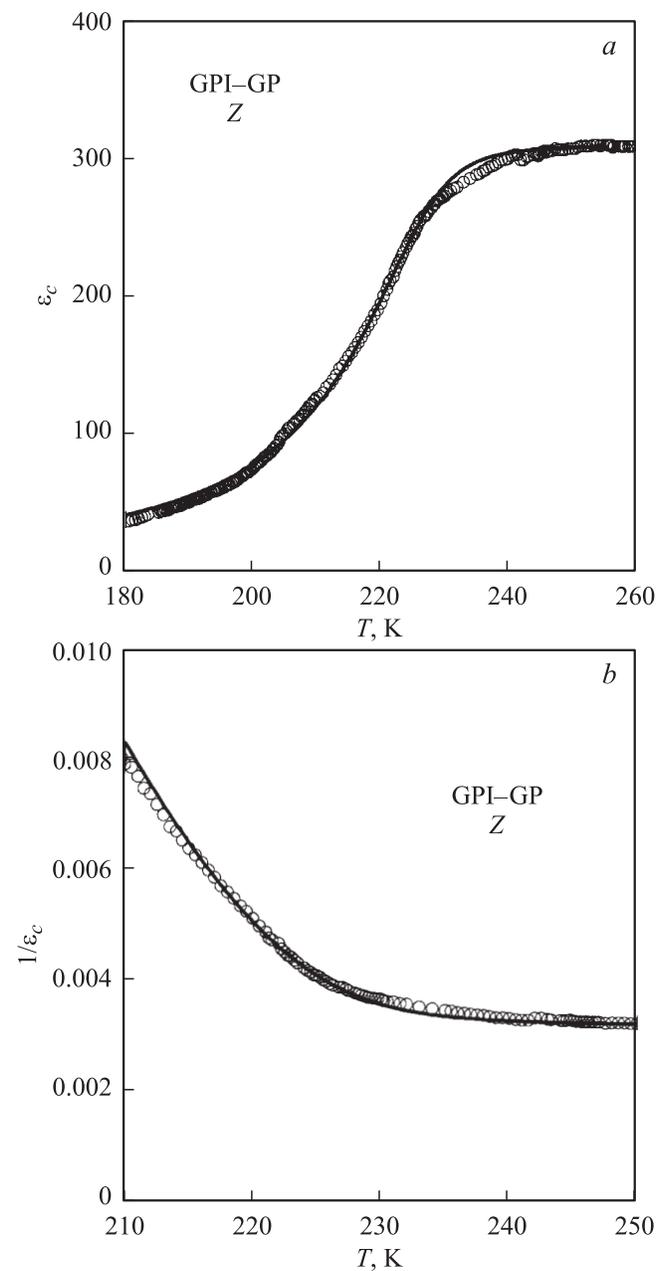


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_c (a) и обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon_c$ (b) вдоль оси Z в кристалле GPI с 2 mol.% примеси GP. Сплошные кривые рассчитывались с помощью выражений (4).

3. Анализ экспериментальных результатов

Как показано в работе [2], введение GP в GPI приводит к появлению пирозлектрического тока вдоль оси второго порядка Y уже при комнатной температуре, что, очевидно, обусловлено наличием в кристалле макроскопической поляризации $P_{\text{int}} \parallel Y$, вызванной примесью GP. В [3,4] на основе исследования акустических аномалий в области сегнетоэлектрического фазового перехода в номинально чистых кристаллах GPI и кристаллах GPI с примесью GP было сделано заключение о том, что причиной размытия акустических аномалий, наблюдающихся в кристаллах GPI с 2 mol.% примеси GP, также является наличие макроскопической поляризации P_{int} , понижающей симметрию кристалла в параэлектрической фазе до 2 (C_2).

Количественное описание акустических аномалий при сегнетоэлектрическом фазовом переходе как в номинально чистых кристаллах GPI, так и в кристаллах GPI с примесью GP было проведено в [6] и [3,4] в рамках модели сегнетоэлектрического фазового перехода с двумя билинейно связанными параметрами порядка. В случае кристаллов GPI–GP было учтено существование в кристалле макроскопической поляризации $P_{\text{int}} \parallel Y$. Было показано, что хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими зависимостями как в номинально чистых кристаллах GPI, так и в кристаллах GPI с примесью GP, наблюдается в случае сегнетоэлектрического фазового перехода, близкого к трикритической точке. Однако температурные зависимости диэлектрической проницаемости как вдоль оси Y , так и вдоль оси Z , показанные на рис. 1–3, не соответствуют ни фазовому переходу второго рода, ни трикритической точке в модели собственного сегнетоэлектрического фазового перехода.

Такое специфическое поведение диэлектрической проницаемости может быть обусловлено более высокой, чем билинейная (ηP), связью параметра порядка η и поляризации P , а именно ($P\eta^3$). При учете такой связи температурная зависимость диэлектрической проницаемости изменяется, в то время как характер температурных изменений параметра порядка η может не меняться. Поэтому учет нелинейной связи не приведет к изменению акустических аномалий в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

Если имеется два параметра порядка η и P , обладающих одинаковой симметрией, то термодинамический потенциал может содержать инварианты типа $\eta^m P^n$, где m, n — натуральные числа и сумма $m + n$ является четным числом (при четных m и n параметры η и P могут иметь и различную симметрию). Значению $m = n = 1$ ($m + n = 2$) соответствует билинейный инвариант ηP , рассмотренный Леванюком и Струковым [9]. Термин „псевдособственный сегнетоэлектрик“ был введен для описания фазовых переходов такого типа на примере кристаллов KDP. При отсутствии каких-либо экспери-

ментальных ограничений (зажатый кристалл или зажатая поляризация) выбор первичного параметра порядка (либо η , либо P) является произвольным.

Значения $m = n = 2$ ($m + n = 4$) дают в термодинамическом потенциале биквадратичный инвариант. Этот случай рассматривался в большом числе работ [10–15]. В настоящей работе будем учитывать другие смешанные инварианты высокого порядка типа $\eta^3 P$ ($m + n = 4$).

Для описания температурных зависимостей диэлектрической проницаемости вдоль оси Y и Z в кристаллах GPI и GPI с примесью GP воспользуемся следующим термодинамическим потенциалом:

$$F = \frac{1}{2} \alpha \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \frac{1}{6} \gamma \eta^6 + h \eta (P_y + P_{\text{int}}) + \frac{1}{2\chi_{0y}} P_y^2 + \frac{1}{3} d \left(\frac{1}{\chi_{0y}} P_y - E_y \right) \eta^3 + \frac{1}{2\chi_{0z}} P_z^2 + \frac{1}{2} d_1 P_y^2 P_z^2 - P_y E_y - P_z E_z, \quad (1)$$

где $\alpha = \lambda(T - T_c)$, η — параметр порядка, преобразующийся по такому же неприводимому представлению, что и спонтанная поляризация P_y ; P_z — поляризация, наведенная полем $E_z \parallel Z$, приложенным перпендикулярно оси спонтанной поляризации Y ; d_1 — коэффициент связи, определяющий биквадратную связь спонтанной поляризации P_y и наведенной поляризации P_z ; χ_{0y} и χ_{0z} — фоновые диэлектрические восприимчивости вдоль оси Y и Z соответственно; E_y и E_z — макроскопическое электрическое поле вдоль оси Y и Z соответственно. Необходимость учета билинейного инварианта в термодинамическом потенциале обусловлено тем, что параметры порядка η и P в рассматриваемой модели имеют различную физическую природу (η характеризует оптическую фоннную моду, P — моду типа порядок–беспорядок). В потенциале (1) учтено поле, исключаяющее дополнительный вклад в диэлектрическую проницаемость фоновой поляризации за счет инварианта $P_y \eta^3$ при приложении внешнего смещающего поля E_y . Кроме того, для кристаллов GPI–GP в потенциале (1) учитывается P_{int} — макроскопическая поляризация вдоль оси Y , обусловленная введением примеси GP в GPI (в номинально чистых кристаллах GPI $P_{\text{int}} = 0$).

Потенциал (1) может быть приведен к безразмерному виду как в случае $\beta < 0$, так и в случае $\beta > 0$. В случае $\beta > 0$ термодинамический потенциал (1) в безразмерных единицах принимает вид

$$f = \frac{1}{2} t^* q^2 + \frac{1}{2} q^4 + \frac{1}{6} q^6 + R^2 (p_y + p_{\text{int}}) q + \frac{1}{2} R^2 p_y^2 + \frac{1}{3} \varphi R (p_y - e_y) q^3 + \frac{1}{2} R^2 p_z^2 + \frac{1}{2} R^4 \varphi_1 p_y^2 p_z^2 - R^2 p_y e_y - R^2 p_z e_z, \quad (2)$$

где $t^* = (T - T_c)/\Delta T$ — приведенная температура, $\Delta T = \beta^2/4\lambda\gamma$ определяет близость фазового перехода к

трикритической точке без учета инварианта $P\eta^3$ в потенциале (1), $\varphi_1 = d_1\beta^3\chi_{0y}\chi_{0z}/8\gamma$, $f = F(8\gamma^2/\beta^2)$, $q^2 = \eta^2(2\gamma/\beta)$, $p_y^2 = P_y^2(2\gamma/\beta\chi_{0y}^2h^2)$, $e_y = E_y(2\gamma)^{0.5}/(\beta^{0.5}h)$, $p_z^2 = P_z^2(2\gamma/(\beta\chi_{0y}\chi_{0z}h^2))$, $e_z = E_z(2\gamma)^{0.5}(\chi_{0z}/\chi_{0y})/(\beta^{0.5}h)$.

Из (2) следует, что при $E_z = 0$ ($P_z = 0$), т.е. в отсутствие смещающего поля, перпендикулярного оси спонтанной поляризации Y , свойства потенциала (1) определяются двумя безразмерными, независимыми параметрами

$$R = (C_+/(\varepsilon_{\infty y} - 1)\Delta T)^{0.5} \text{ и } \varphi = d/(\gamma\chi_{0y})^{0.5}, \quad (3)$$

где C_+ — константа Кюри–Вейсса в параэлектрической фазе, $\varepsilon_{\infty y}$ — фоновая диэлектрическая проницаемость вдоль оси спонтанной поляризации Y . Параметр $R > 0$ определяет силу билинейной связи параметра порядка с поляризацией, параметр φ определяет силу более высокого по параметру порядка инварианта связи (нелинейное взаимодействие).

Равновесные значения параметра порядка q , p_y и p_z определяются из условий $\partial f/\partial q = 0$, $\partial f/\partial p_y = 0$, $\partial f/\partial p_z = 0$

$$\begin{aligned} \partial f/\partial q &= t^*q + 2q^3 + q^5 + R^2(p_y + p_{\text{int}}) \\ &+ \varphi R(p_y - e_y)q^2 = 0, \end{aligned}$$

$$\partial f/\partial p_y = q + (1/3)(\varphi/R)q^3 + p_y + R^2\varphi_1 p_y p_z^2 - e_y = 0,$$

$$\partial f/\partial p_z = p_z + R^2\varphi_1 p_y^2 p_z - e_z = 0. \quad (4)$$

При отсутствии внешних полей и $p_{\text{int}} = 0$ равновесные значения параметра порядка q и поляризации p_y в сегнетоэлектрической фазе ($q \neq 0$, $p_y \neq 0$) выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} q^2 &= (-1 + (2/3)\varphi R)/(1 - \varphi^2/3) \\ &\times \left[1 \pm \sqrt{1 - t(1 - \varphi^2/3)/(-1 + 2\varphi R/3)^2} \right], \\ p_y &= -q - (1/3)(\varphi/R)q^3, \end{aligned} \quad (5)$$

где $t = t^* - R^2$. Знак перед корнем в выражении (5) выбирается из условия $q^2 > 0$. Как следует из (5), близость фазового перехода к трикритической точке (или температурный гистерезис в случае фазового перехода первого рода) в безразмерных единицах выражается следующим образом:

$$\Delta t = (1 - 2\varphi R/3)^2/(1 - \varphi^2/3). \quad (6)$$

В случае непрерывного фазового перехода параэлектрической ($p_y = 0$, $q = 0$) и сегнетоэлектрической ($p_y \neq 0$, $q \neq 0$) фазам соответствуют температурные интервалы $t > 0$ и $t < 0$, а температура $t = 0$ является температурой сегнетоэлектрического фазового перехода. В случае фазового перехода первого рода ($p_y = 0$, $q = 0$) и ($p_y \neq 0$, $q \neq 0$) фазам соответствуют температурные интервалы $t > 0$ и $t < \Delta t$. В обоих случаях величина Δt

должна быть положительной. Это условие накладывает ограничение на величину нелинейного параметра

$$-3 < \varphi < \sqrt{3}. \quad (7)$$

Поскольку фазовый переход в кристаллах GPI и GPI–GP близок к трикритической точке, диэлектрические свойства этих кристаллов, показанные на рис. 1–3, должны описываться при значениях безразмерных независимых параметров R и φ вблизи трикритической точки. Соотношение между параметрами R и φ , обуславливающее фазовый переход в трикритической точке, может быть получено из выражения (6) при условии $\Delta t = 0$ в случае положительных значений нелинейного параметра ($0 < \varphi < \sqrt{3}$)

$$R = 3/2\varphi. \quad (8)$$

Для фазового перехода второго рода, близкого к трикритической точке, значения двух независимых параметров должны удовлетворять следующим неравенствам: $0 < R < 3/2\varphi$ и $0 < \varphi < \sqrt{3}$.

Параметры R , φ и φ_1 для кристаллов GPI определялись из подгонки экспериментальных температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ε_b и ε_c вдоль оси Y и Z ($e_y = 0$, $e_z = 0$), показанных на рис. 1 и 2 соответственно и рассчитанных зависимостей диэлектрической проницаемости вдоль оси Y и Z , полученных из выражений (4) при $p_{\text{int}} = 0$. Отметим, что в параметр R кроме константы Кюри–Вейсса и фоновой диэлектрической проницаемости, значения которых известны, входит одна неизвестная величина ΔT , определяющая близость фазового перехода к трикритической точке без учета инварианта $P\eta^3$ в термодинамическом потенциале (1) и являющаяся размерным коэффициентом, переводящим температуру t в безразмерных единицах в температуру в размерных единицах $T(K) = t \cdot \Delta T(K) + T_c^{\text{exp}}$ (T_c^{exp} — экспериментальное значение температуры фазового перехода).

Рассчитанные с использованием выражений (4) температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε_b и ε_c и обратной диэлектрической проницаемости $1/\varepsilon_b$ и $1/\varepsilon_c$ в номинально чистом кристалле GPI в отсутствие смещающих полей и встроенной поляризации ($p_{\text{int}} = 0$) показаны в виде сплошных кривых на рис. 1 и 2 соответственно. Видно хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими зависимостями при значениях параметров $R = 0.8686$, $\varphi = 1.726$, $\varphi_1 = 0.01$ и при близости фазового перехода к трикритической точке $\delta T = \Delta t \cdot \Delta T = 0.0015$ К.

Для кристаллов GPI–GP температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε_c рассчитывались с использованием выражений (4) при учете встроенной поляризации $p_{\text{int}} \neq 0$. На рис. 3 видно хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных зависимостей (сплошные кривые) диэлектрической проницаемости примерно при тех же значениях параметров $R = 0.869$, $\varphi = 1.723$, $\varphi_1 = 0.01$ и близости фазового перехода к

Соотношение константы Кюри–Вейсса и фоновой диэлектрической проницаемости $C_+ / (\epsilon_{\infty} - 1)$, значения независимых параметров R , φ , φ_1 и близости фазового перехода к трикритической точке δT в кристаллах GPI и GPI–GP

	GPI	GPI–GP
$C_+ / (\epsilon_{\infty} - 1)$	28	20
$P_{\text{int}} (160 \text{ K})$	–	$P_{\text{int}} / P_s \approx 0.3$
$\delta T, \text{ K}$	0.0015	0.008
R	0.8686	0.869
φ	1.726	1.723
φ_1	0.01	0.01

Примечание. Для кристалла GPI–GP указана относительная величина внутренней поляризации, обусловленной примесью, при температуре 160 K.

трикритической точке $\delta T = \Delta t \cdot \Delta T = 0.008 \text{ K}$. Как и в номинально чистых кристаллах GPI, фазовый переход в кристаллах GPI–GP остается близким к трикритической точке. Учет поляризации $p_{\text{int}} \parallel Y$, обусловленной примесью GP в GPI, позволяет описать размытие диэлектрической аномалии вдоль оси Z в области фазового перехода.

В таблице представлены значения независимых параметров R , φ и φ_1 , а также значения δT , характеризующие близость фазового перехода к трикритической точке, полученные для номинально чистых кристаллов GPI и кристаллов GPI с примесью GP. Как видно из таблицы, значения независимых параметров слабо изменяются при введении примеси GP в кристалл GPI. Иными словами, примесь слабо влияет на параметры линейного и нелинейного взаимодействия, а также на близость фазового перехода к трикритической точке. Ее присутствие в акустических и диэлектрических измерениях проявляется в размытии аномалий в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

Зная параметры R и φ_1 , можно рассчитать температурные зависимости параметра порядка q и поляризации p_y . На рис. 4 показаны эти зависимости в линейном (а) и двойном логарифмическом масштабе (b) для номинально чистых кристаллов GPI. Наклон температурной зависимости параметра порядка q (критический индекс) равен 0.25, что соответствует трикритической точке, а наклон температурной зависимости поляризации $p_y \geq 0.5$.

На рис. 5 представлены рассчитанные с использованием выражений (4) ($p_{\text{int}} = 0$) температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_b (а) вдоль оси спонтанной поляризации Y и ϵ_c (b) вдоль оси Z в различных смещающих полях e_z ($e_y = 0$) при значениях параметров $R = 0.887$, $\varphi = 1.68$, $\varphi_1 = 0.38$ и при близости фазового перехода к трикритической точке $\delta T = 0.1 \text{ K}$. На вставке к рис. 5, b показаны экспериментальные точки, взятые из работы [16]. Видно, что рассчитанные зависимости весьма близки к экспериментальным, полученным для номинально чистого кристалла GPI в работах [8,16]. Для наилучшего описания зависимостей,

полученных в [8,16], необходимо брать несколько меньшую величину нелинейного параметра φ . При этом соотношение наклонов обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon_b$ в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах близко к 2 (рис. 5, a) и обратная диэлектрическая проницаемость $1/\epsilon_c$ при отсутствии смещающих полей меняется линейно с температурой в сегнетоэлектрической фазе (рис. 5, b). О том, что фазовый переход близок к трикритической точке, свидетельствует лишь быстро уширяющиеся с увеличением смещающего поля минимумы $1/\epsilon_c$. Заметные различия в диэлектрическом поведении между кристаллами, исследованными в настоящей работе и в работе [16], проявляются в величине параметра φ_1 ($\varphi_1 = 0.01$ для наших кристаллов и 0.38 для образцов, исследованных в [16]), определяющего нелинейную биквадратную связь между p_y и p_z . Такое сильное различие не удивительно, поскольку величина

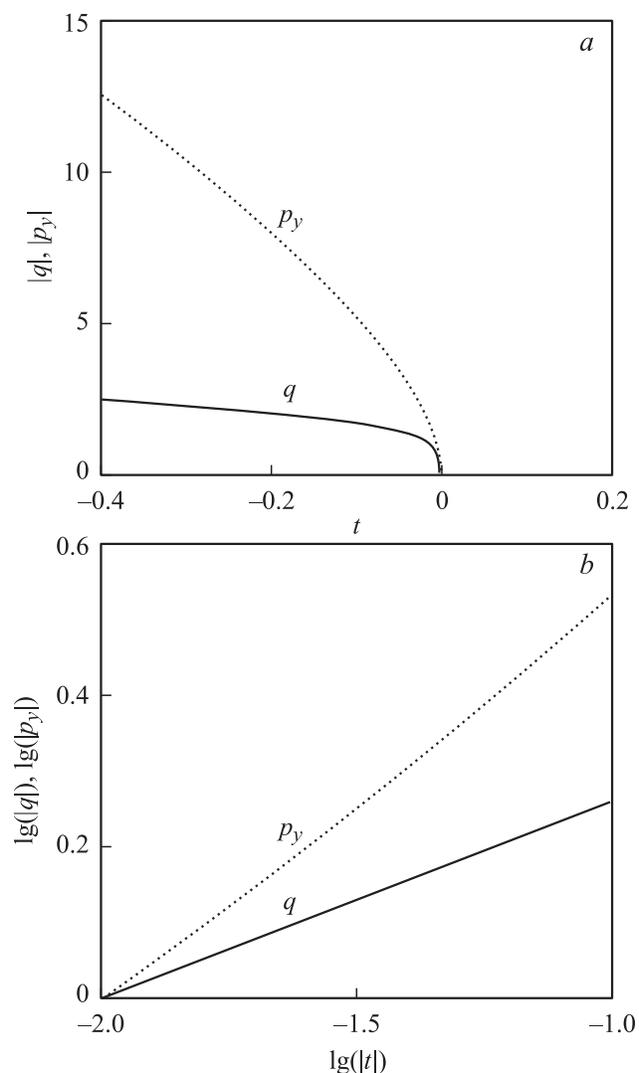


Рис. 4. Рассчитанные с использованием выражений (4) температурные зависимости параметра порядка q и поляризации p_y в линейном (а) и двойном логарифмическом масштабе (b) для номинально чистых кристаллов GPI, исследованных в настоящей работе.

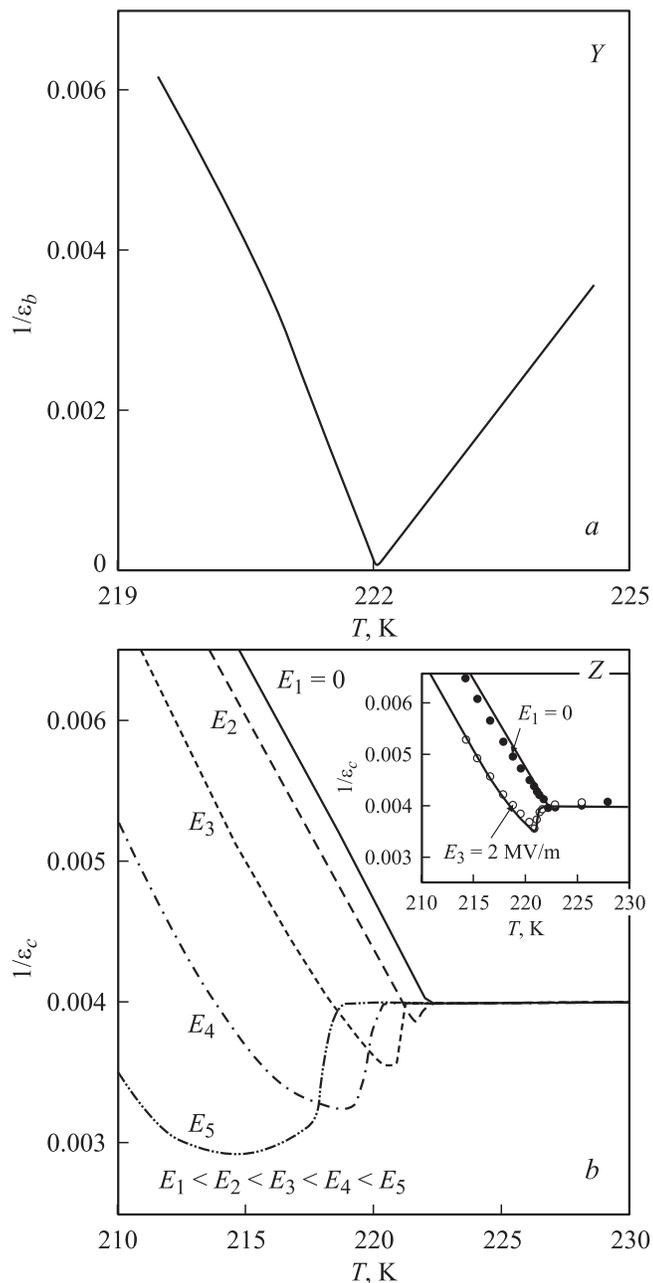


Рис. 5. Рассчитанные с использованием выражений (4) ($p_{\text{int}} = 0$) температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_b вдоль оси спонтанной поляризации Y (a) и ϵ_c вдоль оси Z в различных смещающих полях e_z ($e_y = 0$) при значениях параметров $R = 0.887$, $\varphi = 1.68$, $\varphi_1 = 0.38$ и при близости фазового перехода к трикритической точке $\delta T = 0.1$ К (b). На вставке показаны экспериментальные точки из работы [16] и соответствующие рассчитанные кривые.

константы Кюри–Вейсса, температура перехода, а также другие коэффициенты термодинамического потенциала в кристаллах GPI, выращенных в различных условиях или по разным методикам, могут меняться в довольно широких пределах. Например, константа Кюри–Вейсса меняется по разным данным от 200 до 1000 К [1,8].

Проведенные исследования показывают, что в кристаллах GPI проявляются нелинейные эффекты, обусловленные сложным механизмом сегнетоэлектрического фазового перехода. Акустические измерения отражают главным образом свойства параметра порядка η , в то время как диэлектрические свойства кристаллов корректируются вкладом инвариантов связи высокого порядка, который обусловлен нелинейным взаимодействием между фоновой модой и модой типа порядок–беспорядок. Присутствие примеси GP в кристаллах GPI–GP практически не изменяет параметры билинейного и нелинейного взаимодействий, а проявляется главным образом в размытии аномалий при фазовом переходе, который остается близким к трикритической точке.

Список литературы

- [1] S. Dacko, Z. Czapla, J. Baran, M. Drozd. Phys. Lett. A **223**, 217 (1996).
- [2] В.В. Леманов, С.Г. Шульгин, В.К. Ярмаркин, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. ФТТ **46**, 1246 (2004).
- [3] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова. ФТТ **47**, 176 (2005).
- [4] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова. Изв. РАН. Сер. физ. **69**, 935 (2005).
- [5] V. Kosturek, J. Baran. Ferroelectrics Lett. **27** (1–2), 11 (2000).
- [6] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова. ФТТ **43**, 1275 (2001).
- [7] J.A. Moreira, A. Almeida, L.G. Viera, J.L. Ribeiro, M.R. Chaves, M.L. Santos, A. Klöpperperle. Phys. Rev. B **72**, 094 111 (2005).
- [8] R. Tchukvinskyi, Z. Czapla, R. Sobeistianskas, A. Brilingas, J. Grigas, J. Baran. Acta Phys. Polonica A **92**, 1191 (1997).
- [9] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). (B.A. Strukov, A.P. Levanyuk. Ferroelectrics Phenomena in Crystals. Springer-Verlag, Berlin (1998).)
- [10] Е.М. Лифшиц. ЖЭТФ **14**(9), 353 (1944).
- [11] А.П. Плетнюк, Д.Г. Санников. ЖЭТФ **55**, 256 (1968).
- [12] J. Holakovsky. Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 615 (1973).
- [13] Ю. Гуфман, Е.С. Ларин. ФТТ **22**, 463 (1980).
- [14] E.V. Balashova, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. B **48**, 9979 (1993).
- [15] Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2082 (1994).
- [16] I. Stasyuk, Z. Czapla, S. Dacko, O. Velychko. Condens. Matter Phys. **6**, 483 (2003).