

# Акустические свойства кристаллов глицин фосфита с примесью глицин фосфата

© 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 25 мая 2004 г.)

В области сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах глицин фосфита (GPI) с 2 mol.% примеси глицин фосфата (GP) исследованы акустические и диэлектрические аномалии. Обнаружено существенное отличие акустических аномалий от наблюдаемых в номинально чистых кристаллах глицин фосфита. Теоретический анализ акустических и диэлектрических свойств кристаллов проведен в модели псевдособственного сегнетоэлектрического фазового перехода. Показано, что в области фазового перехода в GPI–GP акустические аномалии, а также температурные зависимости диэлектрической проницаемости (при различных значениях внешнего электрического поля) и пиротока хорошо описываются при учете макроскопической поляризации, которая присутствует в этих кристаллах выше температуры фазового перехода. Параметры термодинамического потенциала, описывающие электрострикцию и биквадратичную связь поляризации с деформацией, оказались близкими к значениям в номинально чистом кристалле GPI. В кристаллах GPI–GP обнаружен необратимый фазовый переход при  $T = 240$  К, т.е. выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-17667, грантом НШ-2168.2003.2 и программой ОФН РАН.

В последние годы было синтезировано большое семейство новых кристаллов, содержащих аминокислоту бетаин и неорганические кислоты в соотношении 1:1. В этих кристаллах были обнаружены сегнетоэлектрические, антисегнетоэлектрические, ферроэластические фазовые переходы, а также фазовые переходы в несоразмерные фазы и стеклоподобные состояния [1,2]. В частности, были выращены антисегнетоэлектрические кристаллы бетаина фосфата,  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  (BP), сегнетоэлектрические кристаллы бетаина фосфита,  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$  (BPI), и кристаллы твердых растворов BPI–BP во всем диапазоне концентраций неорганических кислот [1,2]. Физические свойства этих кристаллов и твердых растворов на их основе описаны в работах [1–4].

Недавно сегнетоэлектрический фазовый переход был обнаружен в кристаллах глицин фосфита,  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$  (GPI), содержащих аминокислоту глицин,  $\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ , и фосфористую кислоту,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , в соотношении 1:1 [5]. Эти кристаллы при комнатной температуре имеют моноклинную симметрию  $P2_1/a$  и элементарную ячейку, включающую четыре формульные единицы [6]. При  $T_c \cong 224$  К в них происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние, в котором направление спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_s$  ориентировано параллельно оси второго порядка [5].

Номинально чистые кристаллы глицин фосфата,  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  (GP), представляющие собой соединения аминокислоты глицин с фосфорной кислотой  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в соотношении 1:1, имеют при комнатной

температуре ту же точечную группу симметрии, что и глицин фосфит, однако не обнаруживают фазовых переходов и присутствия пьезоэффекта в области температур 120–294 К [7]. Эти кристаллы обладают низкими значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon \sim 6-9$  во всех кристаллографических направлениях.

При синтезе твердых растворов глицин фосфит-фосфат (GPI–GP) оказалось, что фосфорная кислота входит в состав кристалла в значительно меньшем количестве, чем ее содержание в растворе [7]. Было обнаружено присутствие в этих кристаллах пироэлектрического отклика уже при комнатной температуре, доказывающее наличие в них макроскопической поляризации  $\mathbf{P}_{\text{int}}$ . Направление  $\mathbf{P}_{\text{int}}$  противоположно направлению спонтанной поляризации  $\mathbf{P}$ , которая появляется в этих кристаллах при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Наличие макроскопической поляризации, обусловленной примесью, в GPI–GP подтверждается также исследованиями диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов [7].

В номинально чистых кристаллах глицин фосфита сегнетоэлектрический фазовый переход сопровождается скачкообразным уменьшением (примерно на 2%) скоростей продольных акустических волн, распространяющихся как вдоль кристаллографических осей  $X \parallel a$  и  $Z \parallel c^*$ , так и вдоль оси спонтанной поляризации  $Y \parallel b \parallel C_2$  [8,9]. Отметим, что обычно в сегнетоэлектриках стрикционные акустические аномалии вдоль направления спонтанной поляризации подавляются дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием [10].

Количественная оценка влияния дальнедействующих сил на аномалии скорости, проведенная в [9], показала, что акустические аномалии вдоль полярной оси в GPI лишь частично подавляются диполь-дипольным взаимодействием из-за относительно небольших значений константы Кюри–Вейсса (200–400 К) при относительно большой величине компоненты электрострикции  $d_{2222}$ , которая определяет стрикционную аномалию вдоль полярной оси [9]. Присутствие поляризации  $P_{int}$  в кристаллах GPI–GP в широком температурном интервале, включающем область температур выше температуры фазового перехода, может привести к существенным изменениям акустических аномалий при фазовом переходе вследствие изменения значений параметра порядка, описывающего равновесное состояние кристалла. Акустические исследования дают также возможность определить изменения упругих модулей кристалла и связи деформации с поляризацией, вызванные присутствием примеси.

Для изучения влияния примеси глицин фосфата в кристаллах глицин фосфата на сегнетоэлектрический фазовый переход в данной работе исследованы температурные зависимости скоростей продольных акустических волн, распространяющихся вдоль трех кристаллографических направлений ( $X$ ,  $Y$  и  $Z$ ) в кристаллах GPI–GP, а также в номинально чистых кристаллах GP и GPI. Выполнено количественное описание акустических аномалий в области сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах GPI–GP в рамках термодинамической модели, учитывающей макроскопическую поляризацию, а также дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие для продольных волн, распространяющихся вдоль полярной оси  $Y$ . Проводится сопоставление полученных результатов для кристаллов глицин фосфата с примесью глицин фосфата с результатами исследований номинально чистых кристаллов глицин фосфата.

## 1. Рост кристаллов и методика измерений

Монокристаллы глицин фосфата с примесью глицин фосфата были выращены из насыщенных водных растворов, содержащих глицин и неорганические кислоты в соотношении 1:1. Соотношение кислот  $H_3PO_3$  и  $H_3PO_4$  в водном растворе составляло 75:25. Монокристаллы глицин фосфата выращивались из насыщенного раствора, содержащего глицин и  $H_3PO_4$  в соотношении 1:1. Кристаллы выращивались методом медленного охлаждения в интервале температур от 25 до 8°C со скоростью 1°C в сутки. Ранее [7] по примерным оценкам, проведенным на основании рентгенодифракционных измерений, был сделан вывод о том, что концентрация глицин фосфата в выращенных кристаллах GPI–GP составляет не более 0.1–0.5 mol.%. В данной работе мы приводим результаты химического анализа раствора

кристаллов GPI–GP в воде. Определение концентрации  $H_3PO_4$  в растворе проводилось 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%.

Акустические измерения проводились в образцах, имеющих размеры примерно  $6 \times 8 \times 3.5$  mm (GPI–GP) и  $9 \times 9 \times 9$  mm (GP) вдоль осей  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  соответственно, где  $X \parallel a$ ,  $Y \parallel b$  и  $Z \parallel (ab)$ . Для возбуждения акустических волн использовались пьезоэлектрические преобразователи из ниобата лития на основной частоте 15 MHz. Относительные измерения скорости осуществлялись методом наложения импульсов (метод Пападакиса) с чувствительностью примерно  $10^{-4}$ . Абсолютные измерения скорости проводились с точностью  $\sim 2$ –3%.

Для диэлектрических измерений вдоль осей  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  использовались образцы GP толщиной 1 mm. В кристалле GPI–GP, в котором проводились акустические измерения, были также выполнены диэлектрические измерения вдоль оси  $Z$ . Диэлектрическая проницаемость и  $\tan \delta$  измерялись на частотах 100 Hz и 1 kHz с помощью измерителя иммитанса E7-15 и на частоте 1 MHz с помощью измерителя LCR E7-12.

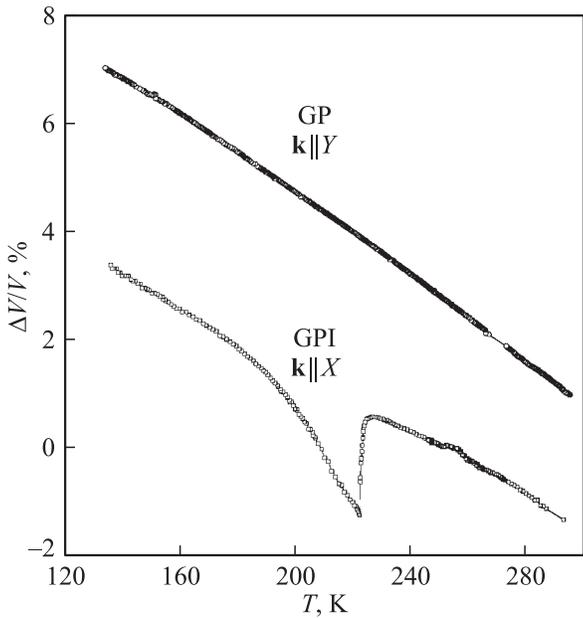
## 2. Экспериментальные результаты

В табл. 1 представлены абсолютные значения скоростей продольных акустических волн кристаллов GPI, GPI–GP и GP в кристаллографических направлениях  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , где ось  $Y$  параллельна оси второго порядка, а оси  $X$  и  $Z$  выбирались в соответствии с работой [5]. Значения скоростей продольных волн в различных направлениях в кристаллах GPI и GPI с 2 mol.% примеси GP практически одинаковы. Как в GPI, так и в GPI–GP максимальной скоростью обладают акустические волны, распространяющиеся вдоль оси второго порядка. Напротив, в кристаллах GP скорость продольных акустических волн минимальна вдоль оси второго порядка.

На рис. 1 показаны температурные зависимости относительных изменений скорости продольной волны вдоль оси второго порядка  $Y$  в кристаллах GP

**Таблица 1.** Значения скорости продольных волн и температурные коэффициенты скорости при комнатной температуре в трех кристаллографических направлениях ( $Y$ ,  $X$  и  $Z$ ) кристаллов GPI, GPI–GP и GP

Кристалл	Скорость, $10^3$ m/s			Температурный коэффициент скорости, $10^{-4} K^{-1}$		
	$Y$	$X$	$X$	$Y$	$X$	$Z$
GPI	5.3	4.0	3.7	-1.61	-2.77	-2.15
GPI–GP	5.6	3.9	3.7	-1.98	-2.91	-1.09
GP	3.63	5.04	5.14	-3.78		

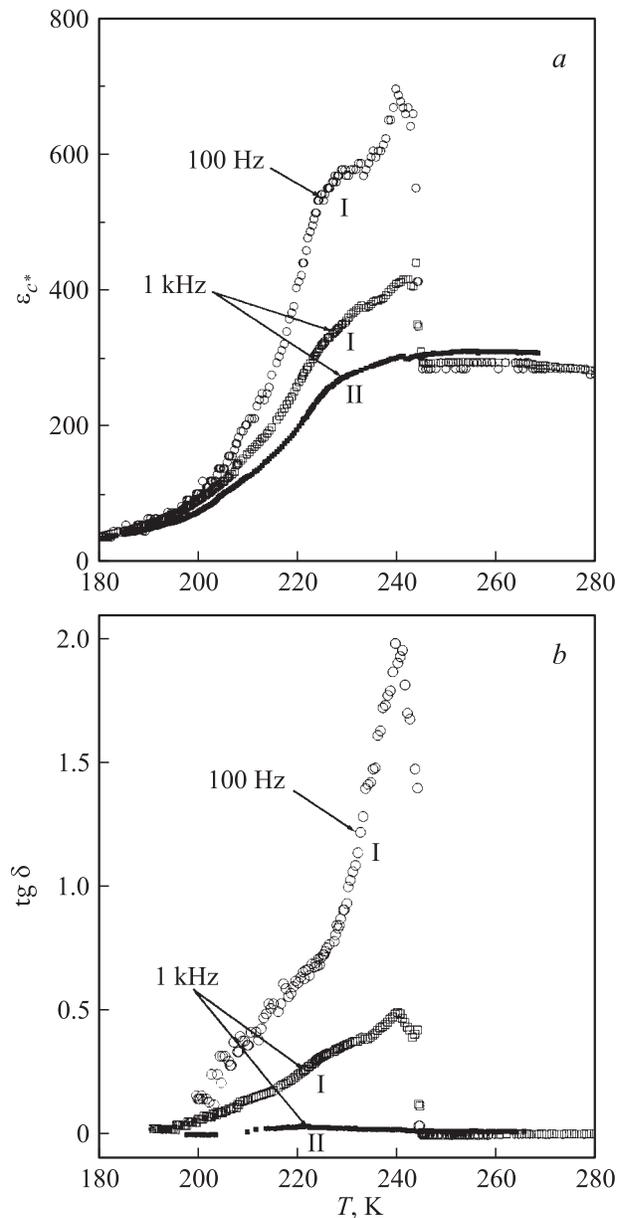


**Рис. 1.** Температурные зависимости относительного изменения скорости продольных акустических волн на частоте 15 МГц, распространяющихся вдоль оси  $Y$  кристалла GP и вдоль оси  $X$  кристалла GPI.

и вдоль оси  $X$  в GPI, где имеется максимальный температурный коэффициент скорости. Как видно из рисунка, скорость продольных акустических волн в кристаллах GP линейно увеличивается с понижением температуры во всем исследованном температурном интервале (120–300 К) и не имеет каких-либо аномалий в отличие от кристаллов GPI, где наблюдается аномалия скорости в области сегнетоэлектрического фазового перехода при  $T_c = 224$  К. Отметим, что температурный коэффициент скорости вдоль оси второго порядка в кристаллах GP имеет значительно большую величину, чем в кристаллах GPI вдоль оси  $Y$  вблизи комнатной температуры (табл. 1), и близок по величине к температурному коэффициенту скорости вдоль оси  $X$  в кристалле GPI. Диэлектрическая проницаемость кристалла GP, значения которой находятся в пределах 6–9 в различных кристаллографических направлениях, практически не меняется в указанном интервале температур.

На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{c^*}$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  в кристаллах GPI–GP при первом охлаждении кристалла и последующих термоциклах в интервале температур  $\Delta T = 300$ –100 К. Видно, что при первом охлаждении (I) при температуре  $T = 240$  К происходит резкий скачкообразный рост диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на частотах 100 и 1000 Гц. Диэлектрическая проницаемость и  $\text{tg } \delta$  в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц в этой области температур характеризуются сильной дисперсией. При повышении

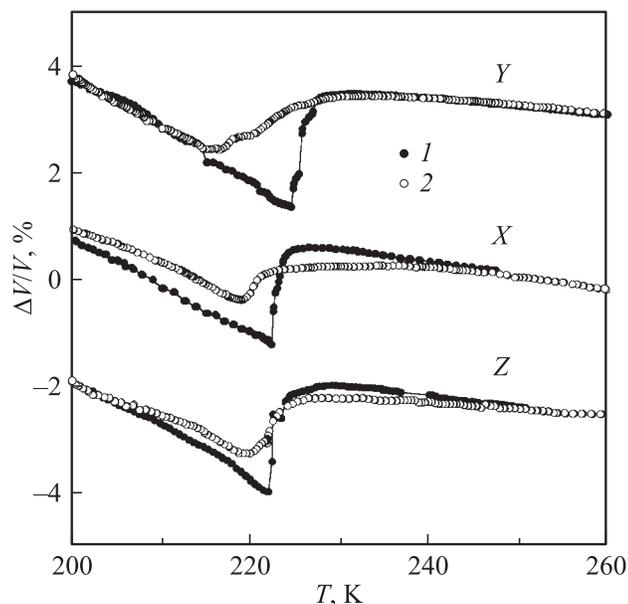
температуры до  $T = 294$  К после первого охлаждения большие значения  $\epsilon_{c^*}$  и  $\text{tg } \delta$  сохраняются в течение нескольких часов. При последующих термоциклах (II) температурные зависимости  $\epsilon_{c^*}$  и  $\text{tg } \delta$  приобретают вид, подобный температурной зависимости диэлектрической проницаемости в том же направлении  $c^*(Z)$  в номинально чистых кристаллах GPI [5] (рис. 2). Практически исчезают скачок  $\epsilon_{c^*}$ , частотная дисперсия диэлектрической проницаемости и потери. Отметим, что акустические измерения кристаллов GPI–GP выполнялись после того, как в них были проведены температурные измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.



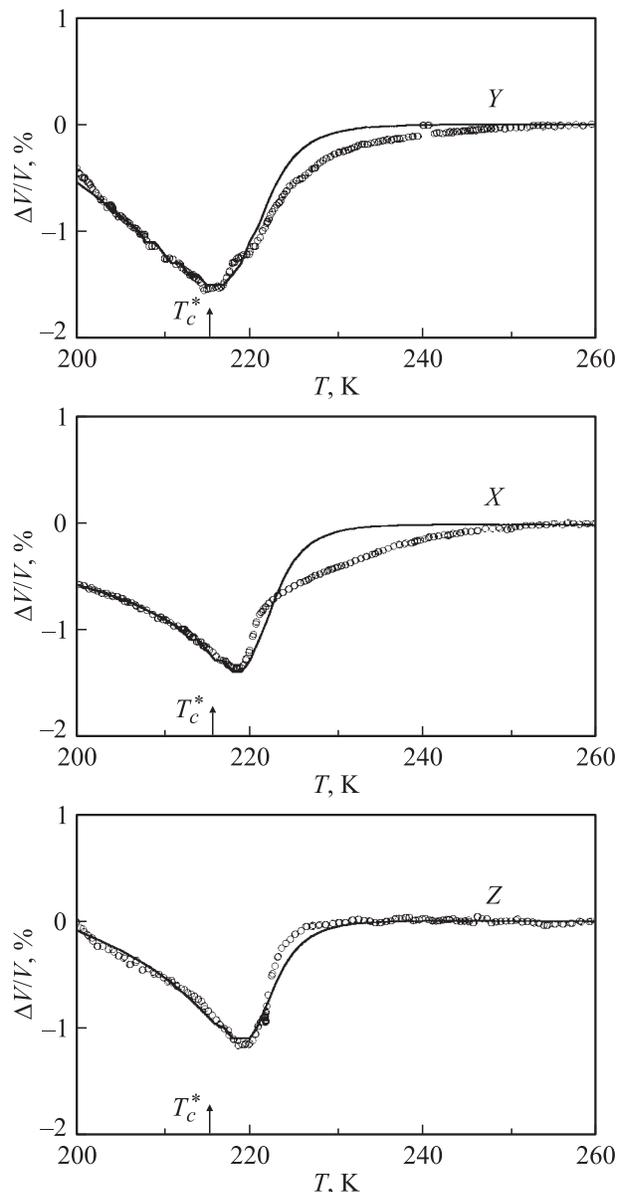
**Рис. 2.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{c^*}$  (a) и  $\text{tg } \delta$  (b) на частотах 100 и 1000 Гц, полученные при первом охлаждении кристалла GPI–GP (I) и при последующих термоциклах (II).

На рис. 3 представлены температурные зависимости скорости продольных акустических волн вдоль кристаллографических направлений  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  в кристаллах GPI с 2 mol.% примеси глицин фосфата и в тех же направлениях в чистых кристаллах GPI в интервале температур 160–300 К. Как видно из рисунка, существенные отличия в температурных изменениях скорости в этих двух кристаллах наблюдаются только в области сегнетоэлектрического фазового перехода, температура которого в GPI составляет  $T_c \cong 224$  К. Аномалии скорости в различных кристаллографических направлениях кристаллов глицин фосфата с примесью глицин фосфата меньше по величине, не обнаруживают четких скачков скорости в области сегнетоэлектрического фазового перехода (в отличие от кристаллов глицин фосфата) и выглядят, скорее, как минимумы, несколько сдвинутые в сторону более низких температур по сравнению с наблюдаемыми для кристаллов глицин фосфата. Температуры минимумов скорости продольных волн различны для разных кристаллографических направлений. Самая низкая температура минимума наблюдается для продольных волн, распространяющихся вдоль оси второго порядка  $Y$ , которая совпадает с направлением спонтанной поляризации.

На рис. 4 показаны температурные зависимости скорости продольных волн, распространяющихся в кристалле глицин фосфата с примесью глицин фосфата вдоль осей  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , в области сегнетоэлектрического фазового перехода, полученные при вычитании линейного вклада в скорость, экстраполированного из параэлектрической фазы.



**Рис. 3.** Температурные зависимости относительного изменения скорости продольных акустических волн на частоте 15 МГц, распространяющихся вдоль кристаллографических направлений  $Y$ ,  $X$  и  $Z$  кристаллов GPI (1) и GPI–GP (2).



**Рис. 4.** Аномалии скорости продольных акустических волн вдоль кристаллографических направлений  $Y$ ,  $X$  и  $Z$  в кристаллах GPI–GP в области сегнетоэлектрического фазового перехода, полученные при вычитании линейного вклада в скорость, экстраполированного из парафазы. Сплошные линии — расчет по формулам (7) и (8) для  $\mathbf{k} \parallel Y$  и по формулам (6) и (8) для  $\mathbf{k} \parallel X, Z$ .

### 3. Анализ экспериментальных результатов

В кристаллах глицин фосфата неорганические тетраэдры  $\text{HPO}_3$  образуют зигзагообразные цепочки. К каждому тетраэдру присоединена одна молекула аминокислоты глицин [5]. Подобной структурой, в которой имеются цепочки неорганических тетраэдров с присоединенными к ним молекулами аминокислоты бетаин,

обладает также ряд кристаллов: бетаин фосфат (BP), бетаин арсенат (BA), бетаин фосфит (BPI) и их дейтерированные аналоги. Все эти кристаллы обладают моноклинной симметрией с точечной группой  $2/m(C_{2h})$ , однако ось второго порядка в них ориентирована по-разному относительно цепочек тетраэдров: в BP и BPI ось второго порядка направлена параллельно цепочкам, образованным тетраэдрами  $PO_4$  и  $HPO_3$  соответственно, а в кристаллах BA — перпендикулярно цепочкам тетраэдров  $AsO_4$ . Тем не менее скорость продольных акустических волн во всех упомянутых недейтерированных кристаллах имеет наименьшие значения вдоль цепочек неорганических тетраэдров. Упругая жесткость кристаллов вдоль цепочек во всех этих соединениях примерно одинакова. Аналогичная ситуация реализуется и в кристаллах GPI, где, как показано в табл. 1, наименьшую скорость имеют продольные волны, распространяющиеся вдоль оси Z, т.е. вдоль цепочек тетраэдров  $HPO_3$ , ориентированных почти параллельно оси Z и перпендикулярно оси второго порядка Y [5]. В отличие от GPI кристаллы GP обладают другим видом упругой анизотропии: в них минимальная скорость продольных волн наблюдается вдоль оси второго порядка. Кроме того, в этих кристаллах существенно отличаются и температурные коэффициенты скорости вдоль осей второго порядка. Исходя из указанного, можно заключить, что в кристаллах GP реализуется структура, в которой направление цепочек тетраэдров параллельно оси второго порядка (аналогично кристаллам BP и BPI). В этом случае кристаллы GPI и GP имеют различную ориентацию цепочек неорганических тетраэдров относительно оси второго порядка.

Следует, однако, отметить, что различие структур GPI и GP не может являться причиной, по которой не образуются твердые растворы GPI–GP во всем диапазоне концентраций компонентов. Так, в системе BP–BA, компоненты которой имеют различные ориентации цепочек относительно оси второго порядка, твердые растворы во всем диапазоне концентраций образуются. Фазовая диаграмма этой системы в зависимости от содержания компонентов разделена на две части, в одной из которых смешанные кристаллы формируются по типу структуры BA, а во второй — по типу BP [1,4].

Резкий скачок диэлектрической проницаемости и  $\text{tg } \delta$  при первом охлаждении кристалла GPI–GP на различных частотах происходит при одной и той же температуре 240 К, ниже которой диэлектрическая проницаемость и  $\text{tg } \delta$  характеризуются сильной дисперсией (рис. 2). Это указывает на большие времена релаксации поляризации при данном фазовом переходе. Необратимый характер этого перехода свидетельствует о том, что при росте кристалла реализуется метастабильное состояние, в котором, по-видимому, большие молекулы глицина, связанные с примесным комплексом, попадают в позиции, соответствующие не абсолютному, а относительному минимуму энергии. При понижении температуры

относительный минимум становится настолько энергетически невыгодным, что вся система путем необратимого фазового перехода первого рода попадает в более энергетически выгодное состояние, в котором она и остается.

Исследование акустических свойств кристаллов GPI и кристаллов GPI с 2 mol.% примеси GP показывает, что введение примеси в глицин фосфит проявляется в изменении характера аномалий скорости только в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Абсолютные значения скорости продольных волн в различных кристаллографических направлениях и температурные изменения скорости выше и ниже области фазового перехода остаются в обоих кристаллах практически одинаковыми. Как показано в работе [7], введение GP и GPI приводит к появлению уже при комнатной температуре пиротока вдоль оси Y, который, очевидно, обусловлен наличием в кристалле макроскопической поляризации  $P_{\text{int}} \parallel Y$  [7]. Можно предположить, что причиной изменений акустических аномалий в области сегнетоэлектрического фазового перехода при введении 2 mol.% примеси GP в кристалл GPI является наличие макроскопической поляризации  $P_{\text{int}}$ . Симметрия кристалла при этом понижается до  $2(C_2)$ .

Количественное описание акустических аномалий при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в чистых кристаллах GPI было проведено в рамках псевдосообственной модели сегнетоэлектрического фазового перехода с учетом дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия для продольных волн, распространяющихся вдоль полярной оси [9]. Хорошее согласие экспериментальных и теоретических зависимостей показало, что фазовый переход происходит практически в трикритической точке, а компонента тензора электрострикции  $d_{2222}$ , определяющая акустическую аномалию вдоль полярной оси, существенно больше других компонент этого тензора.

Для описания влияния поляризации  $P_{\text{int}}$  на макроскопические свойства кристалла воспользуемся моделью псевдосообственного сегнетоэлектрического фазового перехода [11], использованной в [9] для описания свойств кристаллов GPI, и учтем в ней присутствие поляризации  $P_{\text{int}}$  (опуская тензорные обозначения):

$$F = \frac{1}{2} \alpha \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \frac{1}{6} \gamma \eta^6 + h \eta (P - P_{\text{int}}) + \frac{1}{2\chi_0} P^2 + d \eta^2 S + \frac{1}{2} c_0 S^2 + g \eta^2 S^2 - PE, \quad (1)$$

где  $\alpha = \lambda(T - T_c)$ ,  $\beta > 0$ ;  $\eta$  — неполярный параметр порядка, преобразующийся по такому же неприводимому представлению, что и поляризация  $P$ ;  $h$  — коэффициент связи между параметрами порядка  $\eta$  и  $P$ ;  $\chi_0$  и  $c_0$  — фоновые диэлектрическая восприимчивость и упругий модуль;  $S$  — деформация.

**Таблица 2.** Вклады стрикционной энергии ( $d\eta^2 S$ ) и энергии, квадратичной по параметру порядка и 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  $Y$ ,  $X$  и  $Z$  кристаллов GPI и GPI–GP

Направление	GPI Трикритическая точка ( $\Delta T = 0$ )		GPI–GP Фазовый переход второго рода ( $\Delta T = 0.01$ К)	
	$\sqrt{\Delta T_1}, \text{K}^{1/2}$	$\sqrt{G}, 10^3 \text{K}^{1/2}$	$\sqrt{\Delta T_1}, \text{K}^{1/2}$	$\sqrt{G}, 10^3 \text{K}^{1/2}$
$Y$	0.29	0.27	0.25	0.29
$X$	0.10	1.10	0.074	2.27
$Z$	0.12	0.83	0.068	0.71

Приведем термодинамический потенциал (1) к безразмерному виду

$$\begin{aligned}
 f = & \frac{1}{2} t q^2 + \frac{\beta}{2\beta^*} q^4 + \frac{1}{6} q^6 + \sqrt{\frac{\Delta T_1}{\Delta T}} q^2 s + \sqrt{\frac{\Delta T_1}{G}} q^2 s^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta T_1}{\Delta T}} s^2 + \frac{C_+}{(\varepsilon_\infty - 1)\Delta T} q(p - p_{\text{int}}) \\
 & + \frac{1}{2} \frac{C_+}{(\varepsilon_\infty - 1)\Delta T} p^2 - \frac{C_+}{(\varepsilon_\infty - 1)\Delta T} p e, \quad (2)
 \end{aligned}$$

где  $t = (T - T_c)/\Delta T$  — приведенная температура,  $\Delta T = (\beta^*)^2/4\lambda\gamma$  определяет близость фазового перехода второго рода к трикритической точке,  $\beta^* = \beta - 2d^2/c_0 > 0$ ,  $C_+ = 4\pi h^2 \chi_0^2/\lambda$  — константа Кюри–Вейсса,  $\varepsilon_\infty = 4\pi\chi_0 + 1$  — фоновая диэлектрическая проницаемость. Параметры  $\Delta T_1 = d^4/c_0^2 \lambda \gamma$  и  $G = c_0^2 \gamma/g^2 \lambda$  определяют соответственно стрикционное и биквадратичное по параметру порядка и деформации взаимодействия,  $f = F(8\gamma^2/(\beta^*)^3)$ ,  $q^2 = \eta^2(2\gamma/\beta^*)$ ,  $p^2 = P^2(2\gamma/\beta^* h^2 \chi_0^2)$ ,  $s = S(2\gamma c_0/\beta^* d)$ ,  $e = E(\sqrt{2\gamma}/h\sqrt{\beta^*})$ .

Равновесные значения параметров порядка  $q$  и  $p$  определяются условиями  $\partial f/\partial q = \partial f/\partial p = \partial f/\partial s = 0$  (без учета инварианта  $q^2 s^2$ ). Откуда следуют соотношения

$$p = e - q, \quad s = -q^2 \quad (3)$$

и уравнение состояния

$$\begin{aligned}
 \left( t - \frac{C_+}{(\varepsilon_\infty - 1)\Delta T} \right) q + 2q^3 + q^5 \\
 + \frac{C_+}{(\varepsilon_\infty - 1)\Delta T} (e - p_{\text{int}}) = 0. \quad (4)
 \end{aligned}$$

Выражение для диэлектрической проницаемости, полученное из уравнений (3), и выражение для относительных изменений скорости за счет стрикционного взаимодействия параметра порядка с деформацией (по формуле Томаса–Слончевского [12] с учетом релаксационного

множителя), следующее из (2) и (3), имеют вид

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{C_+}{(T - T_c^*) + 6\Delta T q^2 + 5\Delta T q^4}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta V/V = & - \frac{2\sqrt{\Delta T_1 \Delta T} q^2}{(T - T_c^*) + 6(\Delta T + \frac{1}{3}\sqrt{\Delta T_1 \Delta T}) q^2 + 5\Delta T q^4} \\
 & \times \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (6)
 \end{aligned}$$

Для продольных волн, распространяющихся вдоль полярной оси  $Y$ , выражение (6) с учетом дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}
 \Delta V/V = & - \frac{2\sqrt{\Delta T_1 \Delta T} q^2}{(T - T_c^*) + 6(\Delta T + \frac{1}{3}\sqrt{\Delta T_1 \Delta T}) q^2 + 5\Delta T q^4 + \frac{C_+}{\varepsilon_\infty}} \\
 & \times \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (7)
 \end{aligned}$$

где  $T_c^* = T_c + C_+/(\varepsilon_\infty - 1)$  — температура сегнетоэлектрического фазового перехода,  $\omega$  — круговая частота акустической волны,  $\tau = \tau_0/(\partial^2 f/\partial q^2)$ .

Статический вклад в температурное изменение скорости, обусловленный биквадратичным взаимодействием параметра порядка с деформацией, равен

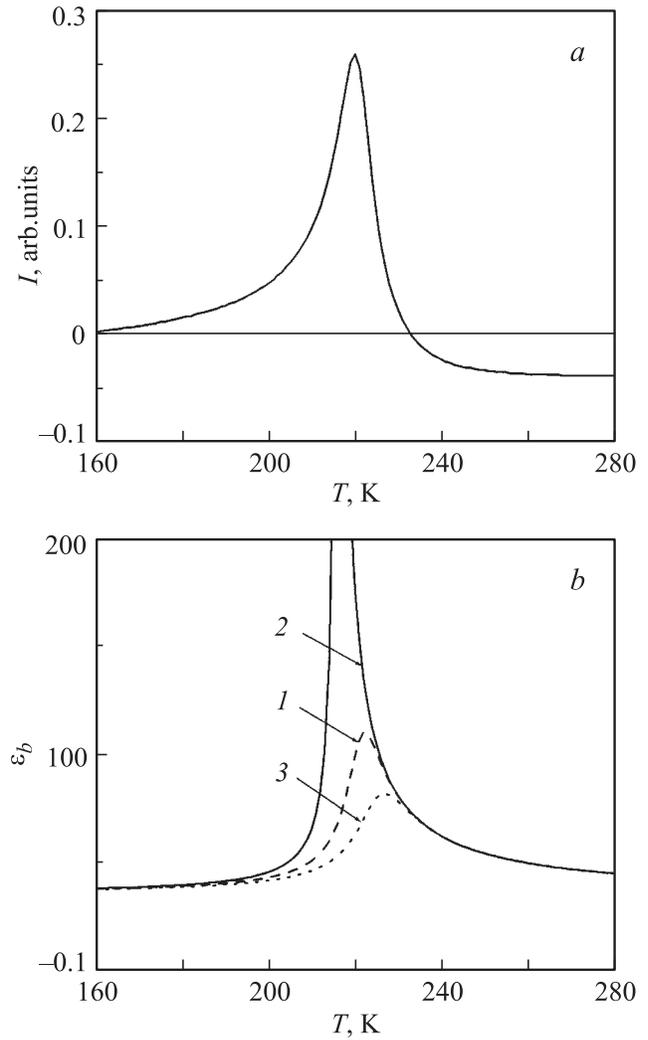
$$\Delta V/V = \sqrt{\frac{\Delta T}{G}} q^2. \quad (8)$$

Для описания температурных изменений диэлектрической проницаемости и скорости акустических волн равновесные значения параметра порядка  $q$ , полученные из (4) путем численных расчетов, подставляются в выражения (5)–(8). На рис. 4 показаны рассчитанные по выражениям (6)–(8) температурные зависимости скорости для продольных волн, распространяющихся как вдоль кристаллографических осей  $X$  и  $Z$ , так и параллельно полярной оси  $Y$ . Равновесные значения параметра порядка  $q$  были получены численно из уравнения состояния (4) в отсутствие внешнего смещающего поля ( $e = 0$ ) и при постоянной поляризации  $p_{\text{int}}$ , величина которой выступала в роли подгоночного параметра. Значения других параметров ( $\Delta T_1$  и  $G$ ) оказались близкими к аналогичным величинам в чистом кристалле GPI (табл. 2). Значения  $T_c^* = 215$  К и отношения  $C_+/\varepsilon_\infty = 20$  К для GPI–GP были оценены из температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в присутствии внешнего электрического поля, компенсирующего поляризацию  $p_{\text{int}}$  [7]. Экспериментальные кривые при таких значениях параметров хорошо описываются теоретическими зависимостями как для продольных волн вдоль полярной оси  $Y$ , где учитывалось дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие, так и для направлений  $X$  и  $Z$ , перпендикулярных полярной оси. Различные температуры минимумов скорости в разных направлениях обусловлены анизотропией стрикционных коэффициентов и

биквадратичного по параметру порядка и деформации вклада в скорость, а для продольных волн вдоль оси спонтанной поляризации кроме этого учетом дальнего действующего диполь-дипольного взаимодействия. Выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода для продольных волн вдоль оси  $X$  в области температур 240–220 К наблюдается заметное расхождение между экспериментальными и рассчитанными зависимостями. Экспериментальные значения скорости оказались меньше рассчитанных. Отметим, что температура, при которой появляется это расхождение, совпадает с температурой необратимого фазового перехода первого рода.

Значения параметров  $\Delta T$ ,  $\Delta T_1$  и  $G$  для кристаллов GPI и GPI–GP представлены в табл. 2. Видно, что сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах GPI–GP остается очень близким к трикритической точке, параметры  $\Delta T_1$  и  $G$  в GPI–GP близки к значениям для чистого кристалла GPI. Различаются температуры сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_c^* \cong 224$  К в GPI и  $T_c^* \cong 215$  К в GPI–GP) и диэлектрические параметры кристаллов — отношение константы Кюри–Вейсса к фоновой диэлектрической проницаемости  $C_+/\epsilon_\infty$  ( $C_+/\epsilon_\infty = 28$  К в GPI и  $C_+/\epsilon_\infty = 20$  К в GPI–GP).

Выше были рассмотрены акустические свойства кристалла в предположении постоянства поляризации  $p_{\text{int}}$ . Однако  $p_{\text{int}}$  имеет температурную зависимость, обуславливающую появление пиротока [7] уже вблизи комнатной температуры, который несколько нарастает при понижении температуры и меняет знак при появлении спонтанной поляризации  $p$  в области фазового перехода. Предположим, что изменение  $p_{\text{int}}$  с понижением температуры происходит приблизительно линейно, что соответствует постоянному значению пиротока при изменении температуры в области  $T > T_c$ . Учитывая, что в соответствии с [7] пьезоэффект вблизи комнатной температуры слаб по сравнению с пьезоэффектом в области фазового перехода, будем считать, что величина  $p_{\text{int}}$  при комнатной температура равна нулю, а значение  $p_{\text{int}}$  в области фазового перехода будем искать путем достижения наилучшего теоретического описания экспериментальных кривых для температурных зависимостей скоростей продольных волн в трех кристаллографических направлениях. Анализ показал, что температурные зависимости скорости, рассчитанные в предположении постоянства  $p_{\text{int}}$  (рис. 4), практически совпадают с зависимостями, полученными в предположении о линейном нарастании  $p_{\text{int}}$  с понижением температуры, если величина  $p_{\text{int}}$  в области фазового перехода (около 220 К) примерно равна значению  $p_{\text{int}}$ , найденному при предположении о постоянстве поляризации  $p_{\text{int}}$ . Рассчитанное при температуре 160 К отношение спонтанной поляризации  $p$  к  $p_{\text{int}}$  при линейной зависимости  $p_{\text{int}}$  от температуры составляет  $p/p_{\text{int}} \approx 3$  и находится в согласии с экспериментальными данными работы [7].



**Рис. 5.** Температурные зависимости пиротока  $I = \partial(p - p_{\text{int}})\partial T$ , рассчитанные при условии линейного изменения поляризации  $p_{\text{int}}$  и использовании вычисленных на основании выражения (4) температурных зависимостей равновесных значений спонтанной поляризации  $p$  (а), и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b$  вдоль полярной оси, рассчитанные по формуле (5) при внешнем смещающем поле  $E = 0$  (1),  $E \parallel -p_{\text{int}}$  (2),  $E \parallel p_{\text{int}}$  (3) (b).

На рис. 5,а показаны температурные зависимости пиротока  $I = \partial(p - p_{\text{int}})\partial T$  в относительных единицах, вычисленные при условии линейного изменения поляризации  $p_{\text{int}}$  и использовании рассчитанных температурных зависимостей равновесных значений спонтанной поляризации  $p$ . На рис. 5,б приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b$  вдоль полярной оси, рассчитанные по формуле (5) как при отсутствии внешнего смещающего поля, так и при приложении поля, компенсирующего поляризацию  $p_{\text{int}}$  либо усиливающего  $p_{\text{int}}$ . Теоретические зависимости  $\partial(p - p_{\text{int}})\partial T$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b(T)$  находятся в согласии с экспериментальными данными, полученными в работе [7].

Таким образом, проведенные исследования показали, что акустические аномалии, наблюдаемые в кристаллах GPI–GP, хорошо описываются в модели псевдособственного сегнетоэлектрического фазового перехода при учете поляризации  $p_{int}$ , приводящей к размытию фазового перехода, а следовательно, и акустических и диэлектрических аномалий. Введение примеси проявляется в изменении температуры фазового перехода  $T_c$  и диэлектрических параметров кристалла: константы Кюри–Вейсса и фоновой диэлектрической проницаемости. Сегнетоэлектрический фазовый переход остается очень близким к трикритической точке. Параметры, описывающие стрикционное взаимодействие в GPI–GP, близки к значениям в номинально чистых кристаллах GPI. Рассмотренная модель, основанная на учете макроскопической поляризации  $p_{int}$  и ее зависимости от температуры, позволяет также удовлетворительно описать температурное поведение диэлектрической проницаемости во внешнем поле и пирозлектрического отклика в кристаллах GPI–GP.

Авторы выражают благодарность Я.С. Каменцеву за проведение химического анализа образцов и Н.В. Зайцевой и Н.Ф. Картенко за выполнение рентгенодифракционных исследований.

## Список литературы

- [1] J. Albers. *Ferroelectrics* **78**, 3 (1988).
- [2] J. Albers, A. Klöpperpieper, H.J. Rother, S. Haussühl. *Ferroelectrics* **81**, 27 (1988).
- [3] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, A.K. Tagantsev, A.B. Sherman, Sh.H. Shomuradov. *Phys. Rev. B* **51**, 8747 (1995).
- [4] S. Lanceros-Méndez. Diploma Thesis. University of Würzburg, Würzburg (1995).
- [5] S. Dacko, Z. Czapla, J. Baran, N. Drozd. *Phys. Lett. A* **223**, 217 (1996).
- [6] M.-Th. Averbuch-Pouchot. *Acta Cryst. C* **49**, 85 (1993).
- [7] В.В. Леманов, С.Г. Шульман, В.К. Ярмаркин, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. *ФТТ* **46**, 7, 1246 (2004).
- [8] J. Furtak, Z. Czapla, A.V. Kityk. *Z. Naturforsch.* **52a**, 778 (1997).
- [9] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова. *ФТТ* **43**, 7, 1275 (2001).
- [10] С.Я. Гегузина, М.А. Кривоглаз. *ФТТ* **9**, 11, 3095 (1967).
- [11] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Сегнетоэлектрические явления в кристаллах. Наука, М. (1995) [B.A. Strukov, A.P. Levanyuk. *Ferroelectrics Phenomena in Crystals*. Springer-Verlag, Berlin (1998)].
- [12] J.C. Slonczewski, H. Thomas. *Phys. Rev. B* **1**, 3599 (1970).