

УПРУГИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ — СИСТЕМЫ С ДВОЙНОЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКОЙ

© О.Ю.Сердобольская

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 9 марта 1995 г.)

В окончательной редакции 27 августа 1995 г.)

Экспериментально исследована скорость поперечной звуковой волны u_z в чистой сегнетовой соли и с различным процентным содержанием аммония. Измерения проводились импульсным методом на частоте 6–12 Нз в температурном интервале от -60 до $+35$ °С. Для скорости звука получено хорошее согласие с теорией, рассматривающей сегнетову соль с примесью карбамида как систему с двойной критической точкой, где в разложении Ландау коэффициент $A(x, T)$ при η^2 (η — параметр порядка) квадратично зависит от температуры. По этим данным определены концентрационные зависимости упругого модуля C_{44}^P и пьезомодуля g_{14} . Рассчитана и измерена зависимость упругого модуля C_{44} от электрического поля вдоль полярной оси.

Хотя сегнетова соль (RS) является одним из наиболее изученных сегнетоэлектриков, интерес к ее исследованию не ослабевает из-за ее уникальных свойств. Неоднократно делались попытки единого теоретического описания двух фазовых переходов и сегнетоэлектрического состояния [1,2]. Теория Ландау хорошо объясняет поведение спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости, скорости и затухания звука и других макроскопических параметров вблизи фазовых переходов, однако вдали от этих областей и в особенности в сегнетоэлектрическом интервале между двумя переходами результаты экспериментов не совпадают с выводами теории.

Сравнительно недавно появились работы Собянина и др. [3,4], описывающие RS как систему с двойной критической точкой, причем представленная теория позволила объяснить экспериментально наблюдаемые температурные зависимости диэлектрической проницаемости, спонтанной поляризации и частоты мягкой моды. Полученные результаты распространяются на сегнетову соль с изоморфным замещением NH_4 .

В настоящей работе на основании этой модели обсуждается поведение упругих модулей второго порядка в кристаллах с двойной критической точкой. Из экспериментально измеренных значений скорости поперечной звуковой волны u_4 в сегнетовой соли с различным процентным содержанием аммония получены концентрационные зависимости параметров теории [3].

Согласно теории Ландау, в области фазового перехода в одноосных сегнетоэлектриках типа сегнетовой соли, для которых в парафазе существует линейная связь с параметром порядка (для RS он совпадает со спонтанной поляризацией вдоль полярной оси X), термодинамический потенциал Φ можно разложить по степеням поляризации $P = P_1$ и деформации u . Эта деформация в сегнетовой соли соответствует сдвиговой — u_4 , а связь определяется пьезомодулем g_{14} ;

$$\Phi = (A/2)P^2 + (B/4)P^4 + (C/2)u^2 + g\eta u - EP. \quad (1)$$

Последний член учитывает действие постоянного электрического поля вдоль полярной оси.

Единственным температурно-зависимым коэффициентом является величина $A(T)$, которая в классической теории Ландау полагается линейно зависящей от ΔT , где $\Delta T = T - T_c$, T_c — температура перехода.

В работе [3] для одновременного описания двух связанных переходов в RS предполагается наличие квадратичной по температуре зависимости параметра $A(T)$. Рассматривая величину $A'(T) = A - (g^2/C)$, имеющую смысл обратной диэлектрической восприимчивости в парафазе в случае механически свободного кристалла, авторы работы [3] получили температурную зависимость $A'(T)$ в виде

$$A'(X, T) = A_0(X) + A_2(X)t^2 + A_3(X)t^3 + A_4(X)t^4 + \dots, \quad (2)$$

где $A_0 < 0$, $A_2 > 0$, $t = (T - T_m(X))/T_0$ — приведенная температура. Здесь T_0 соответствует середине интервала между фазовыми переходами, T_m — температура, соответствующая минимуму $A'(T)$. Для чистой RS ($X = 0$) $A_0(0) = -0.06472$, $A_2(0) = 11.744$, $A_3(0) = -14.814$, $A_4(0) = -45.536$, $T_0 = 276$ К, $T_m = 275$ К. Точки фазовых переходов являются корнями уравнения $A'(T) = 0$. В дальнейшем мы не будем учитывать член с четвертой степенью температуры, влияние которого заметно только на далеких расстояниях от области переходов. В кристаллах с примесью NH_4 , для которых фазовая диаграмма изображена на вставке к рис. 1, сегнетоэлектрическая область существует до концентрации $X_0 = 2.5\%$, где A_0 меняет знак; при большей концентрации $A'(T)$ нигде не обращается в нуль, и физические свойства примесных кристаллов имеют только размытые температурные аномалии.

Проводя обычный термодинамический расчет для эффективных упругих модулей, зависящих от температуры, можно получить для равновесного значения параметра порядка P^s в отсутствие внешней деформации из условий минимума термодинамического потенциала (1)

$$\partial\Phi/\partial P = 0, \quad \partial\Phi/\partial u = 0 \quad (3)$$

уравнение

$$A'P^s + B(P^s)^3 - E = 0 \quad (4)$$

и выражение для упругого модуля в виде

$$C' = C - \{g^2/A + 3B(P^s)^2\}. \quad (5)$$

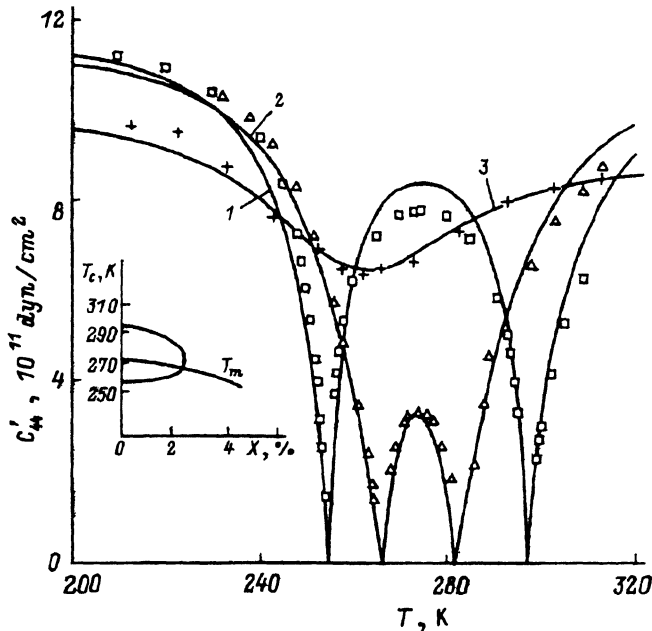


Рис. 1. Модуль упругости C'_{44} в RS + X% ARS.

1 — $X_1 = 0$, 2 — $X_2 = 2.2\%$, 3 — $X_3 = 4\%$.

Если внешнее поле равно нулю, можно получить аналитическое решение в виде

$$\underline{E = 0.}$$

При $T < T_1$ $T > T_2$ — парафаза,

$$P^s = 0, \quad \chi^{-1} = A', \quad C' = C[A'/(A' + \kappa)].$$

При $T_1 < T < T_2$ — сегнетофаза,

$$(P^s)^2 = -A'/B, \quad \chi^{-1} = -2A', \quad C' = C[-2A'/(-2A' + \kappa)]. \quad (6)$$

Здесь $\kappa = g^2/C$.

Выражения для эффективного упругого модуля C' с учетом (2) приводят к обычной линейной температурной зависимости вблизи переходов и параболической зависимости внутри сегнетоэлектрической области. При концентрации выше критической расчеты проводятся по формулам для парафазы.

Экспериментально исследовалось температурное поведение скорости поперечной волны u_4 в образцах сегнетовой соли с концентрацией NH_4 $X_1 = 0\%$, $X_2 = 2.2\%$, $X_3 = 4\%$. Измерения проводились импульсным методом на частоте 6–12 МГц в температурном интервале от -60 до $+35^\circ\text{C}$. Точность абсолютных измерений была порядка 10^{-2} , относительных — 10^{-4} . В области фазовых переходов из-за большого затухания экспериментальные точки получены не ближе чем на расстоянии 1–2 К от перехода, где величина $\omega\tau \ll 1$ (время релаксации τ зависит от температуры как $10^{-9}/(T_i - T)$, $i = 1, 2$). Поэтому измеряемый модуль упругости $C' = \rho v^2$ близок к статическому.

$X, \%$	A_0	A_2	A_3	$C, 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$	κ	T_1, K	T_2, K
0	-0.0647	11.7	-14.8	11.9	0.045	255	297
2 2	-0.0091	11.3	-16	11.3	0.040	269	282
4	0.079	11.6	-20	11 7	0.038	-	-

На рис. 1 показаны расчетные и экспериментально полученные зависимости модуля упругости C'_{44} от температуры для трех исследуемых концентраций NH_4 .

Подгоночными параметрами теории являются величины $C(X)$, $\kappa(X) = g^2/C$, а также величины $A_0(X)$, $A_2(X)$ и $A_3(X)$. Однако чтобы число подгоночных параметров не было слишком велико, использовались также результаты диэлектрических измерений, полученные разными авторами. Так, для чистой RS брались данные для A_i , приведенные выше [3]. Для RS + 4%ARS использовались данные по диэлектрической восприимчивости, полученные в [5].

Кроме того, по известным значениям температур фазовых переходов можно было получить два уравнения для связи величин A_0 , A_2 и A_3 , поскольку

$$A'(T_1) = 0, \quad A'(T_2) = 0. \quad (7)$$

Таким образом, число подгоночных параметров было не более трех.

Для каждой кривой $C'(T, X)$ на рис. 1 минимизировалось по всем экспериментальным точкам среднеквадратичное отклонение от измеренных значений упругого модуля и находился

$$\min \sum_i^N \left[\bar{C}'_i - C'(T_i, a_1, \dots, a_n) \right]^2, \quad (8)$$

где $\bar{C}'_i = \rho v^2(T_i)$ — экспериментально измеренное значение упругого модуля в i -й температурной точке, a_k — подгоночные параметры.

Значения параметров, полученные в процессе минимизации для исследуемых кристаллов, представлены в таблице. Как видно из таблицы, с увеличением концентрации NH_4 параметр A_0 растет, а A_2 остается примерно постоянным. Модуль упругости C и коэффициент κ уменьшаются с увеличением концентрации X . Некоторое расхождение экспериментальных и теоретических кривых на рис. 1 обусловлено, по-видимому, тем, что величины C и κ нельзя считать температурно-независимыми, особенно при высоких температурах, близких к точке разложения сегнетовой соли. Однако для учета этой зависимости пришлось бы вводить еще несколько подгоночных параметров.

Полученные значения параметров позволяют сравнить с теорией результаты измерений скорости звука при наличии постоянного электрического поля вдоль полярной оси. Для этого было рассчитано температурное поведение спонтанной поляризации P^s и упругого модуля C' путем численного решения уравнений (4), (5). Результаты расчетов представлены на рис. 2, 3.

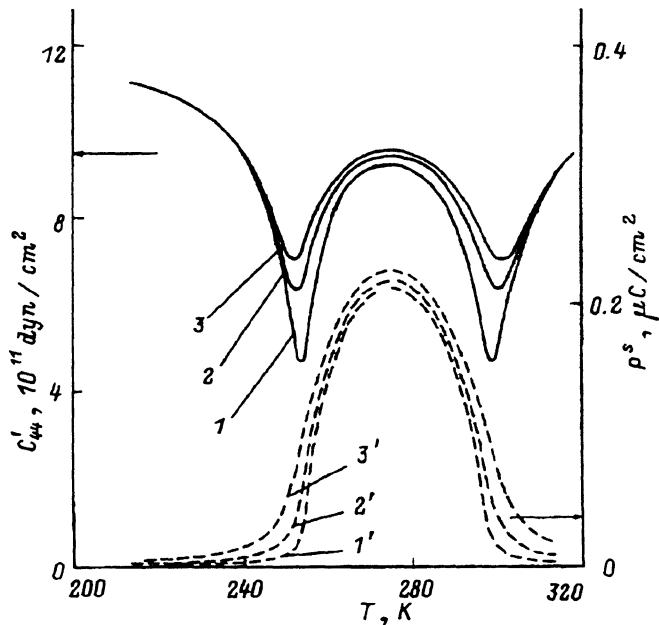


Рис. 2. Спонтанная поляризация P^s и упругий модуль C'_{44} в RS-0 при различных значениях постоянного электрического поля E_1 . E_1 (kV/cm): 1, 1' — 0.05, 2, 2' — 5, 3, 3' — 10.

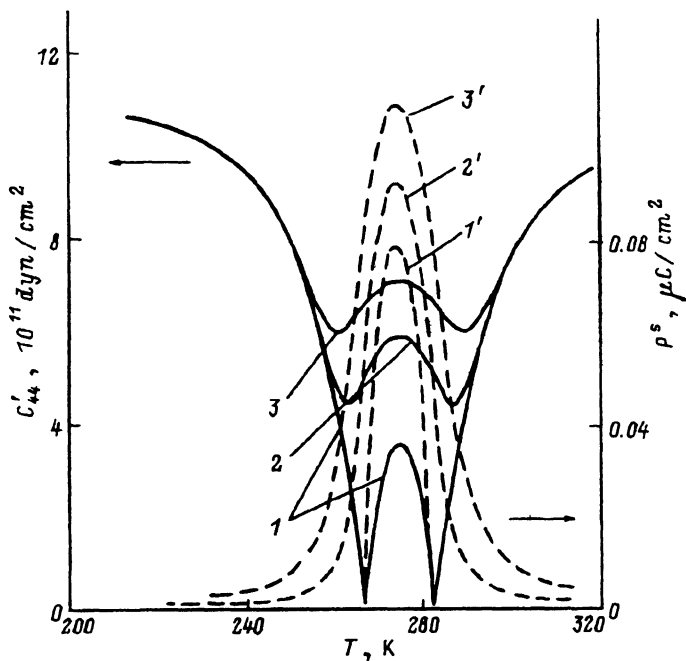


Рис. 3. Спонтанная поляризация P^s и упругий модуль C'_{44} в RS + 2.2% ARS при различных значениях постоянного электрического поля E_1 . E_1 (kV/cm): 1, 1' — 0.05, 2, 2' — 5, 3, 3' — 10.

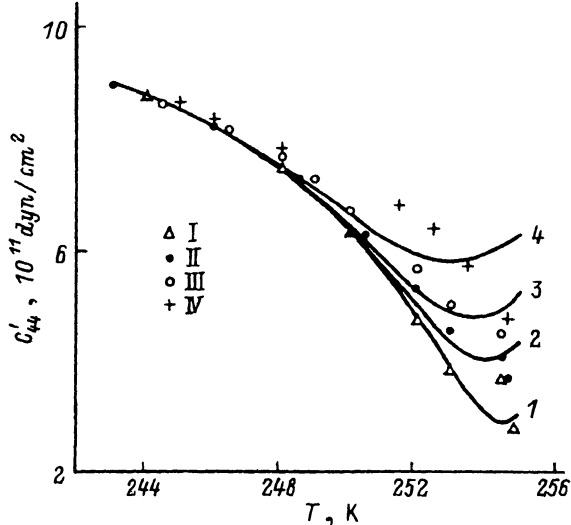


Рис. 4. Упругий модуль C'_{44} в RS-0 в области верхней точки Кюри
 E_1 (kV/cm): 1 — 0.05, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 2 (расчет); I — -2.6, II — +2.6, III — -4.3, IV — +4.3 (эксперимент).

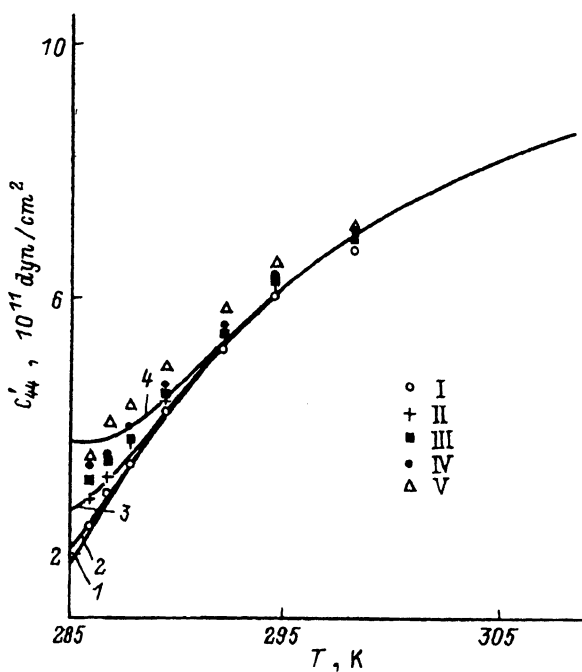


Рис. 5. Упругий модуль C'_{44} в RS + 2.2% ARS в области верхней точки Кюри.
 E_1 (kV/cm): 1 — 0.05, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 2 (расчет); I — 0, II — -0.85, III — +0.85, IV — -1.7, V — +1.7 (эксперимент).

Как обычно, для сегнетоэлектриков электрическое поле вдоль полярной оси приводит к сглаживанию температурных аномалий. На рис. 4, 5 приводятся для сравнения экспериментально полученные точки для $RS-0$ в области нижней и $RS + 2.2\%ARS$ в области верхней точки Кюри. Наблюдается качественное совпадение с теорией, однако из-за значительной униполярности образцов экспериментальные значения C' сильно различаются при разных знаках приложенного поля.

Список литературы

- [1] Mitsui T. Phys. Rev. 111, 1259 (1958).
- [2] Санников Д.Г. ФТТ 20, 10, 2994 (1978).
- [3] Крюкова Е.Б., Собянин А.А. Изв. АН СССР. Сер. физ. 51, 12, 2090 (1987).
- [4] Волков А.А., Козлов Г.В., Крюкова Е.Б., Собянин А.А. ФТТ 28, 3, 797 (1986).
- [5] Добржанский Г.Ф., Иванов Н.Р., Кирпичникова Л.Ф., Штраубе У., Кондратов А.И., Сердобольская О.Ю. Изв. АН СССР. Сер. физ.-астр. 29, 3, 54 (1988).