

# Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле DKDP методом низкочастотного комбинационного рассеяния света

© В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, Н.В. Суровцев

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: lab21@iae.nsk.su

(Поступила в Редакцию 9 октября 2007 г.)

Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света (КРС) сегнетоэлектрического кристалла DKDP изучены в температурном диапазоне 30–393 К. При температурах выше 150 К в спектрах КРС проявляется центральный пик, отражающий релаксационную восприимчивость кристаллической решетки. Из экспериментальных спектров определены ширина и интегральная интенсивность центрального пика. Критическое замедление времени релаксационного отклика, предсказываемое теорией Гинзбурга–Ландау–Девоншира, наблюдается во всем температурном интервале, где регистрируется центральный пик. Однако интегральная интенсивность не следует предсказанию теории, проявляя резкую температурную зависимость в сегнетофазе и более плавную — в парафазе. Показано, что термоактивационный закон хорошо описывает температурную зависимость интенсивности центрального пика. Предложена интерпретация, в рамках которой интенсивность флуктуаций параметра порядка связана с активационным барьером, высота которого пропорциональна отклонению от температуры фазового перехода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-02-16172) и Фонда междисциплинарных исследований СО РАН.

PACS: 77.80.Bh, 63.70.+h, 77.84.Dy, 78.30.-j

## 1. Введение

Характерной особенностью спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в сегнетоэлектрических кристаллах является появление центрального пика (ЦП) [1,2] вблизи температуры фазового перехода  $T_c$  (температуры Кюри). Возрастание интенсивности ЦП вблизи фазовых переходов связывают с возрастанием флуктуаций параметра порядка [1].

Обычно считается, что приближение экспоненциального затухания с одним временем  $\tau$  хорошо работает для описания релаксационного отклика от флуктуации параметра порядка. В таком случае ЦП в представлении спектральной плотности  $I_n(\omega) = I(\omega)/[(n+1)\omega]$  описывается контуром Лоренца [1]

$$I_n(\omega) = \frac{2A}{\pi\gamma_R} \frac{1}{1 + (\omega/\gamma_R)^2}. \quad (1)$$

Здесь  $I(\omega)$  — интенсивность ЦП в стоксовой части спектра КРС,  $n = 1/[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]$  — Бозе-фактор;  $A$  — интегральная интенсивность ЦП,  $\gamma_R$  — полуширина на полувысоте, которая обратно пропорциональна времени релаксации  $\tau$ . Экспериментальные спектры дают возможность определить ширину и интенсивность ЦП, которые отражают время релаксации и интенсивность флуктуаций параметра порядка.

Теория Гинзбурга–Ландау–Девоншира [1–3] позволяет предсказать поведение флуктуаций параметра порядка. В частности, для фазового перехода типа „порядок — беспорядок“ обратное время релаксации и соответ-

ственно ширина ЦП  $\gamma_R(T)$  описываются зависимостью, названной „критическим замедлением“ [2,3],

$$\gamma_R(T) = \gamma_0 \frac{|\Theta - T|}{\Theta}, \quad (2)$$

где  $\Theta$  — температура Кюри–Вейсса, близкая к  $T_c$ , а  $\gamma_0$  различна в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах.

Для обратной величины статической восприимчивости  $\chi(\omega = 0)$ , связанной с параметром порядка, теория предсказывает поведение, аналогичное зависимости (2). Поэтому интегральная интенсивность ЦП, пропорциональная статической восприимчивости (из соотношения Крамерса–Кронига), описывается в рамках теории выражением [1]

$$1/A(T) \propto \chi(0)^{-1} \propto |T - \Theta|. \quad (3)$$

Недавно на примере кристаллов ниобата и танталата лития было показано [4–6], что ЦП с температурной зависимостью вида (2) для ширины может наблюдаться и в спектрах КРС сегнетоэлектриков типа смещения, но в относительно небольшом температурном диапазоне вблизи  $T_c$  ( $0.9 < T/T_c < 1.1$ ). При более низких температурах,  $T/T_c < 0.8$ , ширина ЦП уменьшается в противоположность предсказанию (2). Этот неожиданный результат инициировал вопрос — какие особенности в поведении ЦП в широком температурном диапазоне можно ожидать для кристаллов типа порядок–беспорядок?

В связи с этим в настоящей работе исследованы спектры низкочастотного КРС кристалла  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  (DKDP), который является типичным представителем кристаллов типа порядок-беспорядок. Ранее в кристаллах DKDP центральный пик в рассеянии света наблюдался в работах [7,8], но только в параэлектрической фазе и в достаточно узком температурном и спектральном диапазонах. В нашей работе амплитуда и ширина ЦП определены в максимально возможном температурном диапазоне, включающем как сегнетоэлектрическую, так и параэлектрическую фазу.

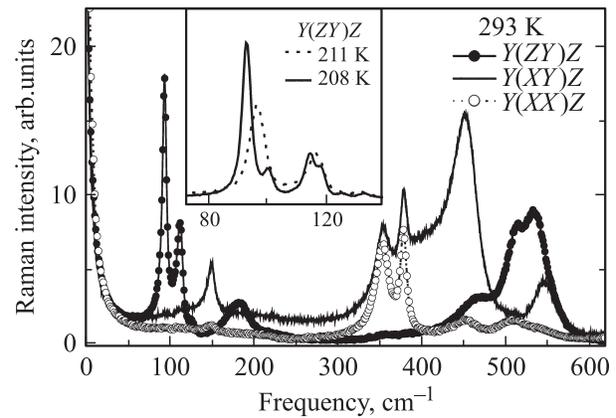
## 2. Эксперимент

Образец DKDP представлял собой параллелепипед размером  $3 \times 3 \times 4$  mm, полированный вдоль  $X, Y, Z$ , где оси  $X, Y$  являются кристаллографическими осями кристалла в сегнетоэлектрической фазе.

Спектр КРС кристаллов DKDP возбуждался излучением твердотельного лазера с длиной волны  $\lambda_0 = 532.1$  nm в геометриях рассеяния  $Y(ZY)Z$ ,  $Y(XY)Z$ ,  $Y(XX)Z$ . Для регистрации спектра КРС использовался трехрешеточный спектрометр TriVista 777. Диапазон частот составлял от 4 до  $650$   $cm^{-1}$ , спектральное разрешение  $2$   $cm^{-1}$ . Для продления спектра в более низкие частоты в качестве источника возбуждения использовались лазер He-Ne ( $\lambda_0 = 632.8$  nm) и более узкие щели спектрометра. Разрешение при этом составляло  $0.5$   $cm^{-1}$ , а рассеяние регистрировалось от  $1$   $cm^{-1}$ . Так как измерение центрального пика при возбуждении излучением лазера He-Ne было возможно лишь при наличии достаточно интенсивного ЦП, использование этого лазера было ограничено температурным диапазоном 185–293 K.

Исследования проводились в температурном диапазоне от 30 до 400 K. Для измерений при низких температурах образец помещался в криостат, температура в котором поддерживалась с точностью  $\pm 0.2$  K, а для измерений при температурах выше комнатной использовался термостат с точностью поддержания температуры  $\pm 1$  K. При охлаждении кристалла до температур ниже 150 K интенсивность ЦП в спектре КРС была предельно низкой и ее значение плохо воспроизводилось от одного цикла измерения к другому, а кристалл приобретал механические дефекты после нескольких циклов охлаждения и нагрева. При температурах выше 400 K кристалл DKDP также претерпевал необратимые изменения. Поэтому в настоящей работе приведены данные для температурного диапазона 150–393 K.

На рис. 1 изображены экспериментальные спектры КРС при комнатной температуре в различных геометриях эксперимента. Для сопоставления интенсивности спектров, измеренных при различных температурах, их амплитуда нормировалась на интеграл по наиболее интенсивным пикам КРС. Нормировка производилась на интеграл по спектру в диапазонах:  $300$ – $400$   $cm^{-1}$



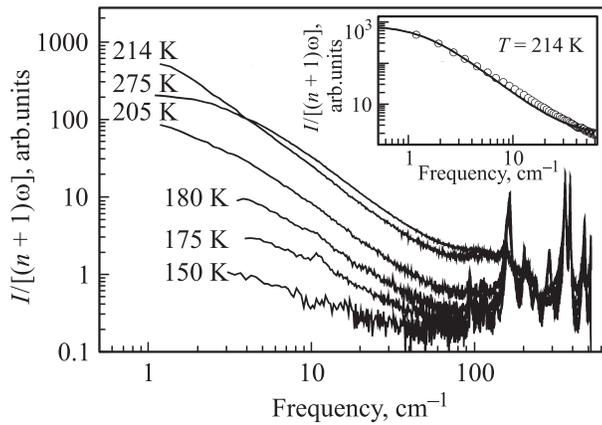
**Рис. 1.** Спектры КРС в геометриях рассеяния  $Y(ZY)Z$ ,  $Y(XY)Z$ ,  $Y(XX)Z$  при  $T = 293$  K. Вставка иллюстрирует резкое изменение спектра при переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу.

для геометрии  $Y(XX)Z$ ,  $400$ – $500$   $cm^{-1}$  для геометрии  $Y(XY)Z$  и  $70$ – $120$   $cm^{-1}$  для геометрии  $Y(ZY)Z$ .

В кристалле  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  температура Кюри  $T_c$  зависит от степени дейтерирования образца ( $T_c = 122.5$  K при  $x = 0$  и  $T_c = 223$  K при  $x = 1$ ) [9,10]. Фазовый переход проявляется в спектрах КРС характерным изменением спектра, приведенного на вставке рис. 1. В нашем случае температура фазового перехода составила 207 K при охлаждении и 209 K при нагреве (гистерезис указывает на переход первого рода [11]). Степень дейтерирования образца, использованного в наших экспериментах, была оценена двумя способами: а) по температуре Кюри ( $T_c = 209$  K), сопоставленной с экспериментальной зависимостью  $T_c$  от  $x$  [10]; б) по зависимости частоты полностью симметричных колебаний тетраэдра  $PO_4$  от  $x$  ( $913$   $cm^{-1}$  для  $x = 0$ ), приведенной в [12]. Обе оценки соответствуют степени дейтерирования нашего образца  $x \approx 0.9 \pm 0.05$ .

## 3. Результаты и обсуждение

Как видно из рис. 1, спектры КРС содержат достаточно интенсивный ЦП. Для сравнения спектров при разных температурах они были пересчитаны в представлении спектральной плотности  $I_n(\omega) = I(\omega)/[(n+1)\omega]$  и нормированы на высокочастотные моды, как описано выше. Спектры КРС в геометрии рассеяния  $Y(XX)Z$  для различных температур показаны на рис. 2. Чтобы визуализировать низкочастотную часть спектра, где проявляется ЦП, на рис. 2 использованы логарифмические шкалы для интенсивности и частоты. Отметим, что ЦП надежно наблюдается во всех исследованных геометриях рассеяния. Из рис. 2 видно, что интенсивность ЦП уменьшается на несколько порядков при низких температурах в сегнетоэлектрической фазе.



**Рис. 2.** Спектры КРС в геометрии рассеяния  $Y(XX)Z$  в представлении спектральной восприимчивости для нескольких температур. На вставке сплошной линией показана подгонка экспериментального спектра выражением (4).

Центральный пик описывался суммой контура Лоренца и константы

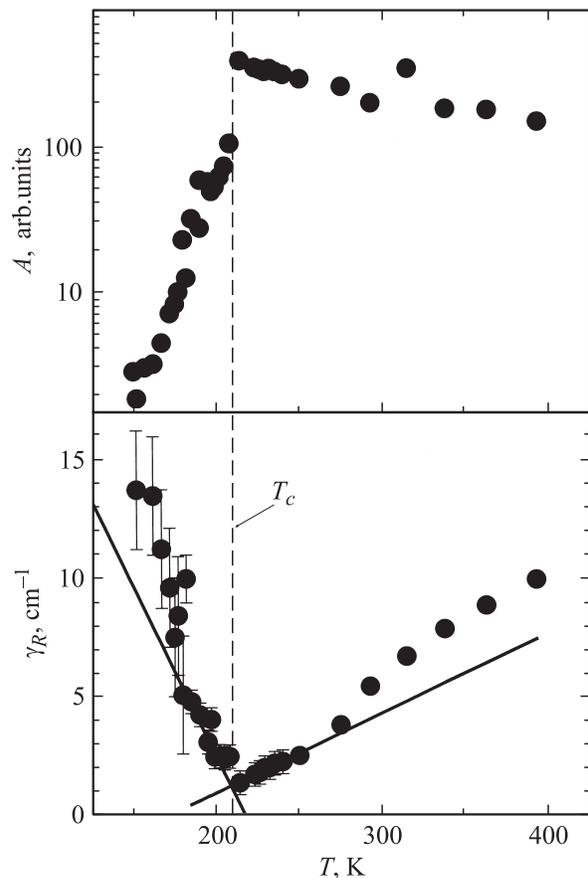
$$I_n(\omega) = \frac{2A}{\pi\gamma_R} \frac{1}{1 + (\omega/\gamma_R)^2} + B, \quad (4)$$

где параметр  $B$  — частотно-независимая величина, компенсирующая вклад крыла фоновых линий и рассеяния высоких порядков. Пример подгонки показан на вставке к рис. 2. Видно, что предположение о частотной независимости величины  $B$  хотя и является некоторым упрощающим предположением, достаточно хорошо работает. Из подгонки экспериментальных спектров выражением (4) были определены две величины: параметр полуширины  $\gamma_R$  и параметр  $A$ , описывающий интегральную интенсивность ЦП.

Температурные зависимости параметров  $A$  и  $\gamma_R$  в геометрии  $Y(XX)Z$  приведены на рис. 3. Поскольку параметр  $A$  изменяется на несколько порядков, он представлен в логарифмическом масштабе. Обработка экспериментальных данных, полученных в геометриях рассеяния  $Y(ZY)Z$  и  $Y(XY)Z$ , дает результаты, аналогичные приведенным выше, поэтому в дальнейшем мы ограничимся анализом результатов, полученных в геометрии  $Y(XX)Z$ .

Следует отметить, что сегнетоэлектрическая мода, связанная со спонтанной поляризацией, разрешена только для рассеяния типа  $(XY)$  [8]. Параметры ЦП оказались близки по величине и показывают одинаковую температурную зависимость в различных геометриях рассеяния. Отсюда можно сделать вывод, что ЦП в неупругом рассеянии является не только отражением сегнетоэлектрической моды. Например, он может быть связан с сегнетоэластической деформацией или движением дейтронов, позиционное упорядочивание которых и приводит к появлению спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе.

**3.1. Ширина центрального пика.** Как видно из рис. 3, экспериментальная зависимость  $\gamma_R(T)$  на качественном уровне хорошо соответствует предположению о „критическом замедлении“ (2) во всем температурном диапазоне. Выражение (2) предполагает, что при температуре Кюри–Вейсса ширина ЦП должна обратиться в нуль. Отличие от нуля минимального значения  $\gamma_R(T \rightarrow T_c) \approx 1.2 \text{ cm}^{-1}$  возникает вследствие трех причин: 1) конечное спектральное разрешение  $\approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ; 2) предположение о частотной независимости  $B$  в сочетании с нижней границей спектрального диапазона  $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ; 3) отличие температуры Кюри–Вейсса от  $T_c$ . Так как отличие температуры Кюри–Вейсса от  $T_c$  составляет всего несколько градусов для DKDP (например, [8,13,14]), третья причина вносит наименьший вклад в обсуждаемое несоответствие, и в дальнейшем будем этим отличием пренебрегать, полагая  $\Theta \approx T_c$  в уравнениях (2), (3). Отметим, что в диапазонах  $T < 185 \text{ K}$  и  $T > 293 \text{ K}$  экспериментальные спектры были измерены с более низким разрешением ( $\approx 2 \text{ cm}^{-1}$ ) от более высоких частот ( $\approx 4 \text{ cm}^{-1}$ ), что привело к тому, что значения ширины ЦП, полученные при этих температурах, идут параллельно экстраполированным низкотемпературным данным, но смещены от



**Рис. 3.** Температурные зависимости интенсивности  $A(T)$  и полуширины ЦП  $\gamma_R$ . В нижней части сплошной линией показано описание  $\gamma_R(T)$  линейной функцией в диапазоне  $0.9T_c - 1.2T_c$ .

них на  $2\text{--}4\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Экспериментальная зависимость  $\gamma_R(T)$  описывалась выражением

$$\gamma_R(T) = \gamma_0 \frac{|T - T_c|}{T_c} + 1.2\text{ см}^{-1} \quad (5)$$

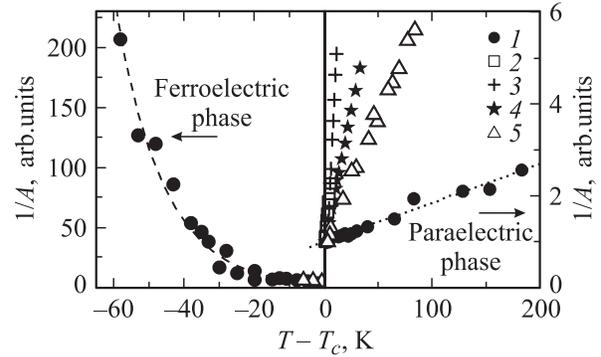
в температурном диапазоне  $185\text{--}273\text{ К}$ . На рис. 3 зависимость вида (5) показана с экстраполяцией на полный диапазон температуры как для сегнетофазы, так и для парафазы. Значение  $\gamma_0$  составило  $\approx 7 \pm 1\text{ см}^{-1}$  в параэлектрической фазе и  $\approx 30 \pm 2\text{ см}^{-1}$  в сегнетоэлектрической фазе.

Сравним полученные значения параметра  $\gamma_0$  с результатами предыдущих исследований. В работе [8] рассеяние света в DKDP измерялось с помощью интерферометра Фабри–Перо в температурном диапазоне от  $T_c$  до  $1.03T_c$ . Результаты работы [8] для ширины ЦП демонстрируют „критическое замедление“ в этом диапазоне с  $\gamma_0 = 4\text{ см}^{-1}$ . В работе [13] критическое замедление для времени релаксации было исследовано в DKDP по затуханию акустических волн в температурном диапазоне  $0.99\text{--}1.06T_c$ . Результаты работы хорошо описываются „критическим замедлением“ с  $\gamma_0 \approx 31\text{ см}^{-1}$  для сегнетоэлектрической фазы и  $\gamma_0 \approx 5\text{ см}^{-1}$  для параэлектрической фазы. Таким образом, температурная зависимость для ширины ЦП, полученная в настоящей работе, находится в хорошем соответствии с данными работ [8,13]. При этом температурный диапазон, в котором справедливо критическое замедление, расширен более чем на порядок.

„Критическое замедление“ в случае DKDP наблюдается в значительно более широком температурном диапазоне, чем в  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  [4–6], где подобное поведение справедливо лишь в диапазоне  $0.9\text{--}1.1T_c$ . По-видимому, это связано с принципиальной разницей в механизме сегнетоэлектрического перехода в случае кристаллов типа смещения и кристаллов типа порядок–беспорядок. Полученный результат можно использовать как дополнительный критерий определения типа сегнетоэлектрика, когда остальные экспериментальные методы не позволяют сделать однозначное заключение.

3.2. Амплитуда центрального пика. На рис. 3 видны характерные особенности температурной зависимости амплитуды ЦП: очень быстрый рост параметра  $A$  при приближении к  $T_c$  в сегнетоэлектрической фазе, скачок в  $\sim 4$  раза при переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу и относительно плавное уменьшение интенсивности с ростом температуры в параэлектрической фазе.

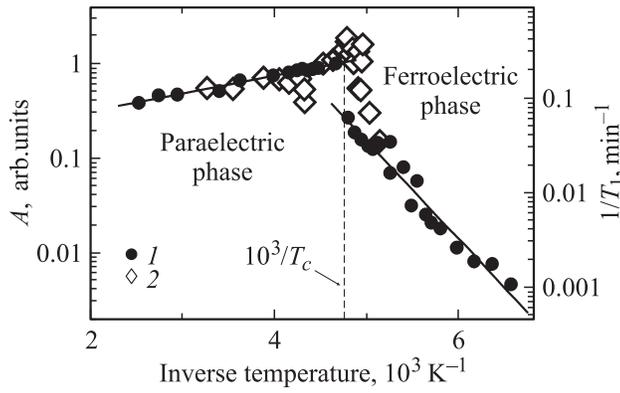
Наблюдение „критического замедления“ для ширины ЦП указывает на рассеяние света на флуктуациях параметра порядка как на причину появления ЦП. При этом, согласно (3), температурная зависимость параметра  $1/A$  должна быть пропорциональна  $T - T_c$  (как упоминалось выше, мы пренебрегаем разницей между  $\Theta$  и  $T_c$ ). На рис. 4 температурная зависимость параметра  $1/A$  показана вместе с результатами других экспе-



**Рис. 4.** Температурные зависимости обратной амплитуды ЦП (1 — результаты настоящей работы, 2 — [8]) и обратной величины статической восприимчивости по данным акустической [13] (3), диэлектрической [14] (4) и нейтронной [15] (5) спектроскопии. Данные нормированы на амплитуды при самой низкой температуре в параэлектрической фазе. Пунктирная линия — линейная подгонка зависимости  $A^{-1}(T)$  в параэлектрической фазе, штриховая — интерполяция поведения в сегнетоэлектрической фазе.

риментальных методов, позволяющих определить температурную зависимость  $\chi(\omega \rightarrow 0)$ : бриллюэновской [8], диэлектрической [14] и акустической [13] спектроскопии и упругого рассеяния нейтронов [15] (данные по нейтронному рассеянию света приведены для наименьшего волнового вектора из рис. 4 работы [15]). Данные изображены с нормировкой на амплитуды при самой низкой температуре в параэлектрической фазе. Из рис. 4 видно, что температурная зависимость параметра  $1/A$  не может быть описана удовлетворительным образом ни в сегнетоэлектрической, ни в параэлектрической фазах. Однако результаты работ [8,13–15] описаны авторами как удовлетворяющие условию (3). Пересечение оси ординат в точке, отличной от нуля, связывается в этих работах с отличием  $\Theta$  и  $T_c$ .

Рассмотрим параэлектрическую фазу на рис. 4. Не исключено, что в нашем эксперименте мы можем „потерять“ часть интенсивности ЦП в непосредственной близости от фазового перехода из-за ограничения спектрального диапазона (т.е. когда ширина ЦП меньше нижней границы измерения ( $\sim 1\text{ см}^{-1}$ ); часть интенсивности ЦП не учитывается при подгонке). Из данных, приведенных на рис. 3, следует, что при  $T - T_c > 20\text{ К}$  этот фактор становится пренебрежимо мал. Поэтому наши данные не могут указывать на несправедливость (3) в диапазоне  $0.95T_c\text{--}1.1T_c$ . Они демонстрируют, что вне этого диапазона (3) заведомо не работает для ЦП в неупругом рассеянии света. Следует отметить, что для оценки восприимчивости в работах [13,15] использован ряд предположений, связанных с вычитанием некоторой величины, приводящих к искажению данных при удалении от  $T_c$ . Например, вычитаемый упругий модуль  $C_{66}^p$  в работе [13] интерполирован по слишком близким к  $T_c$  температурам, что приводит к занижению значения вос-



**Рис. 5.** Аррениусовское представление для температурной зависимости амплитуды ЦП ( $A$ ) и температурная зависимость параметра  $T_1^{-1}$  в измерениях ЯМР [16] (2).

приемчивости (например, можно сравнить предполагаемую величину  $C_{66}^P$  в работе [13] с экспериментальными данными из [15] и увидеть значительное отличие). Эта поправка наиболее заметно сказывается при удалении от  $T_c$ , что приводит к завышению величины  $1/\chi(\omega = 0)$  для этих температур (а также к очень большой погрешности в сегнетоэлектрической фазе). Особенно важно сравнение с результатами работы [8], так как по сути в ней измерялось неупругое рассеяние света, как и в нашей работе. Отметим, что результат работы [8] получен внутри диапазона  $T_c - 1.03T_c$ , где не исключена погрешность для наших результатов по интенсивности ЦП. Поэтому прямой конфронтации данных работы [8] с нашими результатами нет. Возможно, что полное описание интенсивности ЦП состоит в том, что в диапазоне  $T_c - 1.03T_c$  проявляется зависимость вида (3), а при температурах вне этого диапазона температурная зависимость ведет себя более плавно, как видно из наших данных при  $T > 1.1T_c$ . Для более детального описания — как происходит смена с одной температурной зависимости на другую — требуются измерения с более высоким разрешением и в более широком частотном диапазоне.

Рассмотрим температурную зависимость интенсивности ЦП в сегнетоэлектрической фазе (рис. 4). Можно видеть, что быстрое падение интегральной интенсивности ЦП с понижением температуры приводит к резкой и нелинейной температурной зависимости параметра  $1/A$ . Зависимость (3) заведомо не описывает поведение экспериментальных данных на рис. 4. Других работ, которые бы исследовали поведение статической восприимчивости при  $T < T_c$ , очень мало и они ограничены значительно более узким температурным диапазоном. Поэтому наша работа является в некотором роде пионерской, и мы не знаем экспериментальных данных, с которыми можно было бы провести корректное сравнение.

Резкая температурная зависимость интенсивности ЦП заставляет предположить существование барьеров, ко-

торое необходимо преодолеть для возникновения флуктуации, приводящей к ЦП. Как обсуждалось выше, отсутствие резкой зависимости от геометрии рассеяния указывает на то, что ЦП в неупругом рассеянии света не является рассеянием исключительно на сегнетоэлектрической моде, а, возможно, происходит преимущественно на движении дейтронов. Действительно, если флуктуация, вносящая вклад в ЦП, связана с перескоками дейтрона из одной потенциальной ямы в другую, можно ожидать существования активационного барьера. На рис. 5 температурная зависимость интенсивности ЦП изображена в аррениусовском представлении, которое дает прямую линию для активационного закона

$$A(T) \propto \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right). \quad (6)$$

Из рис. 5 видно, что в сегнетоэлектрической фазе активационный закон хорошо работает для значений интенсивности, отличающихся на два порядка. Интересно отметить, что при наличии активационной температурной зависимости для амплитуды ЦП время релаксации может быть описано „критическим замедлением“ (рис. 3). На рис. 5 видно также, что активационный закон (но с другим знаком в числителе) хорошо работает также для интенсивности ЦП в параэлектрической фазе. Эффективные барьеры на рис. 5 составляют  $U_f/k_B \approx 2350$  К в сегнетоэлектрической фазе и  $U_p/k_B \approx -430$  К в параэлектрической фазе, в которой эффективный барьер оказывается отрицательным. При описании активационным законом предэкспоненциальный множитель в сегнетоэлектрической фазе в  $1.7 \cdot 10^5$  раз больше, чем в параэлектрической.

Объяснение термоактивационной зависимости для  $A(T)$  возможно, если предположить, что вероятность флуктуации для параметра порядка определяется некоторым барьером, причем его высота пропорциональна  $|T - T_c|$ . Тогда

$$A(T) = a_{p,f} \exp\left(-\frac{b_{p,f}|T - T_c|}{k_B T}\right), \quad (7)$$

где  $a$  и  $b$  — коэффициенты пропорциональности, а их индексы указывают на фазу материала. Расписывая для двух фаз, получаем

$$\text{парафаза: } A(T) = a_p \exp(-b_p/k_B) \exp(-U_p/k_B T),$$

$$U_p = -b_p T_c,$$

$$\text{сегнетофаза: } A(T) = a_f \exp(b_f/k_B) \exp(-U_f/k_B T),$$

$$U_f = b_f T_c. \quad (8)$$

Уравнения (8) соответствуют наблюдаемой активационной зависимости на рис. 5. Отношение предэкспоненциального множителя для активационного закона в сегнетоэлектрической фазе к множителю в параэлектрической фазе предсказывается из (8) отношением

$$\frac{a_f}{a_p} \exp\left(\frac{b_f + b_p}{k_B}\right) = \frac{a_f}{a_p} \exp\left(\frac{U_f - U_p}{k_B T_c}\right). \quad (9)$$

Отношение  $a_f/a_p \approx 1/4$  находится из предельных значений интенсивности ЦП в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах, когда температура стремится к  $T_c$  (рис. 3). Разница  $(U_f - U_p)/k_B$ , определенная из описания данных на рис. 5 активационными зависимостями, составляет  $\approx 2800$  К. Таким образом, на основании выражения (9) предэкспоненциальный множитель в активационном законе для сегнетоэлектрической фазы должен быть в  $1.6 \cdot 10^5$  раз больше, чем в параэлектрической фазе. Полученное соотношение очень хорошо согласуется с экспериментально определенным соотношением, что является аргументом в пользу справедливости выражения (7), которое описывает поведение интенсивности ЦП в обеих фазах.

Предложенное нами феноменологическое описание (7) основывалось на следующем интуитивном восприятии происхождения ЦП. Вдали от температуры фазового перехода центральный пик в спектре КРС связан преимущественно с локальным ангармоническим движением атомов, например таким, как прыжки дейтронов. Это объясняет, почему мы видим ЦП во всех геометриях рассеяния. Прыжок дейтрона из равновесного положения в другое дискретное положение происходит против эффективного поля, описываемого потенциалом свободной энергии. Так как крутизна этого потенциала линейно нарастает при отклонении температуры от  $T_c$  [1], при этом линейно возрастает и эффективный барьер для прыжка дейтрона.

Можно сравнить наши данные с температурной зависимостью времени прыжков дейтрона без переключения химической связи, определенной в [16] методом ЯМР. Данные из работы [16] показаны на рис. 5 вместе с температурной зависимостью интегральной интенсивности ЦП (отметим, что  $T_c$  в этой работе отличалась от нашей на 3 К). Видно, что характер температурной зависимости данных ЯМР не противоречит температурной зависимости интегральной интенсивности ЦП. Некоторое отличие результатов вблизи  $T_c$  можно связать с недостаточным спектральным разрешением в нашей работе, как уже обсуждалось выше. Таким образом, предположения, сделанные при описании температурной зависимости интегральной интенсивности ЦП, не противоречат данным ЯМР, хотя и требуют дальнейшей более строгой теоретической формулировки и более точного определения характеристик движения дейтронов.

#### 4. Выводы

ЦП в спектрах неупругого рассеяния света исследован в сегнетоэлектрике DKDP ( $T_c = 209$  К) в температурном диапазоне 150–393 К. Показано, что ширина ЦП в сегнетоэлектрической и в параэлектрической фазах во всем исследованном температурном диапазоне описывается „критическим замедлением“, предсказываемым теорией Ландау–Гинзбурга–Девоншира вблизи фазового перехода. Полученный результат свидетельствует, что

„критическое замедление“ в случае кристаллов типа порядок–беспорядок может наблюдаться достаточно далеко от фазового перехода в отличие от кристаллов типа смещения [4–6]. В этом же температурном интервале интенсивность ЦП не следует предсказанию феноменологической теории для статической восприимчивости, где ожидается пропорциональность между обратной величиной восприимчивости и отклонением температуры от точки фазового перехода. Особенно резко отличие проявляется в сегнетоэлектрической фазе, где интегральная интенсивность ЦП уменьшается на два порядка в узком температурном интервале, а обратная величина демонстрирует резкую и нелинейную зависимость.

Нами показано, что экспериментальная зависимость интенсивности ЦП хорошо описывается термоактивационным законом для обеих фаз. Предложена интерпретация этого результата, предполагающая, что интенсивность флуктуаций, ответственных за ЦП, описывается активационным барьером, высота которого пропорциональна отклонению от температуры фазового перехода.

#### Список литературы

- [1] Light scattering near phase transition / Eds H.Z. Cummins, A.P. Levanyuk. North-Holland, Amsterdam (1983). [Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Под ред. Г.З. Камминза, А.П. Леванюка. Наука, М. (1990). 413 с.]
- [2] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and application of ferroelectrics and related materials. Clarendon Press, Oxford (1977). [М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.]
- [3] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 240 с.
- [4] N.V. Surovtsev, A.M. Pugachev, V.K. Malinovsky, A.P. Shebanin, S. Kojima. Phys. Rev. B **72**, 104 303 (2005).
- [5] Н.В. Суровцев, А.М. Пугачев, В.К. Малиновский. ФТТ **48**, 1030 (2006).
- [6] А.Г. Кузнецов, В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев. ФТТ **48**, 2190 (2006).
- [7] K.I. White, W. Taylor, R.S. Katiyar, S.M. Kay. Phys. Lett. **33** A, 175 (1970).
- [8] R.L. Reese, I.J. Fritz, H.Z. Cummins. Phys. Rev. B **7**, 4165 (1973).
- [9] E. Litov, E. Uehling. Phys. Rev. B **1**, 3713 (1970).
- [10] R.M. Hill, S.K. Ichiki. Phys. Rev. **130**, 150 (1963).
- [11] G.L. Paul, W. Cochran, W.J. Buyers, R.A. Cowley. Phys. Rev. B **2**, 4603 (1970).
- [12] G.A. Samara. Ferroelectrics **5**, 25 (1973).
- [13] Y. Tominaga, Y. Kawahata, Y. Amo. Solid State Commun. **125**, 419 (2003).
- [14] Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [15] T. Huser, C.W. Hollars, W.J. Siekhaus, J.De Yoreo, T.I. Suratwala, T. Land. Appl. Spectroscopy **58**, 349 (2004).
- [16] V.H. Schmidt, E.A. Uehling. Phys. Rev. **126**, 447 (1962).