

А. А. Волков, Г. В. Козлов, Е. Б. Крюкова, А. А. Собянин. Новое о динамике кристаллов сегнетовой соли (системы с «двойной» критической точкой). Кристаллы сегнетовой соли (RS), обладая целым рядом уникальных свойств, занимают особое место среди прочих сегнетоэлектриков. Прежде всего сегнетоэлектрическая фаза в них существует только в узком интервале температур между двумя точками Кюри $T_1 = 255 \text{ K}$ и $T_2 = 297 \text{ K}$ ¹. В точках T_1 и T_2 наблюдаются резкие аномалии диэлектрической проницаемости, однако ни в одной из трех фаз поведение $\varepsilon(T)$ не подчиняется закону Кюри — Вейсса ($\varepsilon \sim |T - T_c|^{-1}$), хорошо выполняющемуся в других сегнетоэлектриках. Необычны (на три порядка меньше «нормальных» значений) величины скачков теплоемкости в точках Кюри и характер ее температурной зависимости в сегнетофазе². Резко отличаются от «обычных» аномалии упругих, пьезоэлектрических и оптических свойств кристалла. Но самыми удивительными являются особенности его сегнетоэлектрической динамики. Изучение мягкой моды, выполненное методом субмиллиметровой ЛЮВ-спектроскопии³⁻⁵, показало, что температурная зависимость частоты критической релаксации $1/2\pi\tau$ сегнетовой соли в корне отличается от линейной зависимости, наблюдаемой во всех других кристаллах с релаксационной динамикой. Оказалось, что в низкотемпературной фазе она следует кубическому закону

$$\frac{1}{2\pi\tau} \sim (T_0 - T)^3, \quad (1)$$

причем T_0 совпадает не с точкой Кюри T_1 , а с центром сегнетофазы $T_0 \approx (T_1 + T_2)/2$.

Столь своеобразные статические и динамические свойства RS невозможно объяснить в рамках традиционного подхода, использующего разложение термодинамического потенциала системы в ряд по степеням поляризации P

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{A}{2} P^2 + \frac{B}{4} P^4 + \dots \quad (2)$$

отдельно вблизи каждого из рассматриваемых фазовых переходов. Ключевыми для развития нового подхода явились упомянутые выше результаты по сегнетоэлектрической динамике RS^{3-5} , свидетельствующие о существенно нелинейном поведении коэффициента $A(T) \sim 1/2\pi t$ в RS . Именно это обстоятельство, а также то, что в динамических экспериментах выделенной оказывается не критическая (T_1), а средняя температура $T_0 \approx (T_1 + T_2)/2$, и заставило нас отказаться от обычного предположения о линейной температурной зависимости коэффициента A и искать другие формы ее аппроксимации.

С этой целью мы проанализировали имеющиеся в литературе данные¹ о температурной зависимости статической диэлектрической восприимчивости $\chi = (\epsilon - 1)/4\pi$ и обнаружили, что в очень широком интервале температур ($80 < T < 330$ K), включающем оба фазовых перехода, их можно описать выражением (рис. 1)

$$\frac{1}{\chi} = A = -0,04962 + 8,762 t^2 - 10,50 t^3 + 24,50 t^4, \quad (3)$$

где $t = (T - T_0)/T_0$, а $T_0 = 275$ K отвечает минимуму $A(T)$. В этом разложении, вообще не содержащем линейного члена, основной вклад в $A(T)$ вблизи T_0 дает квадратичный по температуре член, а при значительном удалении от T_0 вступают в игру члены более высоких степеней. Интересно, что указание на параболический характер температурной зависимости коэффициента A в сегнетофазе давали и полученные сорок лет тому назад результаты исследований диэлектрической восприимчивости χ^{cl} зажатого (т. е. в отсутствие пьезоэффекта) кристалла RS^6 . Было показано, что зависимость $1/\chi^{cl}$ не имеет особенностей в точках T_1 и T_2 и обращается в нуль (как частота мягкой воды (4)) при $T_0 \approx (T_1 + T_2)/2$. К сожалению, ни на эти экспериментальные результаты, ни на прямое указание¹⁰ на немонотонную зависимость коэффициента A в RS в последующем не было обращено должного внимания.

Используя термодинамический потенциал с параболической зависимостью $A(T)$, нам удалось получить единое количественное описание температурного поведения пьезоконстант и пьезомодулей, упругой податливости и модуля упругости, спонтанной поляризации и удельной теплоемкости (рис. 2), а также других свойств сегнетовой соли и влияния на них гидростатического давления. Объяснены также результаты по рассеянию Мандельштама — Бриллюэна⁷, аномальному поглощению ультразвука⁸ и СВЧ дисперсии⁹. Единственная трудность оставалась в том, что не удавалось количественно описать температурную зависимость частоты мягкой моды (1) — ту самую, которая и послужила исходной точкой для развития используемого подхода. Прояснили этот вопрос выполненные нами низкотемпературные исследования диэлектрических спектров сегнетовой соли. Они показали, что с понижением температуры релаксационная мягкая мода превращается в добротный ($Q \sim 300$) оптический фонon, стабилизирующийся в спектре на частоте 22 см^{-1} . При охлаждении кристалла, как видно на рис. 3,

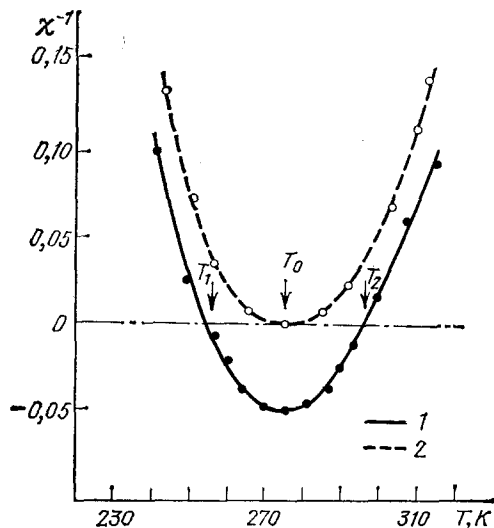


Рис. 1. Температурная зависимость обратной диэлектрической восприимчивости свободного (1) и зажатого (2) кристаллов RS .

Светлые и темные значки — данные соответственно¹ и², линии — результат аппроксимации

наряду с затуханием моды G , меняется и сила ее осциллятора f . Это означает ¹¹, что наблюдаемый процесс температурной эволюции мягкой моды является результатом ее взаимодействия с другим температурно неустойчивым решеточным возбуждением. Используя предположение, что частота данного (еще

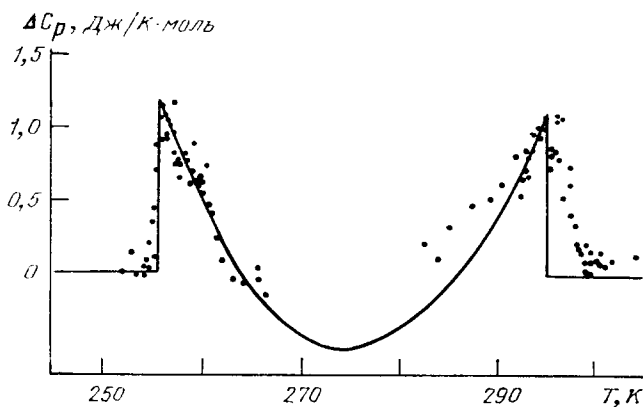


Рис. 2. Температурная зависимость аномальной теплоемкости RS. Значки — данные ², сплошная линия — расчетная кривая

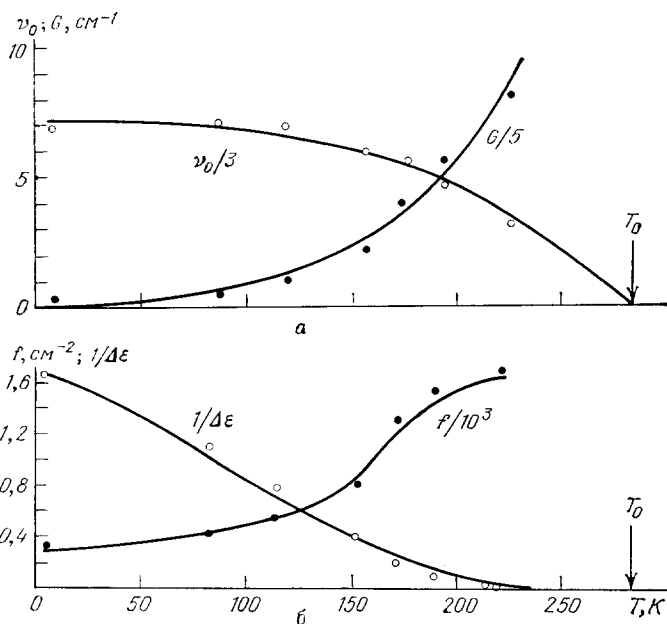


Рис. 3. Температурные зависимости параметров мягкой моды сегнетовой соли: частоты ν_0 и затухания G (а), обратного диэлектрического вклада $1/\Delta\epsilon$ и силы осциллятора $f = \Delta\epsilon \cdot \nu_0^2$ (б).

Кружки — экспериментальные данные ¹², сплошные линии — результат расчета по феноменологической модели

не обнаруженного экспериментально) возбуждения имеет температурную зависимость, также определяемую построенным нами термодинамическим потенциалом, а его затухание — обычная линейная функция температуры, мы получим полное описание поведения мягкой моды сегнетовой соли в низкотемпературной фазе ¹².

Итак, полная картина динамики сегнетовой соли представляется теперь следующим образом. При низких температурах на частоте примерно 100 см^{-1}

в спектрах кристалла существует температурно неустойчивый полярный оптический фонон. В области температуры $T \sim 150$ К этот фонон взаимодействует с другой, более низкочастотной, модой ($\nu = 22 \text{ см}^{-1}$ при $T = 80$ К) и, передавая ей свою силу осциллятора и затухание, превращает ее в релаксационное возбуждение. В отсутствие пьезоэффекта (зажатый кристалл) частота релаксационной моды должна была бы обратиться в нуль в «двойной» критической точке T_0 . Однако в реальном кристалле мягкая мода за счет пьезоэффекта оказывается связанной с поперечной акустической модой, в результате чего и происходят фазовые переходы при T_1 и T_2 .

Таким образом, сегнетова соль дает интересный и очень редкий в физике твердого тела пример системы, близкой к «двойной» критической точке, с удивительно богатой динамикой фазового перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы.— М.: Мир, 1965.
2. Tatsumi M., Matsuo T., Suga H.//J. Chem. Phys. Sol. 1978. V. 39. P. 427.
3. Волков А. А., Козлов Г. В., Лебедев С. П.//ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 1430.
4. Волков А. А., Козлов Г. В., Лебедев С. П.//ФТТ. 1982. Т. 24. С. 555.
5. Волков А. А., Козлов Г. В., Крюкова Е. Б.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 679.
6. Mueller H.//Phys. Rev. 1940. V. 58. P. 565.
7. Sailer E., Unruh H. G.//Sol. State Commun. 1975. V. 16, P. 615.
8. Яковлев И. А., Величкина Т. С.//УФН, 1957. Т. 63. С. 411.
9. Sandy F., Jones R. V.//Phys. Rev. 1968. V. 168. P. 481.
10. Гинзбург В. Л.//УФН. 1949. Т. 38. С. 490
11. Гинзбург В. Л., Леванюк А. П., Собянин А. А.//УФН. 1980. Т. 130. С. 615.
12. Волков А. А., Козлов Г. В., Крюкова Е. Б., Собянин А. В.//ФТТ. 1986. Т. 28. С. 797. 1986. Т. 90. С. 192.