

## СПОНТАННА ПОЛЯРИЗАЦІЯ І ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ КРИСТАЛІВ ДТГС

Р.Я.Шопа, І.С.Гірник, О.С.Кушнір, Я.І.Шопа

Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки, вул. Тарнавського, 107, 79017, Львів  
e-mail: kosmozoo@ukr.net

У роботі експериментально досліджено термічне розширення та спонтанну поляризацію сегнетоелектричних кристалів дейтерованого тригліцинсульфату зі ступенем дейтерування 0,7. Знайдено основні дилатометричні параметри та коефіцієнти електрострикції. Флуктуації параметра порядку фазового переходу проінтерпретовано в рамках відомої модифікованої теорії Ландау.

Кристали тригліцинсульфату (ТГС) привертають інтерес дослідників як класичні сегнетоелектрики з фазовим переходом (ФП) другого роду. На їхньому прикладі перевіряють основні висновки термодинамічної та мікроскопічної теорій (див. [1, 2]). Мета цієї роботи – вивчення поведінки термічного розширення та спонтанної поляризації дейтерованого ТГС (ДТГС) зі ступенем дейтерування  $x \approx 0,7$  (точка Кюрі  $T_C \approx 329$  К) і з'ясування на цій основі впливу ФП і флуктуаційних явищ на характеристики згаданих кристалів. Актуальність предмету пов'язана з тим, що в літературі вважають, що більшість статичних властивостей ТГС добре описуються в рамках теорії середнього поля, а відхилення від неї найяскравіше проявляються для питомої теплоємності та термічного розширення [1].

На підставі прецизійних дилатометричних вимірювань (деталі див. у недавній роботі [3]) ми одержали температурні залежності відносного термічного розширення  $\Delta l/l$  вздовж усіх кристалофізичних напрямків (рис. 1а). Вони задовільно корелюють як із загальновідомими даними для кристалів ТГС (див. [1, 2]), так і з результатами дослідження ДТГС ( $x \approx 0,9$ ) [4]. Шляхом обробки цих даних було одержано відносне об'ємне розширення  $\Delta V/V$  і коефіцієнт об'ємного розширення  $\gamma$  (див. рис. 1б). Як

і для коефіцієнтів лінійного розширення  $\alpha$  (див. [3]), коефіцієнт  $\gamma$  при підході до точки ФП виявляє критичну особливість, що нагадує поведінку теплоємності для ТГС. Привертає увагу також практична незмінність  $\Delta V/V$  аж до температур, вищих за кімнатну.

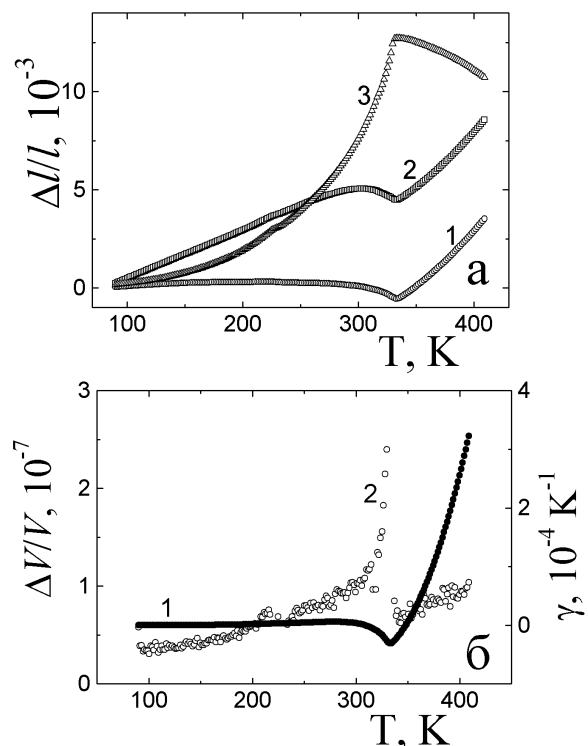


Рис. 1. Температурні залежності відносного лінійного розширення  $\Delta l/l$  для напрямків кристалофізичних осей  $x$  (крива 1),  $y$  (2) і  $z$  (3) (а) і ці ж залежності відносного об'ємного розширення  $\Delta V/V$  (крива 1) і коефіцієнта об'ємного розширення  $\gamma$  (2) кристалів ДТГС ( $x \approx 0,7$ ).

Для інтерпретації впливу ФП на дилатометричні параметри ми виміряли спонтанну поляризацію  $P_S$  в діапазоні від кімнатної температури до 340 К за допомогою стандартної методики Сойера-Тауера [1]. Із рис. 2 видно, що її максимальне значення становить  $P_S \approx 2,75$  мкКл/см<sup>2</sup>. Це значення близьке до зареєстрованого в роботі [5] для випадку  $x \approx 1$  ( $P_S \approx 2,6-2,8$  мкКл/см<sup>2</sup> залежно від зразків і умов росту кристалів), але систематично нижче за величини, отримані в [6] ( $P_S \approx 3,5$  мкКл/см<sup>2</sup> для  $x = 0,7$ ).

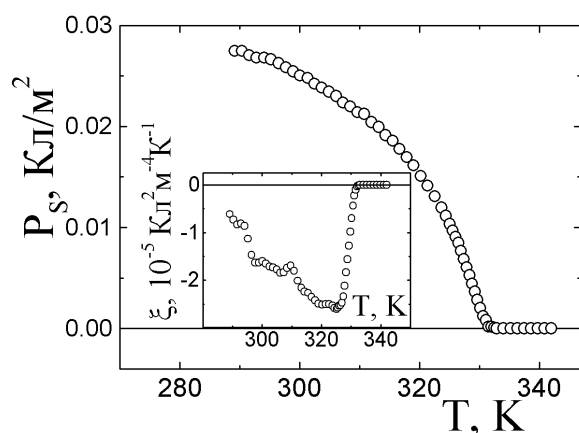


Рис. 2. Температурна залежність спонтанної поляризації  $P_S$  для кристалів ДТГС ( $x \approx 0,7$ ). На вставці – ця ж залежність температурної похідної  $\xi$  квадрату спонтанної поляризації.

Становить інтерес вивчення середньоквадратичних флуктуацій параметра порядку, інформацію про які найпростіше

одержати з параметра  $\xi = d(P_S^2)/dT$  (див. рис. 2, вставка). Подібно до поведінки теплоємності та коефіцієнтів термічного розширення, теорія молекулярного поля без урахування флуктуацій дає результат  $\xi = \text{const} \neq 0$  для сегнетоелектричної і  $\xi = 0$  для параелектричної фаз. Поза областю скейлінгу флуктуації слабкі, і їх можна пояснювати в рамках модифікованої теорії Ландау [7, 8]. Тоді ми прийдемо до виразів, схожих до одержаних у роботі [8]:

$$\xi^+ = \lambda^+ \tau^{-1/2}, \quad \xi^- = \xi_L + \lambda^- |\tau|^{-1/2}, \quad (1)$$

де знаки + і – стосуються діапазонів відповідно вище та нижче  $T_C$ ,  $\tau = (T - T_C)/T_C$  – відносна температура, а “стрибок за Ландау”  $\xi_L$  і  $\lambda^\pm$  – параметри, незалежні від температури. Зауважимо, що для ФП у ДТГС повинна виконуватись умова  $\lambda^-/\lambda^+ = 2\sqrt{2}$  [7, 8]. Ми виконали докладну перевірку виконання співвідношень (1) для експериментальних даних рис. 2 (вставка) і літературних даних [6] для  $x = 0,7$  і  $0,9$  (див. Табл. 1). На підставі результатів, зведених у таблиці, можна стверджувати про якісне узгодження теорії та експерименту (за порядком величини  $\lambda^-/(2\sqrt{2}\lambda^+) \sim 1$ ; див. також величини середньоквадратичних відхилень апроксимації залежностей  $\xi(\tau)$  формулами (1)).

Таблиця 1.

Розрахункові параметри критичної поведінки спонтанної поляризації кристалів ДТГС ( $x \approx 0,7$ ).

Ступінь дейте- рування $x$	Темпера- тура ФП, К	Параметри $\lambda^\pm$ , $10^{-3}$ мкКл <sup>2</sup> см <sup>-4</sup> К <sup>-1</sup>	Середньоквадратичне відхилення, $10^{-4}$ мкКл <sup>2</sup> см <sup>-4</sup> К <sup>-1</sup>	Відношення $\lambda^-/(2\sqrt{2}\lambda^+)$
0,7 [6]	329	$\lambda^- = -25$ $\lambda^+ = -49$	10 40	0,18
0,9 [6]	331	$\lambda^- = -20$ $\lambda^+ = -3$	70 30	2,3
0,7 (наші дані)	329	$\lambda^- = -8,2$ $\lambda^+ = -0,33$	8 0,5	8,8

Наступним кроком наших досліджень було встановлення зв'язку між температурними змінами дилатометричних параметрів і параметром порядку сегнетоелектричного ФП. За умовами симетрії цей зв'язок повинен описуватися мовою квадратичної спонтанної електрострикції:

$$(\Delta/l)_S = QP_S^2, \quad (2)$$

де  $(\Delta/l)_S$  – спонтанні зміни відносного лінійного розширення,  $Q$  – електрострикційні коефіцієнти, які являють собою компоненти полярного тензора четвертого рангу. Коректне визначення результату ФП  $(\Delta/l)_S$  пов'язане з певними труднощами. Оскільки в параелектричній фазі залежності  $\Delta/l(T)$  для всіх головних напрямків істотно нелінійні (див. рис. 1а), “нормальний” температурний хід цих характеристик важко однозначно встановити. Незрозуміло, зокрема, чи ми маємо справу з плавною еволюцією термічних коефіцієнтів  $\Delta/l(T)$ , не пов'язаною з ФП, чи в низькотемпературному діапазоні парафази істотну роль відіграють флуктуаційні явища.

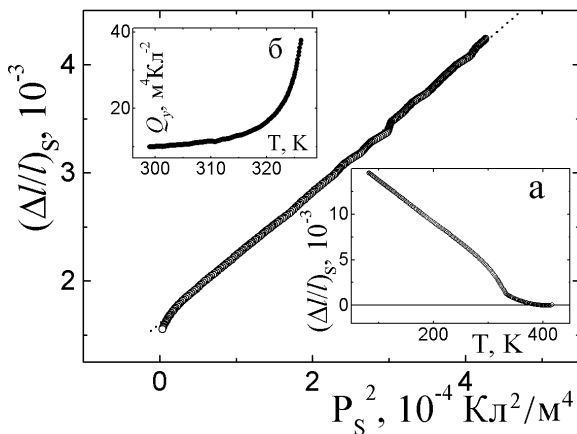


Рис. 3. Залежність спонтанного приросту  $(\Delta/l)_S$  відносного лінійного розширення вздовж осі у кристалів ДТГС ( $x \approx 0,7$ ). На вставках: температурні залежності  $(\Delta/l)_S$  (а) і коефіцієнта електрострикції  $Q_y$  (б).

Припускаючи останнє, можна одержати залежності  $(\Delta/l)_S(T)$ , одна з яких

(для полярного напрямку  $\langle 010 \rangle$ ) проілюстрована на рис. 3 (вставка а). Використаємо тепер функцію  $P_S(T)$  з рис. 2 і порівняємо ізотемпературні значення  $(\Delta/l)_S$  і  $P_S$ . У результаті ми одержимо залежність  $(\Delta/l)_S(P_S)$ , показану на рис. 3, яка у всьому діапазоні сегнетофази виявляється лінійною з непоганою точністю (очевидні відхилення спостерігаємо лише для точок, близьких до точки Кюрі). Кутовий нахил залежності визначає “інтегральний” коефіцієнт електрострикції  $Q_y \approx 6,1 \text{ м}^4 \text{ Кл}^{-2}$ . Для інших кристалофізичних напрямків маємо  $Q_x \approx 3,9 \text{ м}^4 \text{ Кл}^{-2}$  і  $Q_z \approx -9,1 \text{ м}^4 \text{ Кл}^{-2}$ , тобто електрострикційний ефект для напрямку  $\langle 001 \rangle$  характеризується протилежним знаком. Для  $x \approx 0,9$  у роботі [4] фігурують величини  $Q_x \approx 1,5 \text{ м}^4 \text{ Кл}^{-2}$ ,  $Q_y \approx 2,9 \text{ м}^4 \text{ Кл}^{-2}$  і  $Q_z \approx -4,0 \text{ м}^4 \text{ Кл}^{-2}$ , проте насправді з цих даних випливає, що  $Q$  не монотонно залежать від температури, змінюючись у межах відповідно  $1,2 \div 1,8$ ,  $3,5 \div 5,7$  і  $-(4,0 \div 11,5) \text{ м}^4 \text{ Кл}^{-2}$ . Отже, можна говорити лише про грубу кореляцію результатів [4] і нашої роботи. Зауважимо, що у [4] розрахунки  $Q$  виконано не шляхом безпосереднього порівняння даних  $(\Delta/l)_S$  і  $P_S$ , а з залученням літературних даних для діелектричних властивостей кристалів ДТГС. Це є очевидним недоліком хоча б з огляду на іноді істотні відмінності параметрів для різних зразків (див. обговорення [11] для коефіцієнтів спонтанної електрооптики).

Зазначимо, що спроби “диференційного” визначення коефіцієнта  $Q$  для різних температур і побудови температурної залежності  $Q(T)$  у випадку наших кристалів невиправдані (див. рис. 3, вставка б і порівн. з підходом, вжитим у роботах [4, 9, 10]). Знайдені таким способом коефіцієнти  $Q$  навіть при порівняно великих  $T_C - T$  швидко зростають з підвищенням температури, а в околі точки ФП

сягають значень  $\sim 200 \text{ м}^4 \text{ Кл}^{-2}$ . Така поведінка надто суттєво відмінна від передбачень теорії Ландау, у якій  $Q = \text{const}$ .

Автори висловлюють подяку канд. фіз.-мат. наук Ю.М.Корчаку за експериментальну допомогу.

### Література

1. М.Лайнс, А.Гласс, Сегнетоэлектрики и родственные им материалы (Мир, Москва, 1981).
2. Б.А.Струков, А.П.Леванюк, Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах (Наука, Москва, 1983).
3. I.S.Girnyk, O.S.Kushnir, R.Y.Shopa, *Ferroelectrics* (2005, in press).
4. M.Koralewski, B.Jiminez, J.de Frutos, B.Noheda, J.A.Gonzalo, *Ferroelectrics* 157, 263 (1994).
5. И.М.Сильвестрова, *Кристаллография* 6, 582 (1961).
6. C.Arago, B.Noheda, J.A.Gonzalo, *Ferroelectrics* 238, 1 (2000).
7. Н.Р.Иванов, Я.Фоусек, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 54, 659 (1990).
8. N.R.Ivanov, A.P.Levanyuk, S.A.Minuykov, J.Kroupa, J.Fousek, *J. Phys.: Condens. Matter.* 2, 5777 (1990).
9. B. V. Andriyevsky, M. O. Romanyuk, Ya.A.Dumka, *Semiconductor Phys., Quantum Electron. & Optoelectron.* 68 6 (2003).
10. B.Andriyevsky, V.Kardash, S.Dacko, Z.Czapla, *Acta Phys. Polonica A* 99, 593 (2001).
11. O.S.Kushnir, *Phys. Stat. Solidi (b)* 236, 191 (2003).

## SPONTANEOUS POLARIZATION AND THERMAL EXPANSION OF DTGS CRYSTALS

**R.Y.Shopa, I.S.Girnyk, O.S.Kushnir, Y.I.Shopa**

Faculty of Electronics, Ivan Franko National University of Lviv,  
Tarnavsky St. 107, 79017 Lviv  
e-mail: kosmozoo@ukr.net

Experimental studies of thermal expansion and spontaneous polarization of ferroelectric deuterated triglycine sulfate crystals with the deuteration degree 0.7 are performed. The main dilatometric parameters and the electrostriction coefficients are found. Fluctuations of the order parameter of the phase transition are interpreted in the framework of the known modified Landau theory.