

АНОМАЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ НЕСОРАЗМЕРНАЯ – СОРАЗМЕРНАЯ ПОЛЯРНАЯ ФАЗА В КРИСТАЛЛАХ $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (ФБА)

Б.А.Струков, И.Уесу¹⁾, В.М.Арутюнова

В работе показано, что в области фазового перехода соразмерная – несообразная фаза диэлектрическая проницаемость кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ неоднозначна и различна на кривых охлаждения и нагревания. В узкой температурной области вблизи фазового перехода поляризация кристалла имеет **двуступенчатый** характер при возрастании электрического поля.

Известно, что кристаллы ФБА имеют два фазовых перехода, причем промежуточная фаза является несообразной¹⁻³. В полярной фазе объем элементарной ячейки удваивается, а тип изменения симметрии $D_{2h}^{18} \rightarrow C_{2v}^{17}$ допускает существование инварианта Лифшица, так что наличие несообразной фазы в этом несобственном сегнетоэлектрике симметрично обусловлено⁴.

Ввиду большого интереса, проявляемого к термодинамическим свойствам несообразных фаз, мы предприняли исследование диэлектрических свойств кристаллов ФБА в узкой температурной области, включающей температуру фазового перехода T_c из несообразной в соразмерную фазу. При этом был обнаружен ряд особенностей, свидетельствующих о необычном характере этих фазовых переходов и не отмеченных в ранних работах⁵.

Эксперименты проводились с монокристаллами ФБА сегнетоэлектрического "а"-среза с помощью термостатирующего устройства, позволяющего проходить фазовый переход со скоростью от 0,01 до 0,001 К/мин. Емкость кристаллических пластин измерялась прецизионным логарифмическим мостом фирмы "Сюлливан" в поле 0,5 В/см на частоте 10^4 Гц, поляризация в переменном электрическом поле частоты 50 Гц и напряженность до 15 кВ/см – с помощью схемы, описанной в⁶.

На рис.1 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла ϵ_b , измеренная в режиме охлаждения и нагрева в окрестности точки фазового перехода. Скорость изменения температуры в этом эксперименте была 0,001 К/мин. Можно отметить характерный гистерезис диэлектрической проницаемости как в сегнетоэлектрической, так и в несообразной фазах. На кривой нагревания ϵ_b меньше в сегнетоэлектрической фазе и больше – в несообразной фазе; максимум зависимости $\epsilon_b(T)$ на кривой нагревания ($T_c^H = 174,43$ К) лежит на 0,18 К выше, чем на кривой охлаждения ($T_c^0 = 174,25$ К), что характерно для фазовых переходов первого рода. В то же время кристалл имеет весьма высокие значения $\epsilon_b(T_c^H)$, $\epsilon_b(T_c^0)$, так что экстраполяция величин ϵ_b^{-1} к значению, равному нулю (температурная зависимость ϵ_b , как видно из рис.1, хорошо следует закону Кюри – Вейсса как при охлаждении, так и при нагревании) приводит к экстраполированным

¹⁾ Физический факультет Университета Васеда, Токио

температурам фазового перехода, отличающимся от истинных всего на 0,05 К, т.е. на величину, намного меньшую температурного гистерезиса фазового перехода ($T_c^H - T_c^o = 0,18$ К).

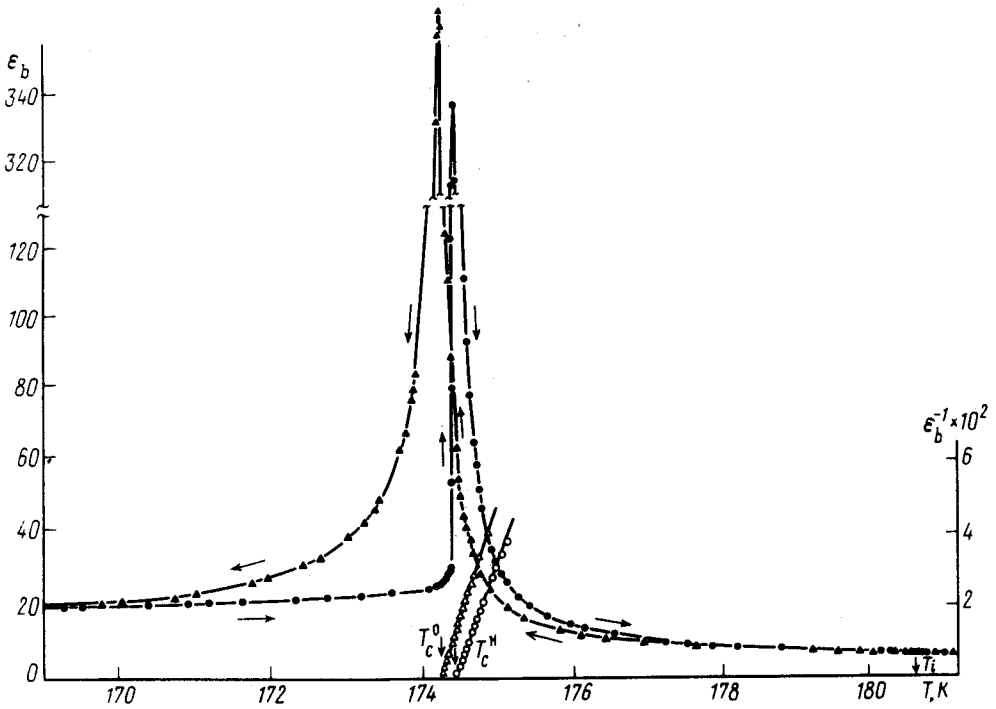


Рис.1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ_b) в направлении полярной оси "в" и обратной диэлектрической проницаемости (ϵ_b^{-1}) кристалла ФБА в режиме нагревания (\bullet, \circ) и охлаждения ($\blacktriangle, \triangle$). Стрелки – направление изменения температуры

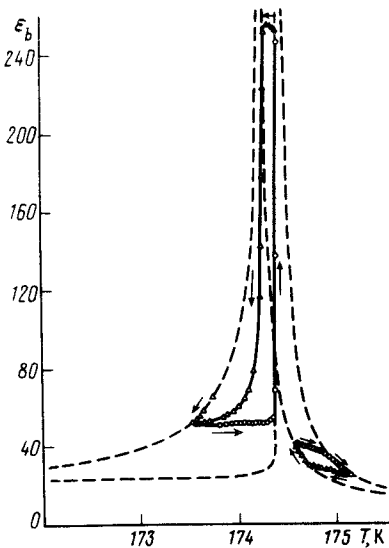


Рис.2. Гистерезисные явления, обусловленные неоднозначностью диэлектрической проницаемости кристалла ФБА в области температур T_c^o и T_c^H . Стрелки – направление изменения температуры

Вместе с тем можно отметить следующую особенность температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости, проиллюстрированную на рис.2. Оказалось, что при любой температуре, где диэлектрическая проницаемость неоднозначна, переход от охлаждения к нагреву (либо от нагрева к охлаждению) связан с переходом с кривой охлаждения (нагрева) на кривую нагрева (охлаждения). При этом диэлектрическая проницаемость сохраняет почти постоянное значение в несоизмерной фазе и в сегнетоэлектрической фазе при переходе от охлаждения к нагреву. При переходе от нагрева к охлаждению в сегнетоэлектри-

ческой фазе диэлектрическая проницаемость сначала имеет почти постоянное значение, а затем, не доходя до кривой охлаждения, начинает резко падать, и, в конце концов, подходит к той точке на кривой охлаждения, с которой начинался переход к нагреву. Отметим, что гистерезис ϵ_b выше T_c в кристалле ФБА отмечался одним из авторов ранее⁷, когда факт существования несоизмерной фазы в кристаллах ФБА еще не был установлен.

Другая особенность фазового перехода несоизмерная — соизмерная фаза в кристаллах ФБА проявляется в аномальной зависимости поляризации кристалла от электрического поля $P(E)$ в узком интервале температур, непосредственно примыкающем к области фазового перехода (рис.3).

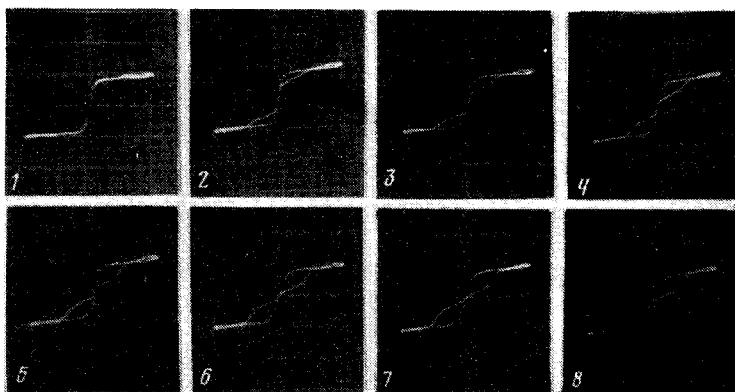


Рис.3. Зависимость поляризации кристалла ФБА от электрического поля вблизи температуры $T_c^H = 174,44$ К ($E_{max} = 15$ кВ/см): 1 — $T = 174,439$ К, 2 — $T = 174,449$ К, 3 — $T = 174,450$ К, 4 — $T = 174,456$ К, 5 — $T = 174,461$ К, 6 — $T = 174,471$ К, 7 — $T = 174,492$ К, 8 — $T = 174,541$ К

При температурах $T \leq T_c^H$ зависимость $P(E)$ имеет вид чрезвычайно узкой гистерезисной кривой, свойственной сегнетоэлектрикам с очень малым коэрцитивным полем и большой нелинейностью (рис.3 (1), $T = T_c^H = 174,439$ К, $E_{max} = 15$ кВ/см). При повышении температуры уже на 0,01 К (рис.3 (2)), появляется заметный гистерезис весьма своеобразной формы, сохраняющей основные черты вплоть до температуры $T_c^H + 0,07$ К (рис.3 (6)). Своеобразие заключается в том, что при увеличении электрического поля от 0 до E_{max} можно выделить две последовательно проходящие области насыщения поляризации; при уменьшении поля от E_{max} до 0 изменение поляризации идет, как видно из рисунков, по кривым, аналогичным зависимости $P(E)$ при температуре $T = T_c^H$. Наконец, выше температуры $T_c^H + 0,07$ К зависимость $P(E)$ приобретает характерный вид двойной петли, интерпретируемой обычно как проявление индуцированного полем сегнетоэлектрического состояния при фазовом переходе первого рода (рис.3 (7), рис.3 (8)). Существенно, что вид зависимостей $P(E)$ не связан с температурной предысторией образца и является однозначной функцией температуры; при повышении температуры лепестки двойной петли расходятся, однако их ширина не изменяется. Это говорит о том, что индуцированная электрическим полем соизмерная полярная фаза не может быть переведена в несоизмерную непрерывным образом даже при наложении значительного электрического поля.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что фазовый переход несоизмерная — полярная соизмерная фаза в кристаллах ФБА проявляет ряд особенностей, не отмечавшихся ранее для переходов этого типа и, вообще, для сегнетоэлектрических фазовых переходов первого рода, близких ко второму⁸. Специфический гистерезис фазового перехода и ϵ_b , "двухступенчатость" поляризации кристалла электрическим полем в интервале $T_c^H - T_c^H + 0,07$ К, свидетельствуют о том, что этот фазовый переход не может быть отнесен к обычным переходам первого рода. Вопрос о том, являются ли наблюдаемые аномаль-

ные гистерезисные явления свойством идеального кристалла, или же их следует связывать с дефектной структурой кристалла, остается пока открытым. Можно лишь отметить, что термодинамический анализ ситуации с позиций термодинамической теории⁴ имеет приближенный характер для окрестности точки T_c , свидетельствуя лишь о том, что точки потери устойчивости соразмерной и несоизмерной фаз не совпадают и переход должен быть первого рода. Вопрос о возможности существования других (индуцированных полем) фаз не исследовался.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность А.П.Леванюку и Д.Г.Санникову за полезные обсуждения.

Литература

1. Струков Б.А., Скоморохова Т.Л., Копцик В.А., Бойко А.А., Израиленко А.Н. Кристаллография, 1973, 18, 143.
2. Jizumi M., Gesi K. Solid State Comm., 1977, 22, 37.
3. Gladkii V.V., Kallayev S.N., Kirikov V.A., Levanyuk A.P., Shuvalov L.A. J. Phys. Soc. Japan, Suppl. B., 1980, 49, 83.
4. Леванюк А.П., Санников Д.Г. ФТТ, 1976, 18, 423.
5. Струков Б.А., Гаверилова Н.Д., Копцик В.А. Кристаллография, 1961, 6, 780.
6. Струков Б.А. Изв. высш. уч. зав., сер. Приборостроение, 1960, 3, 25.
7. Струков Б.А. Канд. диссертация, М., 1963.
8. Hamano K., Ikeda Y., Fujimoto T., Ema K., Hirotsu Sh. J. Phys. Soc. Japan, Suppl. B., 1980, 49, 2278.

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
29 декабря 1981 г.
После переработки
5 апреля 1982 г.