

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИГИДРОФОСФАТЕ КАЛИЯ (KDP)

А.Н.Зисман, В.Н.Качинский, С.М.Стишов

Впервые с помощью емкостного dilatометра исследовано поведение линейного коэффициента расширения и линейной сжимаемости монокристалла KDP в области сегнетоэлектрического фазового перехода при давлениях до 4,5 кбар. Надежно установлено существование трикритической точки с координатами $T_t = 109,8 \pm 0,2$ К и $P_t = 2640 \pm 40$ бар. Показано, что поведение теплового расширения и сжимаемости в случае KDP адекватно описывается с помощью теории Ландау (индекс $\alpha = 0,5$) при условии, что соответствующие коэффициенты в разложении Ландау считаются функциями давления и температуры.

Как известно, своеобразной особенностью сегнетоэлектрических фазовых переходов в кристаллах типа KDP является узость области

(всего несколько градусов), в которой наблюдается аномальное поведение термодинамических величин, характерное для фазовых переходов второго рода и близких к ним переходов первого рода (см., например, [1]). Подобное поведение термодинамических величин плохо согласуется с выводами теории Ландау для фазовых переходов первого рода, близких ко второму [2, 3], что породило сомнения в применимости теории Ландау для описания сегнетоэлектриков типа KDP вообще.

Однако недавно Шмидт и др. [4] привели доказательства в пользу существования трикритической точки на линии фазового перехода в KDP при давлении около 2 кбар. Это означает, что при анализе поведения термодинамических величин вблизи точки перехода даже при атмосферном давлении необходимо учитывать близость трикритической точки. Ранее авторами настоящей работы было показано [5], что для непротиворечивого описания трикритических явлений в сульфитоиде сурьмы в рамках теории Ландау необходимо учитывать, что в окрестности трикритической точки коэффициент B при члене четвертого порядка в разложении

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} A \eta^2 + \frac{1}{4} B \eta^4 + \frac{1}{6} C \eta^6 + \dots \quad (1)$$

является функцией как давления, так и температуры. Заметим, что к подобному же заключению пришли Долино и др. [6] при анализе поведения параметра порядка вблизи трикритической точки в NH_4Cl .

Таким образом, не исключено, что трудности с применением теории Ландау к случаю сегнетоэлектриков типа KDP возникают в связи с отмеченным обстоятельством.

В настоящей работе сообщается об исследовании особенностей поведения термического расширения и сжимаемости монокристалла KDP в области сегнетоэлектрического фазового перехода при давлениях до 4,5 кбар. Эксперименты проводились на усовершенствованном варианте дилатометрической установки, описанной нами в [5]. Точность измерения удлинения была не хуже 10 \AA , температура и давление стабилизировались с точностью 0,2 мК и 0,2 бар. Исследованный образец вырезан из монокристалла высокого качества в виде параллелепипеда $3 \times 3 \times 8 \text{ мм}^3$; длинная его сторона, вдоль которой проводились измерения, направлена по тетрагональной оси. Качество образца можно характеризовать размытием скачка измеряемой величины при фазовом переходе первого рода. В нашем случае это размытие не превышало величины $5 \cdot 10^{-4} \text{ К}$ при атмосферном давлении.

На рис. 1 представлено семейство изобар длина — температура при давлениях в диапазоне 1 — 4500 бар. Хорошо видно, что величины скачка длины Δl и температурного гистерезиса ΔT уменьшаются с увеличением давления; обработка зависимостей этих величин от температуры и давления методом наименьших квадратов дала следующие значения координат трикритической точки: $T_c = 109,8 \pm 0,2 \text{ К}$ и $P_c = 2640 \pm 40 \text{ бар}$. Коэффициент теплового расширения и сжимаемость определялись численным дифференцированием кривых $l(T)$ и $l(P)$ соответственно. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения для двух значений давления 2621 и 4460 бар показаны на рис. 2.

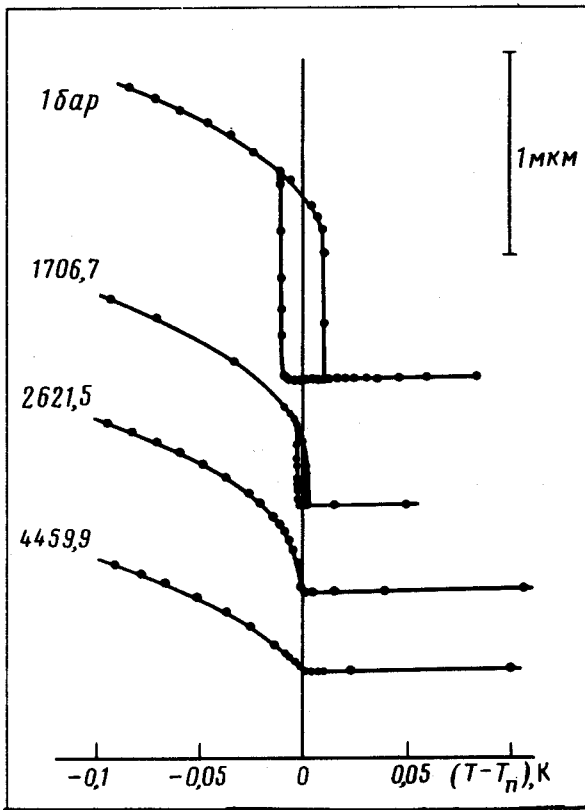


Рис. 1. Зависимость длины монокристалла KDP от температуры для различных давлений

Как уже указывалось, при анализе полученных экспериментальных данных в рамках теории Ландау, следует учесть, что коэффициенты A и B в разложении (1) являются функциями температуры и давления. Ограничиваясь в окрестности трикритической точки первыми членами разложения соответствующих функций, получим: $A(T, P) \approx a_1(T - T_t) + a_2(P - P_t)$; $B(T, P) \approx b_1(T - T_t) + b_2(P - P_t)$. В этом случае, как показано в [5], изменение производной $(\partial l / \partial T)_P \equiv \kappa$ вблизи перехода может быть записано в виде

$$\kappa - \kappa_{\text{рег}} = \kappa_0 + \kappa_1 |\tau|^{-\alpha} + \kappa_2 |\tau|^{0,5} \quad (2)$$

здесь $\tau = (T - T_p) / T_p$; $\kappa_0, \kappa_1, \kappa_2$ — константы, $\kappa_{\text{рег}}$ — регулярная часть, T_p — температура перехода, совпадающая с трикритической температурой T_t , $\alpha = 0,5^{1)}$. Аналогичное выражение может быть записано и для производной $(\partial l / \partial P)_T$.

Для статистической обработки полученного в экспериментах массива значений производных $(\partial l / \partial T)_P$ и $(\partial l / \partial P)_T$ был использован метод наибольшего правдоподобия [7, 8]; дисперсия единичного измерения оценивалась согласно правилам переноса ошибок [7] на основании приведенных выше значений точности измерения удлинения и стабильности температуры и давления. В качестве критерия адекватности использовалось остаточное значение функции правдоподобия.

¹⁾ Заметим, что учет флуктуационных поправок [9] в силу одноосности KDP и наличия в нем пьезоэффекта в парафазе не изменяет вида выражения (2).

Поиск "наиболее правдоподобных" оценок величин κ_0 , κ_1 , κ_2 , α и T_{II} для выражения вида (2), соответствующего изобаре 2621,5 бар, показал, что это выражение адекватно описывает экспериментальные данные, и дал значения $\alpha = 0,52 \pm 0,02$, $T_{II} = 109,845 \pm 0,006$ K при 95% уровне вероятности (r меняется в диапазоне $5 \cdot 10^{-5} - 0,15$). Отметим, что экспериментально установленное значение температуры перехода равно $109,8452 \pm 0,0002$ K. Обработка данных по сжимаемости дала значение $\alpha = 0,504 \pm 0,03$.

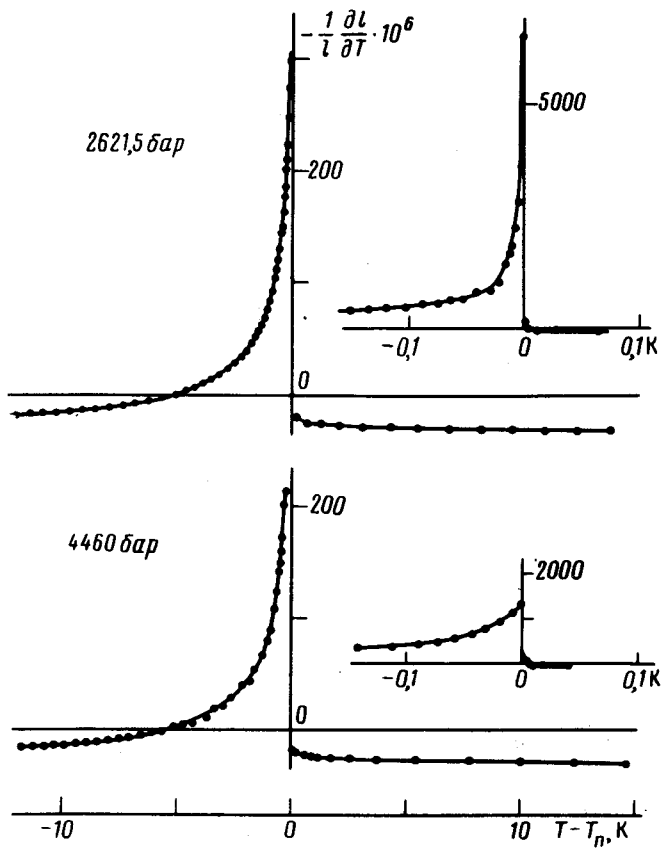


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента линейного расширения $\frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T}$ в окрестности трикритической точки (а) и в окрестности фазового перехода второго рода (б)

Заметим, что выражение (2) должно быть пригодно для описания поведения соответствующих производных и при координатах перехода T_{II} и P_{II} , существенно отличающихся от координат трикритической точки, при условии замены в (2) величины температуры перехода T_{II} на некую температуру расходимости T_{II}^+ , несколько большую, чем температура перехода. Анализ данных, полученных как при атмосферном давлении, так и при давлении 4460 бар, показал, что выражение (2) действительно может адекватно на 95% уровне вероятности описать экспериментальные зависимости $(\partial l / \partial T)_P$ как в области фазового перехода первого рода, так и в области перехода второго рода. Индекс α при этом оказался равен $0,51 \pm 0,02$; отличие T_{II}^+ от T_{II} составляет около 0,015 K. Температурная зависимость сингулярной части производной $(\partial l / \partial T)_P$ показана на рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе.

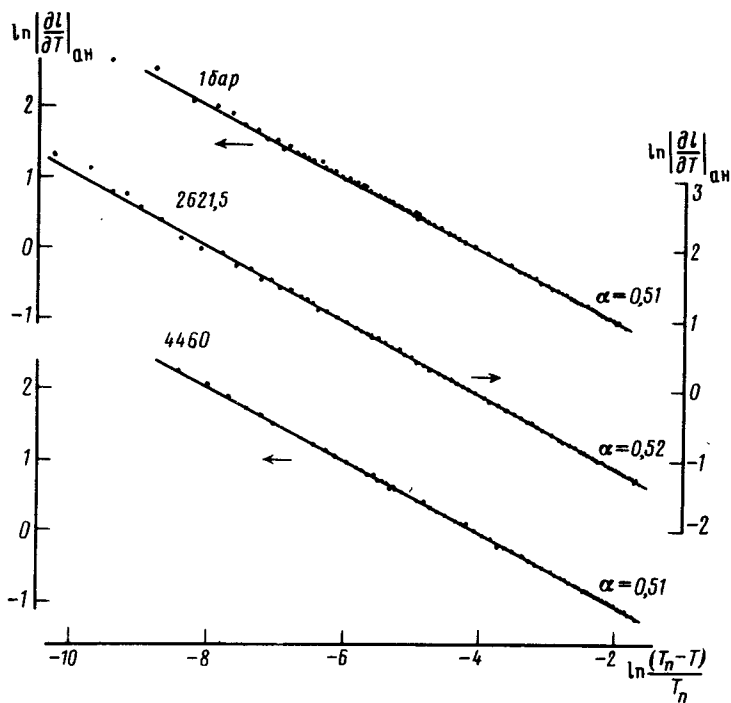


Рис. 3. Температурные зависимости аномальной части производной

$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\text{ан}} \cong \kappa_1 r^{-\alpha}$ для трех значений давления (сплошные линии проведены на основании оценки параметров уравнения (2) методом наибольшего правдоподобия

Таким образом, в настоящей работе надежно установлено существование трикритической точки на кривой фазового перехода в KDP с координатами: $T_t = -109,8 \pm 0,2\text{K}$ и $P_t = 2640 \pm 40$ бар. Особенности поведения термодинамических величин в сегнетофазе в окрестности фазового перехода в KDP хорошо описываются теорией Ландау, если коэффициент B в разложении (1) считается функцией давления и температуры, что с необходимостью вытекает из самого факта существования трикритической точки на фазовой диаграмме KDP.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 декабря 1979 г.

Литература

- [1] В.Г.Вакс. Микроскопическая теория сегнетоэлектриков, изд. Наука, 1973.
[2] J.W.Венеpe, W.Reese. Phys. Rev., B3, 3032, 1971.

- [3] P. Bastie, M. Vallade, C. Vettier, C. M. E. Zeyen. Phys. Rev. Lett., 40, 337, 1978.
- [4] V. H. Schmidt, A. B. Western, A. G. Baker. Phys. Rev. Lett., 37, 839, 1976.
- [5] А. Н. Зисман, В. Н. Качинский, В. А. Ляховицкая, С. М. Стишов. ЖЭТФ, 77, 640, 1979.
- [6] G. Dolino, J. P. Pique, M. Vallade. J. de Physique Lett., 40, L303, 1979.
- [7] Д. Худсон. Статистика для физиков. М., изд. Мир, 1967.
- [8] Д. Химмельблау. Анализ процессов статистическими методами, М., изд. Мир, 1973.
- [9] А. П. Леванюк, А. А. Собянин. Письма в ЖЭТФ, 11, 540, 1970.
-