

*На правах рукописи*

**Шнайдштейн Илья Владимирович**

**«Неклассические»  
тепловые явления  
в реальных  
сегнетоэлектрических кристаллах**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**МОСКВА 2007**

Работа выполнена на кафедре общей физики  
и магнитоупорядоченных сред физического факультета  
Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова

**Научный руководитель**

доктор физико-математических наук, профессор

**Струков Борис Анатольевич**

**Официальные оппоненты**

доктор физико-математических наук, профессор

**Горелик Владимир Семенович**

кандидат физико-математических наук, доцент

**Белокопытов Геннадий Васильевич**

**Ведущая организация**

Институт физики имени Л.В. Киренского СО РАН

Защита состоится 16 мая 2007 г. в 16 час. 00 мин. на заседании  
диссертационного совета Д **501.002.01**

в Московском государственном университете  
имени М.В. Ломоносова

по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ,  
д. 1, стр. 35, Конференц-зал ЦКП физического факультета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «        » апреля 2007 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.002.01

кандидат физико-математических наук

Т.В. Лаптинская

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Все возрастающее применение сегнетоэлектрических материалов в промышленности, в том числе, при производстве компонент запоминающих устройств, элементов управления передачей оптических сигналов и различного рода преобразователей, делает актуальным изучение зависимости физических свойств сегнетоэлектрических кристаллов от нарушений однородности структуры, вызванных как искусственно вводимыми в кристалл примесями, так и дефектами роста в реальных кристаллах.

Естественно, что наибольший интерес вызывают такие свойства кристаллов, которые оказываются наиболее чувствительными к изменениям степени несовершенства кристалла, заключающимся в изменениях концентраций различных типов дефектов. Такие структурно-чувствительные свойства кристаллов поддаются систематическому изучению, которое создает основу для целенаправленной модификации практически важных свойств материалов.

В материалах, в которых имеют место структурные, в частности, сегнетоэлектрические, фазовые переходы, влияние дефектов особенно отчетливо проявляется в изменениях вида аномалий различных термодинамических величин в окрестности точки фазового перехода. Среди таких аномалий аномалия теплоемкости выделяется как важный источник информации о чувствительности свойств кристалла к малым концентрациям дефектов. Действительно, теплоемкость напрямую связана с величиной энтропии кристалла, которая является основной характеристикой степени нарушения порядка, а значит и степени неоднородности.

Экспериментальное определение вклада дефектов в теплоемкость реального кристалла требует знания температурной зависимости теплоемкости совершенного кристалла. В связи с тем, что в природе не существует сегнетоэлектрических кристаллов, свободных от фоновых примесей и дефектов роста, определенную информацию можно получить только исходя из реалистической теории фазового перехода — модельной или термодинамической.

Теорией, наиболее адекватно описывающей совокупность явлений, наблюдающихся в сегнетоэлектрических кристаллах, является теория фазовых переходов Л.Д. Ландау. Сегодняшний уровень развития этой теории позволяет, по крайней мере принципиально, описать их поведение, и, в частности, определить характер аномалий теплоемкости, как в совершенных, так и в реальных кристаллах.

В течение последних десятилетий произошел существенный прогресс в области применения теории Ландау к описанию поведения слабо неоднородных кристаллов в окрестности точек различного типа сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Ситуация в этой области исследований, однако, характеризуется явным недостатком экспериментальных работ, позволяющих судить об адекватности полученных теоретических результатов поведению реальных кристаллов и выяснить границы применимости положений, лежащих в основе теории. Даже для единственного подробно исследованного в этом отношении кристалла триглицинульфата (ТГС) в различных экспериментальных работах предлагаются качественно раз-

личные температурные зависимости теплоемкости в окрестности точки сегнетоэлектрического фазового перехода.

Неудовлетворительность такого положения затрудняет не только описание в рамках теории Ландау критического поведения сегнетоэлектрических материалов, но и выбор наиболее подходящих методов управления их свойствами в широких диапазонах значений внешних параметров и концентраций различного типа примесей. От правильности интерпретации полученных в окрестности фазового перехода данных зависят как дальнейшие направления исследований, так и возможные применения сегнетоэлектрических материалов.

### Цели и задачи работы

Основной целью настоящей работы является выяснение аналитической формы аномалий теплоемкости кристаллов, испытывающих различные типы сегнетоэлектрических фазовых переходов. При этом особое внимание уделяется случаям, при которых прямое сравнение эксперимента с теорией затрудняется либо в силу присущей исследуемому образцу неоднородности, либо в силу сложности фазовой диаграммы кристалла и связанной с этим неопределенности его термодинамического пути в окрестности фазового перехода.

Возникающие при этом задачи проистекают от целого ряда причин, среди которых технологические трудности получения кристаллов с контролируемыми концентрациями дефектов, а также особенности применения теории Ландау к обработке экспериментальных результатов, являются наиболее существенными.

Термодинамический потенциал в теории Ландау имеет качественно различный вид в зависимости от типа структурного фазового перехода, определяемого как природой и симметрией параметра порядка, так и наличием на фазовой диаграмме кристалла линий различных структурных фазовых переходов и особых точек. Поэтому сравнение эксперимента с теорией требует предварительного отнесения наблюдаемого фазового перехода к определенному типу.

Говоря о различных типах фазовых переходов в сегнетоэлектрических кристаллах, следует отметить, что на границе 70-х и 80-х годов прошлого века произошло заметное изменение во взглядах авторов теоретических работ на их классификацию. Однако результаты экспериментальных исследований и сегодня нередко рассматриваются их авторами сквозь призму представлений, изложенных в учебниках того времени, в которых рассмотрена довольно грубая классификация фазовых переходов и соответствующих им аномалий теплоемкости. Такие аномалии теплоемкости мы будем называть «классическими». Напротив, аномалии теплоемкости, которые, на первый взгляд, противоречат предсказываемому теорией Ландау поведению, но могут быть получены в ее рамках при учете некоторых дополнительных предположений о свойствах реального кристалла, таких, например, как созданное примесями неоднородное смещающее поле, мы будем называть «неклассическими».

Также к неклассическим зависимостям теплоемкости мы относим широко обсуждаемые в современной литературе о свойствах сегнетоэлектрических кристаллов «закритические» аномалии теплоемкости, наблюдаемые внутри полярной фазы некоторых кристаллов, которые, по мнению ряда авторов, могут быть описаны

в рамках теории Ландау при более детальном анализе фазовых диаграмм этих кристаллов.

Применение теории Ландау к анализу экспериментальных данных обычно осложняется тем, что термодинамический потенциал Ландау содержит зависящий от температуры член  $\Phi_0$ , определение которого в рамках самой этой теории не представляется возможным.

В связи с этим, обработку экспериментальных данных приходится проводить в два этапа, результатом первого из которых должна быть оценка значений  $\Phi_0$  или соответствующих им значений измеренной величины, такой, например, как решеточная теплоемкость. На втором этапе возможно сравнение предсказаний теории с экспериментом.

На первом из этих этапов иногда допускают ошибку, выбирая теплоемкость, соответствующую  $\Phi_0$ , из соображений, не согласованных с основными положениями теории Ландау. В этой теории кристалл рассматривается как сплошная среда, и поэтому его фонный спектр строится по тем же принципам, что и в теории Дебая, т.е. обрезается на некотором значении волнового вектора  $|\mathbf{k}|_{\max}$ . Температурная зависимость теплоемкости при этом соответствует теплоемкости квантового гармонического кристалла в предельных случаях низких и высоких температур. Однако некоторые авторы выбирают в качестве кривых фоновой теплоемкости функции, не согласованные с современным расчетом теплоемкости квантового гармонического кристалла. Полученные на этом пути результаты часто свидетельствуют в пользу неприменимости теории Ландау к исследованному таким образом кристаллическому образцу.

Основные задачи настоящей работы определялись с учетом известного факта, что влияние малых концентраций дефектов существенно проявляется в физических свойствах кристалла, когда точка фазового перехода близка к некоторой особой точке на его фазовой диаграмме. Такими особыми точками могут быть, например, трикритическая точка, электрическая критическая точка или точка пересечения любых двух линий фазовых переходов на фазовой диаграмме кристалла.

В настоящем исследовании мы остановили свой выбор на таких типах сегнетоэлектрических фазовых переходов, литературные данные о которых свидетельствовали о наличии определенных противоречий либо неясностей причин, по которым отдельные результаты, касающиеся этих фазовых переходов, не укладываются в теорию Ландау.

### Объекты и методы исследования

Исходя из выше сказанного, в качестве объектов исследования были выбраны:

1. Кристаллы молибдатов гадолия и тербия,  $Gd_2(MoO_4)_3$  (GMO) и  $Tb_2(MoO_4)_3$  (TMO), испытывающие несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход, близкий к трикритической точке. Существующие данные о теплоемкости этих изоморфных кристаллов находились в явном противоречии друг с другом, а также с феноменологической теорией несобственного сегнетоэлектричества в этих кристаллах.

2. Одноосный сегнетоэлектрик триглицинсульфат, испытывающий классический фазовый переход II рода, литературные данные о сегнетоэлектрическом фазовом переходе в котором качественно различаются, в зависимости от использованной методики измерения теплоемкости.
3. Твердые растворы кристаллов  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$  (МАРСВ) и  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$  (МАРВВ) ( $\text{МАРСВ}_{(1-x)}\text{МАРВВ}_x$ ), о которых в литературе существуют данные о возможном наличии на их фазовой диаграмме конечной критической точки изоморфных фазовых переходов. Исследовались образцы с  $x = 0,07; 0,46; 0,91$ .
4. Новый перспективный высокотемпературный сегнетоэлектрический кристалл со структурой стилвеллита — борогерманат лантана,  $\text{LaBGeO}_5$  — номинально чистый и с искусственно внедренными примесями ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , в котором имеет место собственный сегнетоэлектрический фазовый переход, близкий к трикритической точке, и имеющая ту же кристаллическую структуру керамика боросиликата лантана  $\text{LaBSiO}_5$ .
5. Кристалл дигидрофосфата калия  $\text{KNH}_2\text{PO}_4$  (KDP), фазовый переход в котором не только близок к трикритической точке, но также близок к электрической критической точке. Для исследования были выбраны следующие образцы этого кристалла: номинально чистые и содержащие примеси органических красителей Chicago Sky Blue и Amaranth.

Отметим, что все исследованные в настоящей работе кристаллы являются либо модельными, либо новыми перспективными сегнетоэлектрическими материалами.

Исходя из поставленных в работе задач, особое внимание было уделено построению во всех случаях фоновой теплоемкости, согласованной с теорией Ландау и возможным колебательным спектром кристалла.

В настоящей работе проведены измерения теплоемкости перечисленных выше сегнетоэлектрических кристаллов. Для этих кристаллов вычислены значения фоновой теплоемкости, соответствующей  $\Phi_0$ , и проведено сравнение «избыточной части теплоемкости» с предсказаниями теории Ландау. Отличия от теоретических зависимостей, там, где они обнаружены, анализируются на основе теории, учитывающей влияние слабой неоднородности на свойства кристаллов, в однородном состоянии описываемых теорией Ландау.

### Научная новизна

В работе впервые получены следующие экспериментальные и расчетные результаты:

1. Получены температурные зависимости теплоемкости кристаллов ТМО и ГМО в широком интервале температур, включающем точку сегнетоэлектрического фазового перехода. Построены фоновые теплоемкости для кристаллов ТМО и ГМО. Определены критические индексы теплоемкости этих кристаллов. В температурных зависимостях теплоемкости обоих кристаллов обнаружена дополнительная аномалия внутри полярной фазы. Найдена аналитическая форма этой аномалии.

2. На основе измерений температурной зависимости теплоемкости построена фоновая теплоемкость кристалла ТГС. Получена оценка величины корреляционных поправок к теплоемкости вблизи от точки сегнетоэлектрического фазового перехода II рода.
3. Определена зависимость избыточной энтропии твердых растворов  $\text{МАРСВ}_{(1-x)}\text{МАРВВ}_x$  от концентрации ионов  $\text{Vg}^+$  и предложена модель изоморфного фазового перехода, из которой следуют качественные особенности такой зависимости.
4. Построена фоновая теплоемкость и определено значение энтропии сегнетоэлектрического фазового перехода для боросиликата лантана. Построена фоновая теплоемкость и определены критические индексы для кристаллов борогерманата лантана, номинально чистого и содержащего примеси ионов  $\text{Nd}^{3+}$ .
5. Измерена теплоемкость кристаллов KDP с органическими красителями. Построена фоновая теплоемкость и определена аналитическая форма аномалий, включая интерпретацию обнаруженного явления расщепления аномалии теплоемкости.

### Научная и практическая значимость

Выводы и заключения, сделанные в диссертации на основе анализа экспериментальных результатов, послужат для дальнейшего развития представлений о влиянии слабой неоднородности кристаллов на структурные фазовые переходы в них. Это, в свою очередь, способствует более целенаправленной работе по получению сегнетоэлектрических материалов с заданными свойствами, путем введения в кристаллы малых концентраций примесей.

Более подробная, чем имевшаяся до настоящей работы, информация о фазовых переходах в ряде модельных сегнетоэлектрических кристаллов создает возможность для дальнейшего продвижения в области теории сегнетоэлектрических явлений.

Полученные в диссертации аналитические зависимости теплоемкости изученных в ней кристаллов могут быть использованы для дальнейшего развития исследований по восстановлению спектров кристаллов из данных по их теплоемкости. Такие исследования представляют важное практическое значение, поскольку являются одним из частных случаев задачи распознавания образов.

### Личный вклад автора

Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводилась совместно с научным руководителем профессором Б.А. Струковым. Диссертантом лично, а также при участии С.А. Тараскина, С.Н. Горшкова и Е.П. Рагулы (при измерениях методом адиабатической калориметрии), были получены экспериментальные данные и проведена обработка температурных зависимостей теплоемкости, определена фоновая теплоемкость. Измерения методом ас-калориметрии проводились в лаборатории профессора А. Онодеры в Университете Саппоро (Япония).

## Апробация работы

Материалы диссертации неоднократно обсуждались на заседаниях кафедры общей физики и магнитоупорядоченных сред физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докладывались автором на следующих всероссийских и международных конференциях:

- Международной конференции студентов и аспирантов «Ломоносов-96» (Москва, 1996);
- Европейском совещании по сегнетоэлектричеству (IX – Прага, Чехия, 1999);
- Международном семинаре по физике сегнетоэластиков (VIII – Воронеж, 2000);
- Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектричества (XV – Азов, 1999, XVII – Пенза, 2005);
- Заседании Секции диэлектриков и сегнетоэлектриков Научного совета по физике конденсированного состояния вещества РАН (Москва, 2004).

## Публикации

В диссертацию включены результаты, опубликованные в 13 статьях в российских и зарубежных реферируемых научных изданиях, а также в 16 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 160 страниц, включая 78 рисунков, 11 таблиц и списка цитируемой литературы из 140 наименований.

## **Содержание работы**

### Во введении

представлена общая характеристика работы: обоснована актуальность темы, формулируются ее цели и задачи, приведены основные результаты, отмечена их новизна, научное и практическое значение, освещены личный вклад автора и апробация работы.

### Первая глава

является обзорной. В ней приведены основные сведения об аномалиях теплоемкости, которые, в соответствии с теорией Ландау, могут наблюдаться при фазовых переходах в сегнетоэлектрических кристаллах. Глава состоит из четырех параграфов и заключения.

### В § 1.1

изложено описание основных типов аномалий теплоемкости, которые согласно теории Ландау могут иметь место в совершенных сегнетоэлектрических кристаллах. Рассмотрены характеристики «классических» аномалий теплоемкости: относящихся к фазовым переходам II рода, фазовым переходам в трикритической точке и фазо-



вым переходам I рода, близким к переходу II рода. Обсуждена проблема недостаточности «классической» классификации аномалий теплоемкости для описания всего многообразия наблюдаемых при сегнетоэлектрических фазовых переходах температурных зависимостей теплоемкости.

В качестве примера «неклассической» аномалии теплоемкости рассмотрена температурная зависимость избыточной теплоемкости одноосного сегнетоэлектрического кристалла, совершающего фазовый переход, близкий к электрической критической точке. К таким кристаллам относится кристалл дигидрофосфата калия  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , данные о теплоемкости которого мы обсуждаем в § 3.5.

### В § 1.2

обсуждены основные поправки, предсказываемые для сегнетоэлектрических фазовых переходов, при учете корреляционных эффектов в рамках теории Ландау. Рассмотрены причины, по которым при сегнетоэлектрических фазовых переходах такие добавки оказываются преимущественно очень малыми. Выделен класс сегнетоэлектрических кристаллов — одноосные сегнетоэлектрики без пьезоэффекта в неполярной фазе, в которых существует принципиальная возможность наблюдения флуктуационного вклада в теплоемкость. Отмечено, что, напротив, в одноосных сегнетоэлектриках-сегнетоэластиках наблюдение такого вклада практически невозможно.

### В § 1.3

сделан обзор исследований влияния малых концентраций дефектов на сегнетоэлектрические фазовые переходы в рамках теории Ландау. Приведена классификация таких дефектов, рассмотрено их влияние на аномалии теплоемкости. Отмечены особенности влияния дефектов типа «случайная температура» и дефектов типа «случайное поле» на аномалии теплоемкости при собственных и несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходах. В качестве частного случая дефектов типа «случайное поле» рассмотрены «поляризованные» дефекты и обсуждена связанная с ними концепция «смещающего поля».

### В § 1.4

сделан обзор основанных на теории Ландау исследований, посвященных поиску критических точек внутри полярной фазы сегнетоэлектрических кристаллов.

Чтобы такая точка могла существовать на фазовой диаграмме некоторого кристалла, среди его различных сегнетоэлектрических фаз должны быть две, обладающие одинаковой симметрией и сосуществующие в некотором интервале значений внешних параметров. Такие фазовые переходы носят название изоморфных. Изоморфные фазовые переходы в первую очередь интересны тем, что их линии на фазовой диаграмме могут оканчиваться концевыми критическими точками типа жидкость-пар. Естественно, что температурная зависимость теплоемкости и других термодинамических величин для кристалла, имеющего на фазовой диаграмме такую точку, должна испытывать дополнительную аномалию, вне зависимости от того, пересекает или не пересекает термодинамический путь кристаллического образца линию изоморфных фазовых переходов I рода.

К настоящему времени такие критические точки на фазовых диаграммах сегнетоэлектрических кристаллов пока не наблюдались, однако их поиск является одним из актуальных направлений исследований в физике сегнетоэлектричества.

### В заключении к I главе

перечислены основные идеи и проблемы, отраженные в настоящей главе.

Основная идея состоит в том, что не всякую аномалию теплоемкости в сегнетоэлектрическом кристалле можно описать посредством формулы

$$\Delta C(T) = \alpha^2 T \frac{\eta_0^2}{\Phi''_{\eta}(\eta_0)} \quad (1)$$

и термодинамического потенциала вида

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_0) \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \frac{1}{6} \gamma \eta^6, \quad (2)$$

где  $\eta$  — параметр фазового перехода. Причем отсутствие такой возможности не означает, что фазовый переход в этом кристалле протекает не в соответствии с теорией Ландау. Приведенные в § 1.3 данные свидетельствуют, что отклонение температурных зависимостей теплоемкости в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода от «классического» поведения совсем необязательно связано с необходимостью учета корреляционных эффектов при таком фазовом переходе. Кроме того, в этом же параграфе отмечено, что сам характер этих отклонений зависит от трансформационных свойств параметра порядка, и, например, у собственных и несобственных сегнетоэлектриков оказывается различным. В § 1.4 показано, что тщательный анализ трансформационных свойств параметра порядка может также позволить обнаружить на фазовой диаграмме кристалла дополнительные линии фазовых переходов, влияющие на температурную зависимость теплоемкости в широком интервале температур.

Приведенные в этой главе данные указывают на следующие проблемы, связанные с классификацией аномалий теплоемкости в сегнетоэлектрических кристаллах. Основной проблемой является отсутствие такой классификации, основанной на экспериментальных данных. Как будет показано в Главе III, известные экспериментальные данные зачастую не дают ясного указания на их соответствие или несоответствие существующим теоретическим описаниям сегнетоэлектрических фазовых переходов. В частности, остается неясным, в какой мере могут проявляться корреляционные эффекты при таких фазовых переходах. Влияние неоднородности образцов также зачастую рассматривается без связи с какими-либо количественными характеристиками аномалий теплоемкости и используется для объяснения любых не укладывающихся в представления авторов работ, отклонений от известных теоретических зависимостей. Кроме того, сами эти отклонения порой появляются в достаточной степени произвольным образом, поскольку выделение аномальной части теплоемкости осуществляется, как правило, по значительно упрощенным схемам, что вносит трудно контролируемые погрешности в обработку экспериментальных данных. Недостаточное внимание уделялось анализу «малых» аномалий

теплоемкости, которые могут быть связаны с наличием изоморфных фазовых переходов или их «закритических» проявлений.

В настоящей работе обсуждается возможность создания экспериментально обоснованной классификации аномалий теплоемкости в реальных сегнетоэлектрических кристаллах. Для этого, с одной стороны, рассмотрены аномалии теплоемкости ряда типичных, по трансформационным свойствам параметра порядка, сегнетоэлектрических кристаллов, а с другой стороны, предложена и применена к этим аномалиям теплоемкости методика выделения фоновой теплоемкости, согласованная с теорией Ландау. При этом, с самого начала мы не ограничиваем себя подгонкой полученных экспериментальных результатов к какой-либо одной трактовке теории Ландау, полагая, что, как всякая развивающаяся теория, теория Ландау может видоизменяться и уточняться при получении новых экспериментальных результатов.

## Вторая глава

является методической. В этой главе приведены описания использованных в работе экспериментальных методик и методики построения фоновой теплоемкости, необходимой при обработке экспериментальных данных. Глава состоит из трех параграфов.

### В § 2.1

описана автоматизированная калориметрическая установка БКТ-3 фирмы «ТЕРМИС», рассчитанная на проведение измерений в условиях, максимально приближенных к адиабатическим, методом дискретного ввода тепла.

### В § 2.2

описан динамический калориметр фирмы Синку-Рико, модель АСС-1 M/L.

### В § 2.3

изложены основные принципы, используемые для построения фоновой теплоемкости.

При анализе характера аномального изменения теплоемкости в области фазового перехода необходимо корректно учитывать температурную зависимость фоновой теплоемкости. Последняя, в случае диэлектрических кристаллов, представляет собой сумму решеточной теплоемкости и связанного с тепловым расширением кристалла вклада, который можно считать линейной функцией температуры.

При выделении аномальной части теплоемкости обычно представляют фоновую теплоемкость в виде полинома, что предполагает некоторый специальный вид фононного спектра, практически не реализующийся у сегнетоэлектрических кристаллов.

Если для некоторого кристалла известен его фононный спектр, то решеточную теплоемкость можно определить по формуле

$$C(T) = \int_0^{\nu_{\max}} E \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right) \rho(\nu) d\nu, \quad (3)$$

где  $E(T, \nu)$  — функция Эйнштейна — удельная теплоемкость квантового гармонического осциллятора с собственной частотой  $\nu$ ,  $\rho(\nu)$  — плотность распределения собственных частот,  $h$  — постоянная Планка,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\nu_{\max}$  — некоторая характерная для данного кристалла частота, связанная с его наименьшим межатомным расстоянием и скоростью звука в определяемом этим расстоянием направлении.

Для кристаллов, обладающих сложной структурой элементарной ячейки, функция  $\rho(\nu)$ , как правило, неизвестна. В этом случае формула (3) является основой для построения интерполяционных формул, позволяющих по экспериментальным значениям теплоемкости восстановить решеточную теплоемкость кристалла.

В настоящей работе используется интерполяционная схема, основанная на возможности замены интеграла из (3) линейной комбинацией функций Эйнштейна

$$C(T) = \sum_i C_i \frac{\left(\frac{\Theta_i}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\Theta_i}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta_i}{T}\right) - 1\right)^2}. \quad (4)$$

Число членов суммы (4) зависит от ширины температурного интервала, в котором производится интерполяция экспериментальных значений теплоемкости. Оно ограничено сверху утроенным числом атомов в элементарной ячейке кристалла.

Тем не менее, учитывая тот факт, что функция Эйнштейна заметно возрастает только в достаточно узком интервале температур, за пределами которого она мало отличается от постоянной, число характеристических температур  $\Theta_i$  можно сделать небольшим и вычислить их значения по имеющимся экспериментальным значениям теплоемкости. Следует отметить, что полученные таким образом значения характеристических температур, хотя и зависят от фоновонного спектра кристалла, в общем случае не соответствуют каким-либо особым точкам этого спектра.

Практически процедура построения фоновой теплоемкости реализуется следующим образом. Интервал температур, в котором известна экспериментальная зависимость теплоемкости, разбивается на несколько меньших интервалов, в каждом из которых экспериментальные значения теплоемкости интерполируются одной функцией Эйнштейна. Далее функция Эйнштейна, имеющая наименьшее значение характеристической температуры  $\Theta_i$ , заменяется наиболее близкой к ней функцией Дебая. При этом близость между функциями Эйнштейна и Дебая определяется из следующих соображений.

Функцию Эйнштейна, как функцию приведенной обратной температуры  $x = \Theta_i / T$ , можно определить по следующей формуле

$$E(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (1-k) B_k \frac{x^k}{k!}, \quad (5)$$

где  $B_k$  —  $k$ -ое число Бернулли.

Аналогичное разложение для функции Дебая имеет вид

$$D(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{3(1-k)}{k+3} B_k \frac{x^k}{k!}. \quad (6)$$

Сравнение рядов (5) и (6) показывает, что при не слишком низких температурах интерполяция посредством функций Эйнштейна и Дебая приводит к совпадающим кривым, если характеристические температуры Эйнштейна и Дебая находятся между собой в соотношении

$$\Theta_D = \Theta_E / 0,75.$$

Задача же интерполяции температурной зависимости теплоемкости одной функцией Эйнштейна всегда имеет решение, поскольку легко сводится к решению двух уравнений с двумя неизвестными.

### Третья глава

содержит экспериментальные данные, результаты их обработки, обсуждения и выводы. Вначале каждого из параграфов этой главы приводится постановка задачи и обзор основных экспериментальных результатов, мотивирующих эту постановку. Глава состоит из пяти параграфов.

#### § 3.1

посвящен сравнительной обработке экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости редкоземельных молибдатов тербия и гадолиния,  $Tb_2(MoO_4)_3$  (ТМО) и  $Gd_2(MoO_4)_3$  (ГМО).

Необходимость в выполнении подобного исследования была обусловлена имеющимися противоречиями в литературных данных, касающихся calorических свойств этих изоморфных несобственных сегнетоэлектриков.

Авторы работы [1], опираясь на феноменологическую теорию фазового перехода в молибдатах тербия и гадолиния, интерпретируют свою температурную зависимость теплоемкости кристалла ТМО, как классическую аномалию теории Ландау, соответствующую фазовому переходу близкому к трикритической точке. Авторы работы [2], напротив, видят в полученной ими температурной зависимости теплоемкости кристалла ГМО доказательства ограниченной применимости теории Ландау к описанию несобственного сегнетоэлектрического фазового перехода. Проведенная авторами этой работы обработка экспериментальных данных свидетельствует о логарифмической зависимости теплоемкости от температуры в окрестности точки фазового перехода.

В настоящей работе получены температурные зависимости теплоемкости кристаллов ТМО и ГМО с помощью адиабатической калориметрии в интервале температур 100–365 К и с помощью ас-калориметрии в области температур 85–560 К. Построена фоновая теплоемкость, определены критические индексы несоб-

ственного сегнетоэлектрического фазового перехода и произведен анализ избыточной теплоемкости в широком интервале температур внутри полярной фазы.

При этом получены следующие результаты, демонстрирующие сходство в поведении теплоемкости кристаллов ТМО и ГМО. В обоих случаях критические индексы оказались равными  $\alpha' = 0,50 \pm 0,02$  и  $\alpha = 1,35 \pm 0,15$ , внутри полярной фазы обнаружена дополнительная аномалия, которая может быть представлена в виде суперпозиции двух аномалий Шоттки.

Полученные результаты позволяют утверждать, что температурные зависимости теплоемкостей кристаллов ТМО и ГМО близки друг другу по форме. При температурах ниже 120 К они практически полностью совпадают. Различия при более высоких температурах объясняются, по-видимому, различиями в расстояниях, на которые термодинамический путь кристалла удален от трикритической точки. Так, судя по значениям  $T_c^+$ , несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход в ТМО «более первородный», чем в ГМО. Такой же вывод следует из более высокого максимума теплоемкости при  $T = T_0$  в ГМО, — чем ближе на фазовой диаграмме точка перехода к трикритической, тем выше максимум теплоемкости.

Форма низкотемпературной части аномалии теплоемкости вблизи несобственного сегнетоэлектрического фазового перехода у обоих кристаллов соответствует фазовому переходу близкому к трикритической точке, критический индекс  $\alpha' = 0,50$ . В обоих случаях наблюдается и аномалия теплоемкости выше  $T_c^+$ , с одним и тем же критическим индексом  $\alpha = 1,35$ , но с заметно различающимися значениями  $T_c^+$ .

Очевидно, что полученное значение критического индекса  $\alpha$  для симметричной фазы слишком велико для того, чтобы его можно было связать с критическими явлениями, обусловленными флуктуациями параметра порядка. С другой стороны, значение  $\alpha \approx 3/2$  было получено в ряде работ в предположении о вкладе в аномальные статические свойства локальных искажений кристаллической структуры, обусловленных различными типами дефектов.

Полученные результаты о форме малых аномалий теплоемкости, сходных с аномалиями Шоттки, в сегнетоэлектрической фазе редкоземельных молибдатов свидетельствуют о возможной перестройке структуры в этих кристаллах, происходящей по типу перестройки двухуровневой системы. Одних только калориметрических данных недостаточно, чтобы сделать определенный вывод о деталях этой перестройки. Однако вероятными нам представляются две возможности.

Они обе основаны на том факте, что аномалия Шоттки представляет собой температурную зависимость теплоемкости системы, одна из подсистем которой при некоторой температуре совершает переход с одного энергетического уровня на другой.

Малая аномалия теплоемкости может быть связана с перестройкой дефектной структуры кристалла, проявляющейся в макроскопических свойствах за счет связи с его доменной структурой, приводящей к температурной зависимости энергии доменных стенок.

Перестройка доменной структуры кристалла возможна и при других обстоятельствах. Известно, что такая перестройка всегда имеет место, когда на фазовой диаграмме кристалла существует линия изоморфных фазовых переходов. Термодинамическому пути кристалла при этом совершенно не обязательно пересекать эту линию, достаточно лишь приблизиться к конечной критической точке.

В работе [3] было отмечено, что симметрия редкоземельных молибдатов допускает существования на их фазовой диаграмме линии изоморфных фазовых переходов. Если допустить, что термодинамический путь кристаллов ТМО и ГМО проходит вблизи от этой линии, то наблюдаемые аномалии теплоемкости можно интерпретировать как «закритическое» поведение.

### § 3.2

посвящен сопоставлению точных данных по температурной зависимости теплоемкости кристалла ТГС, полученных методом вакуумного адиабатического калориметра, с имеющимися данными о существовании логарифмической сингулярности теплоемкости при  $T = T_c$ , полученных методом ас-калориметрии в работе [4].

Нами были проведены измерения теплоемкости в интервале температур 80–350 К на автоматизированной эталонированной калориметрической установке, описанной в § 2.1, позволяющей получать близкую к предельной точность измерений (0,3%). Интервалы нагрева составляли  $0,1 \pm 0,3$  К, масса образца — 1,102 г.

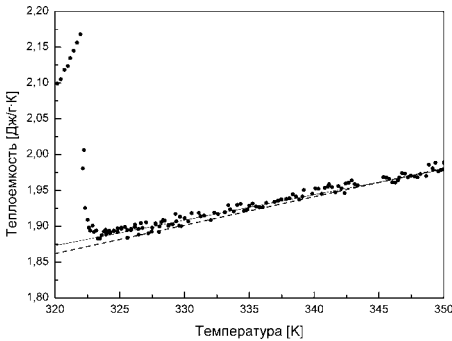


Рис. 1: Температурная зависимость теплоемкости кристалла ТГС выше температуры Кюри. Сплошная линия — рассчитанная кривая фоновой теплоемкости. Пунктирная линия — фоновая теплоемкость из работы [4].

Как видно из Рис. 1, использовавшийся нами способ выделения решеточной теплоемкости в области аномального хода показывает, что линейная аппроксимация (использованная в [4]) не является удовлетворительной. При этом учет нелинейности зависимости фоновой теплоемкости в соответствии с использованной интерполяционной формулой приводит к уменьшению весьма малой избыточной теплоемкости при  $T > T_c$ , делая ее не обнаружимой в эксперименте.

С другой стороны, можно предположить также, что возможная температурная зависимость флуктуационного вклада в теплоемкость типа  $C_p - C_{bg} = A \ln[(T - T_c)/T_c]$ , обнаруженная в [4], лежит в пределах наблюдавшегося в нашем эксперименте разброса экспериментальных точек. В этом случае величина коэффициента  $A$  должна быть не более  $7,0 \cdot 10^{-3}$  Дж/г·К для интервала температур от  $(T_c + 1)$  К до 350 К. Известно, что для флуктуационного вклада в теплоемкость одноосных сегнетоэлектриков справедливо соотношение

$$C_p - C_{bg} = \frac{k_B T^2 \alpha^2}{8\pi^2 \delta^{3/2}} \ln[(T - T_c) / T_c],$$

где  $\alpha = 2\pi / C_{c-w}$  — величина, обратная константе Кюри–Вейсса,  $\delta$  — корреляционный параметр. Используя нашу оценку для величины  $A$ , получаем  $\delta \leq 1,0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ . Это значение приводит к разумной оценке для радиуса корреляции вдали от точки фазового перехода:  $\xi_0 \sim (\delta / \alpha T_c)^{1/2} < 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

Мы приходим, таким образом, к выводу о том, что наблюдение логарифмической поправки в теплоемкости в собственных сегнетоэлектриках если и возможно, то при относительной точности измерений, значительно превышающей 0,1%, что недостижимо при статических адиабатических условиях эксперимента, который показывает соответствие температурной зависимости аномальной части теплоемкости выводам теории Ландау без учета корреляционных поправок.

### В § 3.3

обсуждается возможность достижения концевой критической точки линии изоморфных фазовых переходов в кристалле  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$  (МАРСВ) посредством имитации отрицательного давления путем замещения ионов  $\text{Cl}^-$  ионами  $\text{Br}^+$ .

Ранее в работе [5], на основе данных диэлектрических измерений было показано, что в области размытой аномалии теплоемкости наблюдается аномалия диэлектрической проницаемости кристалла МАРСВ, которая с ростом давления подавляется.

Основные результаты настоящей работы касаются определения эволюции формы низкотемпературной аномалии теплоемкости кристаллов МАРСВ в зависимости от концентрации ионов  $\text{Br}^+ x$  в твердых растворах  $\text{МАРСВ}_{(1-x)}\text{МАРВВ}_x$ , а также изменения соответствующей избыточной энтропии.

Таблица 1: Избыточные энтропия и теплота перехода, определенные из аномалий теплоемкости кристаллов  $\text{МАРСВ}_{(1-x)}\text{МАРВВ}_x$ .

$x$	$\Delta S_i$ , J/mol·K	$\Delta Q_i$ , J/mol	$\Delta S_f$ , J/mol·K	$\Delta Q_f$ , J/mol	$T_c$
0,00	12,1	1966	11,40	3123	306,91
0,07	8,3	1295	11,30	3192	306,81
0,46	3,6	589	14,45	4096	306,24
0,91	0	0	13,58	3853	305,55

В Таблице 1 представлены значения избыточных энтропий  $\Delta S$  и теплот  $\Delta Q$ . Индекс  $f$  относится к аномалиям, связанным с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, к нему же относится температура фазового перехода  $T_c$ . Индекс  $i$  относится к аномалиям внутри полярной фазы, связанным с возможным изоморфным фазовым переходом. Из Таблицы 1 видно, что с ростом концентрации ионов  $\text{Br}^+$  аномалии



теплоемкости, расположенные в полярной фазе твердых растворов  $\text{МАРСВ}_{(1-x)}\text{МАРВВ}_x$  монотонно приближаются к значениям фона; отсутствует тенденция изменения формы аномалии, которая могла бы свидетельствовать о приближении к критической точке.

С другой стороны, нельзя также исключать, что не адекватной является сама идея эквивалентности увеличения концентрации ионов  $\text{Вг}^+$  отрицательному давлению; возможно, что при некотором другом воздействии на кристалл  $\text{МАРСВ}$ , которое действительно будет эквивалентно уменьшению внешнего давления, удастся наблюдать конечную критическую точку линии изоморфных фазовых переходов.

### § 3.4

посвящен исследованию сегнетоэлектрического фазового перехода в  $\text{LaBSiO}_5$  с применением калориметрических методов, дающих возможность определить род фазового перехода, критические индексы и избыточную энтропию фазового перехода и продолжение исследований кристалла  $\text{LaBGeO}_5$ . Полученные в нашей лаборатории данные, приведенные в работе [6], свидетельствовали о необычном характере аномалий теплоемкости в этом кристалле.

Теплоемкость образца боросиликата лантана  $\text{LaBSiO}_5$ , полученного по керамической технологии с использованием в качестве реактивов простых оксидов и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , исследовались методом ас-калориметрии в интервале температур 100 – 520 К и методом адиабатической калориметрии в интервале температур 90 – 210 К. По этим данным относительные значения теплоемкости, полученные адиабатическим методом, переводились в абсолютные значения, необходимые для определения избыточной энтропии фазового перехода.

Для перевода данных о теплоемкости кристаллов  $\text{LaBGeO}_5 + \text{Nd}^{3+}$ , измеренной методом ас-калориметрии в интервале температур 80–850 К и номинально чистого кристалла  $\text{LaBGeO}_5$ , теплоемкость которого определялась тем же методом в интервале температур 5–850 К, использовались ранее полученные данные из работы [6]. Как и в этой работе, кристаллы выращивались методом Чохральского.

Обработка экспериментальных данных в первую очередь состояла в определении фоновой теплоемкости этих материалов, в соответствии с методом, изложенным в § 2.3.

Таблица 2: Параметры фоновой теплоемкости кристалла  $\text{LaBSiO}_5$ .

$\Theta_D$ К	$\Theta_{E_1}$ К	$\Theta_{E_2}$ К	$C_0$ Дж/моль·К	$C_1$ Дж/моль·К	$C_2$ Дж/моль·К	$C_3$ Дж/моль·К <sup>2</sup>
314,09	818,48	2394,5	79,08	96,93	112,97	0,05135

Из данных по температурной зависимости аномальной части теплоемкости мы получили следующие значения избыточной энергии и избыточной энтропии фазового перехода для керамики  $\text{LaBSiO}_5$ :  $\Delta Q = 401 \pm 12$  Дж/моль,  $S = 1,05 \pm 0,03$  Дж/моль·К, характерные для фазовых переходов типа порядок-беспорядок.

Фоновая теплоемкость кристалла  $\text{LaBGeO}_5$  определялась с учетом структурного сходства этого кристалла с кристаллом  $\text{LaBSiO}_5$ . Здесь, однако, возникли дополнительные трудности, связанные с более широким интервалом температур и особенностью колебательного спектра кристалла  $\text{LaBGeO}_5$ , измеренного в работе [7]. В этой работе показано, что при повышении температуры наблюдается аномальное поведение одной низкочастотной поперечной моды, характеризующееся существенным уменьшением частоты и уширением, что типично для мягких мод при переходах типа смещения. Однако частота этой моды не обращается в нуль вблизи  $T_c$ . Выше  $T_c$  упомянутая мода сливается с другими модами в области  $\approx 100 \text{ см}^{-1}$ . Существенное смягчение по данным работы [7] наблюдается при температурах выше 450 К.

Мы воспользовались данными работы [6], где для определения избыточной теплоемкости кристалла  $\text{LaBGeO}_5$  использовалась простая линейная зависимость фоновой теплоемкости.

В интервале температур от 5 К до 450 К была построена фоновая теплоемкость, которая «счита» с линейной зависимостью для температур выше  $T = 450 \text{ К}$ .

Анализ температурных зависимостей избыточной теплоемкости кристалла  $\text{LaBGeO}_5$  и кристаллов  $\text{Nd}_x\text{La}_{(1-x)}\text{BGeO}_5$ ,  $x = 0,03$  и  $x = 0,05$ , показал, что с ростом концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  температура фазового перехода возрастает. Ее рост примерно составляет  $dT_c / dx \approx 5 \text{ К}/\%$ . Для номинально чистого кристалла  $\text{LaBGeO}_5$   $\alpha = 1,0 \pm 0,1$  в температурном интервале  $1 < (T - T_c) < 10 \text{ К}$ . Для кристалла  $\text{Nd}_{0,03}\text{La}_{0,97}\text{BGeO}_5$   $\alpha = 0,5 \pm 0,05$  в температурном интервале  $1 < (T - T_c) < 25 \text{ К}$ . Для кристалла  $\text{Nd}_{0,05}\text{La}_{0,95}\text{BGeO}_5$   $\alpha = 0,5 \pm 0,05$  в температурном интервале  $1,5 < (T - T_c) < 10 \text{ К}$ .

Таким образом полученные данные свидетельствуют, что при некотором значении  $0 < x < 0,03$  происходит изменение критического индекса теплоемкости кристаллов  $\text{Nd}_x\text{La}_{(1-x)}\text{BGeO}_5$ . Здесь необходимо отметить, что для собственного сегнетоэлектрического фазового перехода, который происходит в кристалле  $\text{LaBGeO}_5$ , как следует из изложенного в § 1.3, значение критического индекса  $\alpha = 1,0$  соответствует дефектам типа «случайное поле», а значение критического индекса  $\alpha = 0,5$  соответствует дефектам типа «случайная температура». Факт близкой к линейной зависимости температуры фазового перехода от концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  также свидетельствует об их влиянии на кристалл  $\text{LaBGeO}_5$ , свойственным дефектам типа «случайная температура».

### В § 3.5

приведены, впервые полученные данные о теплоемкости кристаллов KDP с примесями органических красителей CSB и А.

Рис. 2 иллюстрирует основной полученный экспериментальный результат, показывающий существенное отличие поведения теплоемкости как призматического так и пирамидального секторов таких кристаллов от номинально чистых кристаллов KDP.

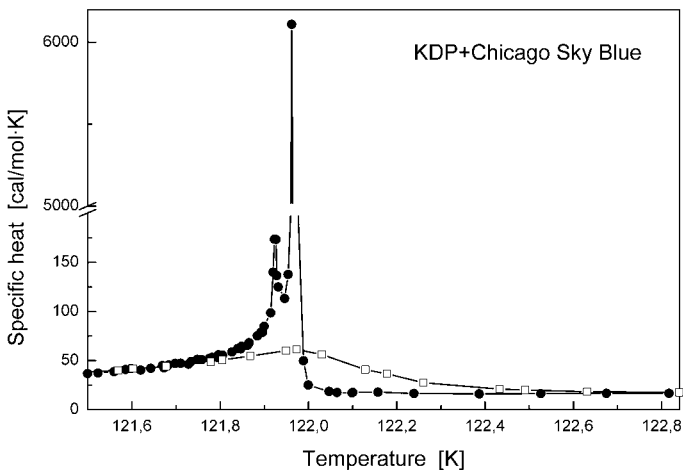


Рис. 2: Аномалии теплоемкости секторов кристалла KDP+CSB. ● — призма, □ — пирамида.

Проведенная обработка экспериментальных данных, при которой мы использовали термодинамический потенциал Ландау, с коэффициентами, определенными в работе [8], показала, что основной эффект влияния молекул красителей CSB и A на теплоемкость окрашенных пирамидальных секторов кристалла KDP заключается в «размытии» фазового перехода — таком, как если бы к кристаллу были приложены достаточного сильные смещающие поля ( $E = 1,71$  кВ/см для образца KDP+CSB и  $E = 0,47$  кВ/см для KDP+A). Поля такой величины мы называем сильным, поскольку известно, что критическое электрическое поле кристаллов KDP ограничено сверху величиной 300 В/см. Распределение этих полей в кристаллах таково, что они не приводят к повышению температуры фазового перехода.

Аномалии теплоемкости образцов из призматических (неокрашенных) секторов кристаллов, выращенных из растворов, содержащих красители, демонстрируют эффект расщепления аномалии теплоемкости. Причем по расположению основного и дополнительного максимума теплоемкости образец KDP+CSB схож с образцами, исследованными в работе [9], а образец KDP+A — имеет обратное расположение максимумов.

Нами была предпринята следующая обработка экспериментальных данных. Исходя из того, что величина электрического критического поля  $E_c$  кристаллов KDP лежит в пределах 100–300 В/см, а размытой аномалии на Рис. 2 соответствует смещающее поле величиной 1,71 кВ/см, то весьма вероятно, что большие значения теплоемкости в основном максимуме расщепленной аномалии соответствуют значениям смещающего поля практически равному  $E_c$ . Такое предположение позволяет воспользоваться теорией, изложенной в работе [10].

Воспользовавшись термодинамическим потенциалом Ландау вида

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_0)P^2 - \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \frac{1}{8}\zeta P^8 - EP$$

с коэффициентами  $\alpha = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ ,  $\beta = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{esu}$  и  $\gamma = 3,0 \cdot 10^{-19} \text{esu}$ , определенными в [8], и рассматривая  $\zeta$ , как подгоночный параметр, варьируемый в пределах  $1 \div 3 \cdot 10^{-27} \text{esu}$ , мы определили температурные зависимости спонтанной поляризации для стабильных (с поляризацией, направленной по электрическому полю) и метастабильных (с поляризацией, направленной против электрического поля) доменов, решив уравнение состояния

$$\alpha(T - T_0)P - \beta P^3 + \gamma P^5 + \zeta P^7 - E = 0,$$

методом Лаггерра [11].

Полученная при решении этого уравнения состояния фазовая диаграмма кристалла KDP, в координатах  $P$ - $T$ , аналогичная фазовой диаграмме из работы [10], представлена на Рис. 3.

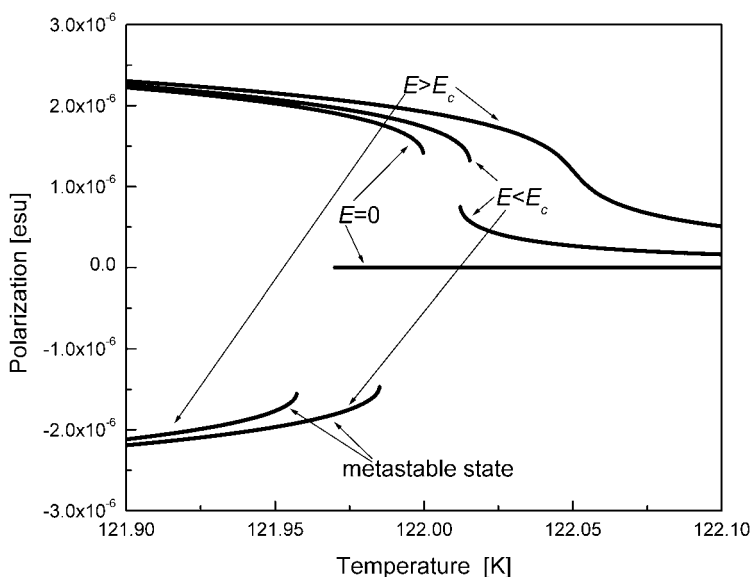


Рис. 3: Температурные зависимости спонтанной поляризации кристалла KDP для различных значений электрического поля при наличии метастабильных состояний.

На Рис. 4 показаны температурные зависимости теплоемкости, рассчитанные из температурных зависимостей поляризации, представленных на Рис. 3. На Рис. 4 видно, что каждому значению смещающего поля  $E > 0$  соответствует две тем-

пературные зависимости теплоемкости, отвечающие стабильному и метастабильному состоянию кристалла, введенному в работе [10].

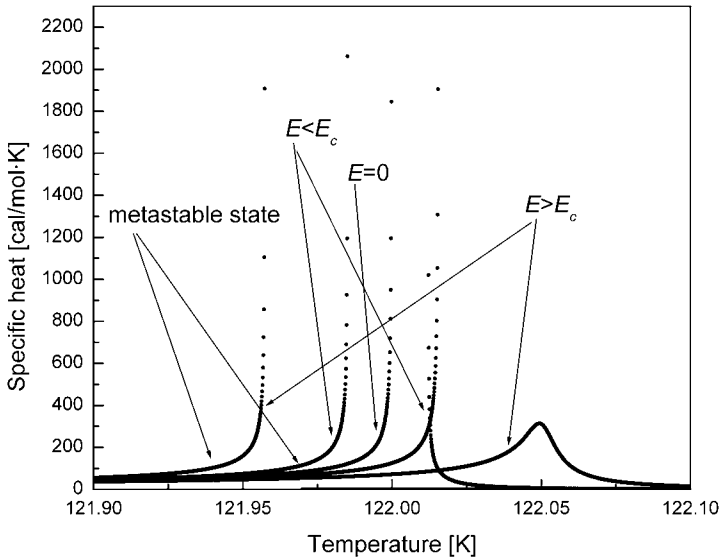


Рис. 4: Теплоемкость кристалла KDP, рассчитанная по температурным зависимостям поляризации, представленным на рис. 3.

Отсюда можно сделать вывод, что если кристалл, обладающий фазовой диаграммой, изображенной на Рис. 3, содержит дефекты, и под их влиянием оказывается в относительно устойчивом униполярном состоянии, характеризуемом неоднородным поляризационным профилем, теплоемкость такого кристалла будет определяться также значением относительного объема части кристалла, находящейся в метастабильном состоянии.

Обозначив этот относительный объем буквой  $s$ , для теплоемкости такого кристалла будем иметь:

$$C = C_{bg} + (1 - s) \cdot C(P_+) + s \cdot C(P_-),$$

где  $P_+(T)$  и  $P_-(T)$  — значения поляризации кристалла в стабильном и метастабильном состояниях.

Величина  $T_0$  и значение смещающего поля  $E$  определялись непосредственно из экспериментальных значений теплоемкости призматического сектора кристалла KDP+CSB, приведенных на Рис. 2. Далее было рассчитано значение  $s$ , которое, кроме указанных параметров, зависит также от величины теплоемкости в точке дополнительного максимума.

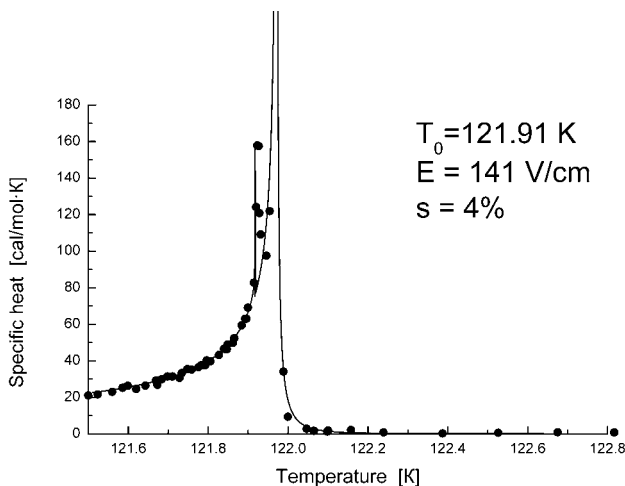


Рис. 5: Аномалия теплоемкости призматического сектора кристалла KDP. Тонкой линией показана расчетная кривая.

На Рис. 5 приведено сравнение экспериментальных и расчетных данных. Из этого рисунка видно, что проведенное формальное рассмотрение находится не только в качественном, но и в количественном соответствии с экспериментом во всей области фазового перехода, кроме узкой окрестности вблизи минимума, разделяющего основной и дополнительный максимумы теплоемкости.

Естественно, что принципиально важным является вопрос о природе метастабильных состояний, ответственных за расщепление аномалии теплоемкости, имея в виду отмеченное выше высокое качество образца, в котором наблюдалось это расщепление. При этом наиболее существенным является вопрос о происхождении внутреннего смещающего поля, ответственного за расщепление аномалии теплоемкости. На этот вопрос можно ответить, обратившись к работе [12], в которой проанализирована связь между поляризационным профилем сегнетоэлектрического кристалла и профилем распределения в нем дефектов.

Показано, что при наличии в кристалле блоков с различной концентрацией дефектов, скачок концентрационного профиля дефектов приводит к возникновению на границах блоков смещающего электрического поля, способного «удержать» доменную структуру в объеме части блоков в метастабильном состоянии. Для такого специфического дефекта авторами работы [12] предложено название: дефект типа «поле», которое должно вызывать определенные ассоциации с дефектами типа «случайное поле».

По-видимому, в нашем случае (кристалл KDP, выращенный из раствора с примесью органического красителя) разбиение кристалла на блоки естественным образом связано с неизбежными градиентами весьма малых концентраций примесей молекул красителя в кристалле.

## Основные результаты и выводы

1. Разработана методика, позволяющая определять температурную зависимость решеточной теплоемкости при минимальной информации о колебательном спектре кристалла.
2. Проведена обработка экспериментальных данных о температурных зависимостях теплоемкости кристаллов  $Tb_2(MoO_4)_3$  (ТМО) и  $Gd_2(MoO_4)_3$  (ГМО) в интервале температур 85–560 К, включающая построение фоновой теплоемкости, определение критических индексов несобственного сегнетоэлектрического фазового перехода и нахождение аналитической формы избыточной теплоемкости в широком температурном интервале низкосимметричной фазы.
3. Показано, что согласованные со структурными данными формы аномалий теплоемкости в кристаллах ГМО и ТМО определяются влиянием на фазовый переход дефектов роста типа «случайное поле».
4. Обнаружены дополнительные аномалии в полярной фазе кристаллов ГМО и ТМО. Показано, что эти аномалии имеют форму подобную аномалиям Шоттки и могут быть интерпретированы, как «закритические» проявления линии изоморфных фазовых переходов.
5. Показано, что логарифмическая поправка в теплоемкости в кристаллах ТГС по крайней мере меньше, чем разрешение адиабатического калориметрического эксперимента, который показывает соответствие температурной зависимости аномальной части теплоемкости теории Ландау без учета флуктуационного вклада.
6. Измерены температурные зависимости теплоемкости твердых растворов  $MARCB_{(1-x)}MARBV_x$ , при  $x = 0,07; 0,46$  и  $0,91$ . Обнаружено монотонное убывание избыточной энтропии дополнительной аномалии теплоемкости этих составов с ростом концентрации Вг.
7. Впервые определена энтропия фазового перехода в кристаллах боросиликата лантана. Обнаружен кроссовер критического индекса теплоемкости, в зависимости от концентрации примеси Nd при фазовом переходе в кристаллах боргерманата лантана.
8. Показано, что эффект расщепления аномалии теплоемкости в кристаллах KDP может быть объяснен на основе теории Ландау с учетом представления об индуцированных дефектами метастабильных состояниях вблизи фазового перехода.

## Публикации по теме диссертации

1. Б.А. Струков, А. Онодера, С.А. Тараскин, И.В. Шнайдштейн, Б.С. Редькин, Х. Хага, Теплоемкость кристалла  $\beta$ - $Tb_2(MoO_4)_3$  в области несобственного сегнетоэлектрического фазового перехода, ЖЭТФ, **108**, 1(7), 373–380 (1995)
2. B.A. Strukov, A. Onodera, S.A. Taraskin, I.V. Shnaidstein, B.S. Red'kin, H. Haga, Thermal properties of improper ferroelectric  $Tb_2(MoO_4)_3$ : critical phenomena and traces of isomorphic phase transition, Ferroelectrics, **185**, 1–4, 181–184 (1996)

3. Б.А. Струков, С.А. Тараскин, И.В. Шнайдштейн, С.В. Павлов, А. Онодера, Х. Хага, Б.С. Редькин, Фазовые переходы в кристаллах несобственного сегнетоэлектрика  $Tb_2(MoO_4)_3$  по данным калориметрических измерений, Кристаллография, **42**, 6, 1066–1068 (1997)
4. Б.А. Струков, Е.П. Рагула, С.В. Архангельская, И.В. Шнайдштейн, О логарифмической особенности теплоемкости вблизи фазовых переходов в одноосных сегнетоэлектриках, ФТТ, **40**, 1, 106–108 (1998)
5. I.V. Shnidshtein, B.A. Strukov, A. Onodera, Comparative Study of Heat Properties of Rare Earth Molybdates, Journal of the Korean Physical Society, **32**, Suppl, S238–S240 (1998)
6. Б.А. Струков, А. Онодера, Е.П. Рагула, С.Ю. Стефанович, И.В. Шнайдштейн, С.В. Архангельская, Сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах  $LaBSiO_5$  по данным тепловых и диэлектрических измерений, ФТТ, **40**, 7, 1310–1312 (1998)
7. B.A. Strukov, Y. Uesu, A. Onodera, S.N. Gorshkov, I.V. Shnidshtein, Effect of  $Nd^{3+}$  doping upon ferroelectric properties of  $LaBGeO_5$  crystals, Ferroelectrics, **218**, 1–4, 249–255 (1998)
8. Б.А. Струков, С.Н. Горшков, С.В. Павлов, И.В. Шнайдштейн, С.В. Архангельская, Изоморфные фазовые переходы и закритические явления в сегнетоэлектрических кристаллах, Неорганические материалы, **35**, 6, 689–693 (1999)
9. B.A. Strukov, S.N. Gorshkov, I.V. Shnidshtein, S.V. Arkhangel'skaya, R. Poprawski, J. Mroz, Anomalous change of surplus entropy in the overcritical region of MAPCB-MAPBB system, Ferroelectrics, **237**, 161–168 (2000)
10. И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков, С.В. Грабовский, Т.В. Павловская, Л. Карман, Влияние органического красителя на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле  $KH_2PO_4$  (KDP), ФТТ, **43**, 12, 2179–2182 (2001)
11. B.A. Strukov, I.V. Shnidshtein, T.V. Pavlovskaya, S.V. Grabovskii, Y. Uesu, M. Fukunaga, L. Carman, Phase transitions and dielectric relaxation in dyeing KDP, Ferroelectrics, **267**, 329–334 (2002)
12. Б.А. Струков, С.В. Грабовский, Т.В. Павловская, И.В. Шнайдштейн, Модификация свойств неорганических кристаллов введением примесей сложных органических молекул, Научные технологии, **4**, 1, 8–18 (2003)
13. И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков, Об аномалии теплоемкости в реальных кристаллах  $KH_2PO_4$ , ФТТ, **48**, 11, 2022–2025 (2006)
14. B.A. Strukov, A. Onodera, S.A. Taraskin, I.V. Shnidshtein, B.S. Red'kin, H. Haga, Thermal properties of improper ferroelectric  $Tb_2(MoO_4)_3$ : critical phenomena and traces of isomorphic phase transition, Abstract book of 8<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity (EMF–8), Nijmegen (Netherlands), 4–8 July, 1995, P04–45
15. Б.А. Струков, С.А. Тараскин, И.В. Шнайдштейн, С.В. Павлов, А. Онодера, Х. Хага, Б.С. Редькин, Критические явления в кристаллах несобственного сегнетоэлектрика  $Tb_2(MoO_4)_3$  по данным калориметрических измерений, Тезисы докладов XIV Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, Иваново, 18–23 сентября, 1995, стр. 18
16. И.В. Шнайдштейн, О природе малой аномалии теплоемкости в сегнетоэлектрической фазе молибдатов редкоземельных элементов, Сборник тезисов Международ-



- ной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-96”, секция “Физика”, стр. 150–151
17. B.A. Strukov, I.V. Shnidshtein, A. Onodera, Critical behavior and isomorphic phase transition in rare earth molybdates, Abstract book of 3<sup>rd</sup> US/CIS/Baltic Ferroelectrics seminar, Bozeman (USA), 1–7 June, 1997, p. 14
  18. Б.А. Струков, С.Н. Горшков, Б.В. Милль, А. Онодера, У. Уесу, И.В. Шнайдштейн, Влияние примеси Nd<sup>3+</sup> и Pr<sup>3+</sup> на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах LaBGeO<sub>5</sub>, Тезисы докладов международной научно-технической конференции по физике твердых диэлектриков “Диэлектрики-97”, Санкт-Петербург, 24–27 июня, 1997, стр. 177–178
  19. I.V. Shnidshtein, B.A. Strukov, A. Onodera, Comparative study of heat properties of rare earth molybdates, Abstract book of 9<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity (IMF-9), Seoul (Korea), 22–27 August, 1997, p. 101
  20. B.A. Strukov, Y. Uesu, A. Onodera, S.N. Gorshkov, I.V. Shnidshtein, Effect of Nd<sup>3+</sup> doping upon ferroelectric properties LaBGeO<sub>5</sub> crystals, Abstract book of 6<sup>th</sup> Japan-CIS/Baltic Symposium on Ferroelectricity (JCBSF-6), Noda (Japan), 22–25 March, 1998, p. 100
  21. B.A. Strukov, S.V. Pavlov, I.V. Shnidshtein, Isostructural phase transitions and overcritical phenomena in ferroelectric crystals, Final Programme & Book of Abstracts of First International Workshop: Nucleation and Non-Linear Problems in the First-Order Phase Transitions (NPT'98), St. Petersburg, 29 June – 3 July, 1998, p. 48
  22. I.V. Shnidshtein, B.A. Strukov, S.V. Arkhangel'skaya, Effect of doping upon the critical phenomena in KDP crystal, Abstracts of 9<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity (EMF-9), Praha (Czech Republic), 12–16 July, 1999, p. 387
  23. B.A. Strukov, S.N. Gorshkov, I.V. Shnidshtein, S.V. Arkhangel'skaya, R. Poprawski, J. Mroz, Anomalous change of surplus entropy in the overcritical region of MAPCB-MAРBB system, Abstracts of 9<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity (EMF-9), Praha (Czech Republic), 12–16 July, 1999, p. 388
  24. Б.А. Струков, И.В. Шнайдштейн, С.А. Тараскин, Т.В. Павловская, Влияние дефектов на критические явления в кристаллах KDP, Тезисы докладов XV Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, Азов, 14–18 сентября, 1999, стр. 12
  25. B.A. Strukov, I.V. Shnidshtein, T.V. Pavlovskaya, S.V. Grabovskii, L. Carman, Caloric and dielectric properties of dyeing KDP crystals, Abstract book of 3<sup>rd</sup> International Seminar on Ferroelastics Physics (ISFP-III), Voronezh, 11–14 September, 2000, p. 21
  26. Т.В. Павловская, Б.А. Струков, И.В. Шнайдштейн, Влияние примеси органических красителей на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP), Сборник тезисов седьмой всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-7), Санкт-Петербург, 5–10 апреля, 2001, стр. 225–227
  27. B.A. Strukov, I.V. Shnidshtein, T.V. Pavlovskaya, S.V. Grabovskii, Y. Uesu, M. Fukunaga, Phase transitions and dielectric relaxation in dyeing KDP, Abstracts of 10<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity (IMF-10), Madrid (Spain), 3–7 September, 2001, p. 30
  28. И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков, Эффект расщепления аномалии теплоемкости в кристаллах KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Тезисы докладов XVII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, Пенза, 26 июня–1 июля, 2005, стр. 88

29. В. Strukov, I. Shnidshtein, S. Grabovsky, Phase transitions in KDP crystals with the complex organic and inorganic impurities, Book of abstracts, VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, 4–7 September 2006, Lviv, Ukraine, p.40

Цитируемая литература

1. В.М. Егоров, Е.Х. Есяян, В.В. Леманов, Т.М. Полховская, Теплоемкость кристалла молибдата тербия в области фазового перехода, ФТТ, **23**, №8, 2482–2483, 1981
2. K.M. Cheung, F.G. Ullman, Specific heat of gadolinium molybdate at the ferroelectric transition, Phys. Rev. B, **10**, №11, 4760–4764, 1974
3. Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин, Особые точки на фазовых диаграммах сегнетоэластиков, Изв. АН СССР, сер. физ., **43**, №8, 1567–1585, 1979
4. К. Ема, High-resolution heat capacity measurement on ferroelectrics by ac calorimetry, Ferroelectrics, **168**, №1–2, 147–159, 1995
5. K. Gesi, M. Iwata, Y. Ishibashi, Nature of the low-temperature dielectric anomalies in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{X}_{11}$  (X: Cl, Br), J. Phys. Soc. Japan, **65**, №1, 14–15, 1996
6. A. Onodera, В.А. Strukov, А.А. Belov, S.A. Taraskin, H. Haga, H. Yamashita, Y. Uesu, J. Phys. Soc. Japan, **62**, №12, 4311, 1993
7. Р.В. Писарев, М. Серан, Комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрике  $\text{LaBGeO}_5$ , ФТТ, **37**, №12, 3669–3680, 1995
8. E. Sandvold, K. Fossheim, Specific heat in a mean-field-like solid: KDP above the critical electric field, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 1481–1489, 1986
9. Г. Помпе, Э. Хегенбарт, Измерение теплоемкости  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  динамическим методом, ФТТ, **12**, №2, 455–463, 1970
10. G. Dukek, G. Falk, A new type of second-order phase transition derived from Devonshire's theory of ferroelectrics, Z. Physik, **240**, 93–99, 1970
11. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, Numerical recipes in FORTRAN 77: The art of scientific computing, Cambridge University Press, 1992
12. А.М. Bratkovsky, А.Р. Levanyuk, Smearing of phase transition due to a surface effect or a bulk inhomogeneity in ferroelectric nanostructures, Phys. Rev. Lett., **94**, 107601, 2005