

УДК 548.0

PACS number(s): 65.70.+y, 77.84.Fa, 64.60.Fr

## ПРО ТЕМПЕРАТУРНУ ПОВЕДІНКУ АНІЗОТРОПІЇ ТЕРМІЧНОГО РОЗШИРЕННЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ

О. Кушнір<sup>1</sup>, В. Дзюбанський<sup>1</sup>, Р. Шопа<sup>2</sup>

<sup>1</sup>кафедра нелінійної оптики, Львівський  
національний університет імені Івана Франка  
вул. Тарнавського, 79017 Львів, Україна

e-mail: [o\\_s\\_kushnir@electronics.wups.lviv.ua](mailto:o_s_kushnir@electronics.wups.lviv.ua), [dzubanski@mail.ru](mailto:dzubanski@mail.ru)

<sup>2</sup>природничий коледж Львівського національного університету імені Івана Франка  
вул. Тарнавського, 79017 Львів, Україна

e-mail: [kosmozoo@ukr.net](mailto:kosmozoo@ukr.net)

На підставі даних експериментів для термічного розширення низькосиметричних кристалів родин ТГС і DMAAIS проаналізовано температурну поведінку параметрів, що описують анізотропію, поблизу точок фазових переходів (ФП) у сегнетоелектричний стан. З'ясовано, що ступінь анізотропії може мати стрибок або екстремум у точці ФП.

*Ключові слова:* термічне розширення, анізотропія, тригліцинсульфат, фазові переходи, сегнетоелектрики.

Незважаючи на численні результати досліджень температурних залежностей різних фізичних параметрів кристалів фероїків в околі структурних фазових переходів (ФП), за нашою інформацією, в літературі за предметом загалом немає надійної інформації щодо температурної поведінки анізотропії цих кристалів. До сьогодні не з'ясовані достатньо загальні закономірності такої поведінки, окрім добре зрозумілої тенденції до зменшення анізотропії з підвищенням температури, що корелює із тенденцією до підвищення симетрії кристалічних структур за цих умов і поступовим переходом до ізотропного стану за досить високих температур. Чи не єдиним винятком є праці [1–4], у яких вивчали характер температурних залежностей анізотропії оптичних сприйнятностей і термічного розширення. Там же було висловлено припущення про те, що підчас ФП анізотропія кристала зменшується, що пов'язано з певним структурним розупорядкуванням. Проте висновок було зроблено на підставі обмеженої кількості експериментальних даних, що робить актуальним подальші дослідження у цьому напрямі.

Предмет цієї роботи стосується типу температурних залежностей кількісних параметрів анізотропії низькосиметричних кристалів фероїків та їхньої поведінки поблизу точок власних ФП у сегнетоелектричні фази.

Як об'єкти вивчення ми обрали кристали моноклінної сингонії, що виявляють власні сегнетоелектричні ФП зі зміною точкової симетрії  $2/m \xrightarrow{T_c} 2$  або  $2/m \xrightarrow{T_c} m$  у точці ФП  $T_c$ . Ми використовували експериментальні дані для термічного розширення, раніше здобуті нами [6] або взяті з наукових джерел.

Зокрема, це були результати для головних кристалофізичних напрямів у кристалах тригліцинсульфату (ТГС) ( $T_C \approx 323$  К) [5], дейтерованого тригліцинсульфату (ДТГС) зі ступенями дейтерування  $x = 0,7$  ( $T_C \approx 329$  К) [6] і  $x = 0,9$  ( $T_C \approx 332$  К) [7], а також кристалів  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (DMAAIS,  $T_C \approx 147$  К) [8] і  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (DMAGaS,  $T_C \approx 136$  К) [1].

Кількісні параметри  $A$ , що описують анізотропію певної фізичної характеристики  $f$  (у нашому випадку – відносного лінійного термічного розширення  $\Delta L/L$  або коефіцієнта розширення  $\alpha$ ) було запропоновано в [1, 3]. Це величини

$$A_{f1} = \sum_{i \neq j} \frac{|f_i - f_j|}{|f_i| + |f_j|}, \quad (1)$$

$$A_{f2} = \frac{|f_x - f_y| + |f_x - f_z| + |f_y - f_z|}{|f_x + f_y + f_z|}, \quad (2)$$

де індекси в  $f_i$  ( $i = x, y, z$ ) стосуються головних (кристалофізичних) напрямків. Якщо знаки деяких із  $f_i$  протилежні, замість (2) краще користуватися параметром

$$A_{f2} = \frac{|f_x - f_y| + |f_x - f_z| + |f_y - f_z|}{|f_x| + |f_y| + |f_z|}. \quad (3)$$

Для розрахунку параметрів  $A_{f1}$  і  $A_{f2}$  ми виконували інтерполяцію температурних залежностей  $f_i(T)$  за допомогою стандартних комп'ютерних програм.

Температурні залежності відносного термічного розширення  $(\Delta L/L)_i$  (або коефіцієнтів розширення  $\alpha_i$ ) для згаданих вище кристалів, а також розраховані нами результати для ступенів анізотропії  $A_{L1}$  і  $A_{L2}$  (або  $A_{\alpha 1}$  і  $A_{\alpha 2}$ ) показано на рис. 1–7. Залежності параметрів  $A(T)$  дають змогу проаналізувати основні закономірності температурної поведінки анізотропії дилатації в кристалах ТГС, ДТГС, DMAAIS і DMAGaS, зокрема підчас ФІП. Нижче ми зупинимося лише на найголовніших моментах.

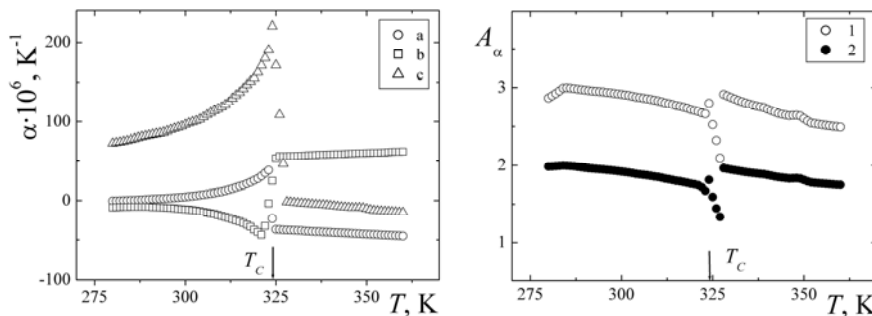


Рис. 1. Температурні залежності коефіцієнта термічного розширення  $\alpha$  кристалів ТГС для головних осей  $a$ ,  $b$  і  $c$  [5] і ступеня анізотропії  $A_\alpha$ , розрахованого за формулою (1) (крива 1) і формулою (3) (крива 2)

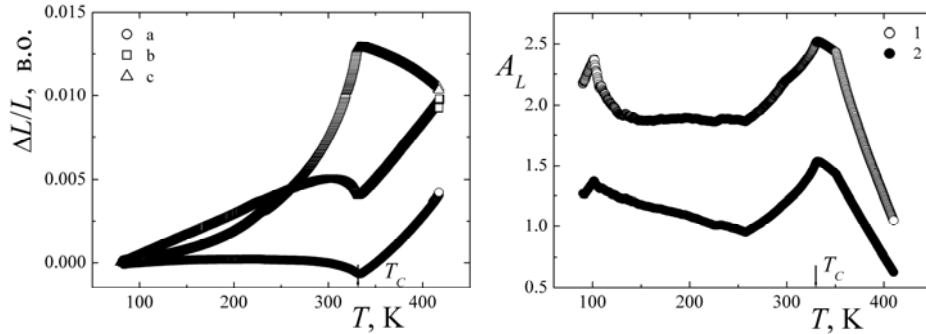


Рис. 2. Температурні залежності відносного термічного розширення  $\Delta L/L$  кристалів ДТГС ( $x = 0,7$ ) для головних осей  $a$ ,  $b$  і  $c$  [6] і ступеня анізотропії  $A_L$

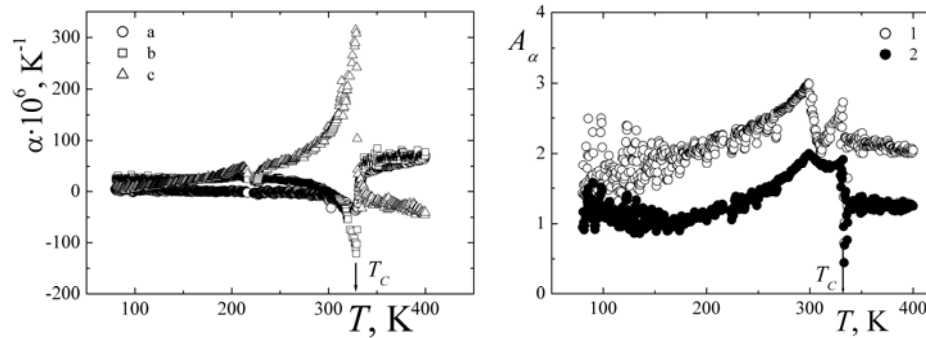


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнта термічного розширення  $\alpha$  кристалів ДТГС ( $x = 0,7$ ) для головних осей  $a$ ,  $b$  і  $c$  [6] і ступеня анізотропії  $A_\alpha$

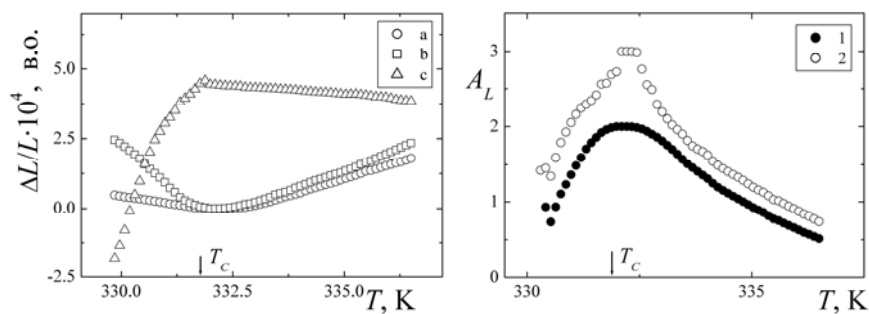


Рис. 4. Температурні залежності відносного термічного розширення  $\Delta L/L$  кристалів ДТГС ( $x = 0,9$ ) для головних осей  $a$ ,  $b$  і  $c$  в околі точки Кюрі [7] і ступеня анізотропії  $A_L$

Параметри анізотропії, введені за формулами (1) або (3), дають схожі результати, якщо не враховувати особливості  $A_{a1}$  для ДТГС ( $x = 0,7$ ) нижче точки ФП. Зазначмо, що розкид точок або „аномальна поведінка”, яку спостерігаємо для окремих кристалів і параметрів анізотропії за найнижчих (ДТГС,  $x = 0,7$  – рис. 2 і 3) або найвищих (DMAGaS, рис. 7) температур насправді є артефактами, пов’язан-

ними з наближенням (деяких або всіх)  $f_i$  до нуля (див. формули (1)–(3)). Загалом же всі параметри анізотропії плавно змінюються в сегнетоелектричній та параелектричній фазах далеко від точок Кюрі. Ступінь анізотропії майже незмінний або зменшується із зростанням температури, що узгоджується із тенденцією до поступового переходу кристала в ізотропний стан.

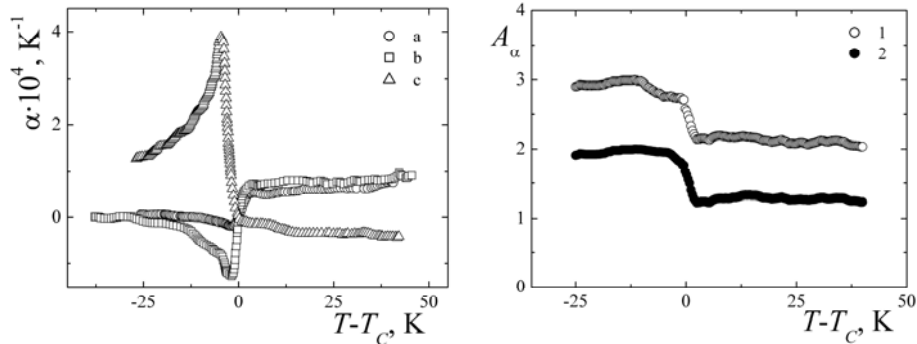


Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнта термічного розширення  $\alpha$  кристалів ДТГС ( $x = 0,9$ ) для головних осей  $a$ ,  $b$  і  $c$  [7] і ступеня анізотропії  $A_\alpha$

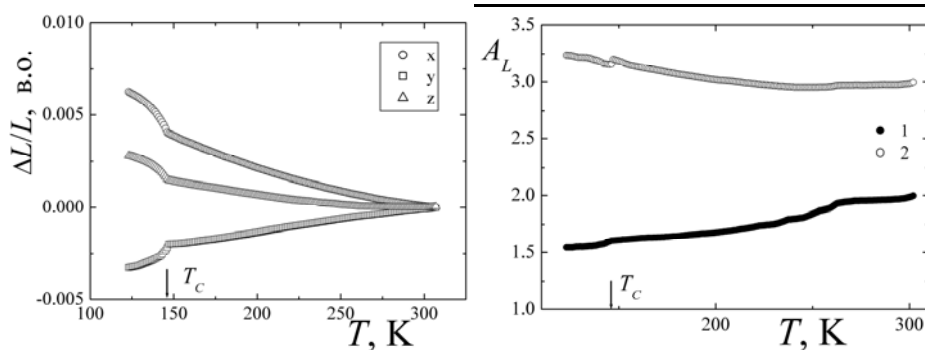


Рис. 6. Температурні залежності відносного термічного розширення  $\Delta L/L$  кристалів DMAAIS для головних осей  $x$ ,  $y$  і  $z$  [8] і ступеня анізотропії  $A_L$

Для ступеня анізотропії  $A_L$ , розрахованого за обома методами для кристалів ДТГС, у точці  $T_C$  маємо пологі максимуми (див. рис. 2 і 4), а для кристалів DMAAIS і DMAGaS спостерігаємо скінченні стрибки (рис. 6 і 7). Тому постають сумніви, чи можна вважати достатньо загальною властивість, знайдену для кристалів ТГС [4], згідно з якою ступінь анізотропії  $A_L$  при ФП повинен сягати мінімуму. Мабуть, точніше було б говорити про екстремуми або розриви залежностей  $A_L(T)$  у точці Кюрі.

Особливість залежності  $A_\alpha$  для кристалів ТГС і ДТГС ( $x = 0,7$ ) – це критична розбіжність поблизу точки Кюрі, яка для ДТГС виразніша у випадку розрахунків за методом [3]. Раніше для кристалів  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{HNO}_3$  (DGN) [3] і DMAGaS [1] було виявлено, що ступінь анізотропії  $A_\alpha$  сягає максимуму при підході до  $T_C$  з боку сегнетофази і мінімуму – при підході з боку парафази. Проте з наших

результатів робимо висновок, що ця закономірність не є універсальною для сегнетоелектриків типу лад-безлад. Якщо не зважати на дрібніші деталі температурної поведінки та врахувати зростання відносних похибок експерименту та розрахунків біля точок ФП, порівняно загальним типом поведінки ступеня анізотропії  $A_\alpha$ , треба швидше визнати стрибок у точці ФП.

Керуючись температурною поведінкою обох параметрів  $A_L$  і  $A_\alpha$ , навряд чи можна також стверджувати, що анізотропія в парафазі у безпосередній близькості до точки ФП обов'язково нижча, ніж для парафазі (порівн. рис. 3, 5, з одного боку, і рис. 6, 7, з іншого боку).

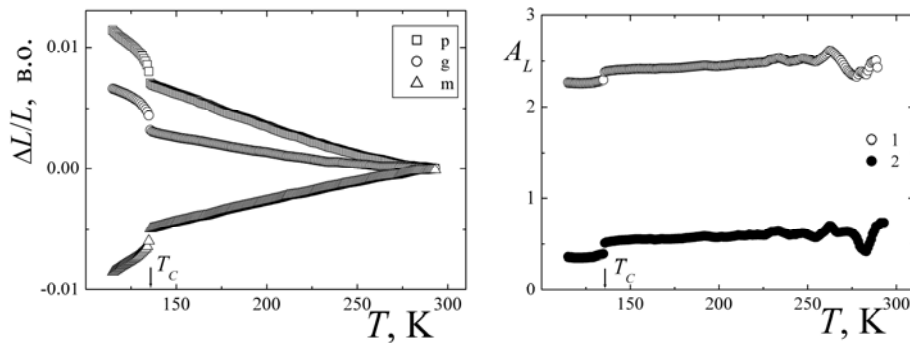


Рис. 7. Температурні залежності відносного термічного розширення  $\Delta L/L$  кристалів DMAGaS [1] для головних осей оптичної індикатриси  $p$ ,  $g$  і  $m$  і ступеня анізотропії  $A_L$

Зазначимо, що згідно з найпростішими загальними міркуваннями та термодинамічним підходом ступінь анізотропії повинен би стрибком змінюватися в точці Кюрі від одного (постійного) значення в сегнетофазі до іншого – у парафазі (див. також результати [3] для кристалів DGN). Проте на рис. 1 і 3 помітні певні відхилення від такої „класичної” поведінки, що можна вважати своєрідним виявом флуктуацій параметра порядку поблизу точки ФП.

Коротко підіб'ємо підсумки. На підставі одержаних у цій роботі результатів ми доходимо висновку про те, що ступінь анізотропії термічного розширення низькосиметричних моноклінних кристалів із власними сегнетоелектричними ФП виявляє розриви або екстремуми в околі температури Кюрі. Доречно також звернути увагу на той факт, що температурна поведінка ступеня анізотропії  $A_f(T)$  поблизу точки  $T_C$  іноді суттєво відрізняється від поведінки самого фізичного параметра  $f(T)$ . Отже, анізотропію можна вважати порівняно незалежним параметром, а вивчення її змін під впливом ФП представляє самостійний інтерес.

Для визначення більш конкретних кількісних закономірностей за предметом потрібні додаткові дослідження, зокрема для ширшого кола матеріалів і фізичних параметрів, що становитиме предмет нашої наступної роботи.

1. Podsiadla D., Czapla Z., Andriyevsky B., Myshchysyn O. Dilatometric and optical properties of  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystals in paraelectric and ferroelectric phases // *Phys. Status Solidi (B)*. 2001. Vol. 223. P. 729–736.
2. Andriyevsky B., Czapla Z., Kardash V., Dacko S., Dumka Yu. Dilatative and refractive properties of diglycine nitrate crystals in the range of phase transition // *Material Science and Engineering B*. 2002. Vol. 95. N 1. P. 14–18.
3. Andriyevsky B. V., Romanyuk M. O., Dumka Ya. A. Changes of anisotropy of dilatative and optical properties of DGN crystal at ferroelectric phase transition // *Semiconductor Phys., Quantum Electron. & Optoelectron.* 2003. Vol. 68. N 1. P. 68–72.
4. Andriyevsky B., Kardash V., Romanyuk M., Myshchysyn O. Temperature anomalies of anisotropy degree of crystal's characteristics at phase transitions // *Ferroelectrics*. 2002. Vol. 270. P. 327–332.
5. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков. Москва: Наука, 1968. 464 с.
6. Girnyk I. S., Kushnir O. S., Shopa R. Y. Linear thermal expansion of ferroelectric deuterated triglycine sulphate // *Ferroelectrics*. 2005. Vol. 317. P. 75–78.
7. Koralewski M., Jiminez B., de Frutos J., Noheda B., Gonzalo J. A. Thermal expansion of deuterated TGS crystals // *Ferroelectrics*. 1994. Vol. 157. P. 263–268.
8. Podsiadla D., Czapla Z., Andriyevsky B., Myshchysyn O. Optical and dilatometric properties of  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystals in paraelectric and ferroelectric phases // *Acta Phys. Pol. A*. 1999. Vol. 96. P. 409–416.

#### ABOUT TEMPERATURE BEHAVIOUR OF ANISOTROPY OF THERMAL EXPANSION OF FERROELECTRICS

O. Kushnir<sup>1</sup>, V. Dzyubanski<sup>1</sup>, R. Shopa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Nonlinear Optics Chair, Ivan Franko Lviv National University  
107 Tarnavsky Str., 79017 Lviv, Ukraine*

*e-mail: [o\\_s\\_kushnir@electronics.wups.lviv.ua](mailto:o_s_kushnir@electronics.wups.lviv.ua), [dzubanski@mail.ru](mailto:dzubanski@mail.ru)*

<sup>2</sup> *Natural Science College at Ivan Franko Lviv National University,  
107 Tarnavsky Str., 79017 Lviv, Ukraine*

*e-mail: [kosmozoo@ukr.net](mailto:kosmozoo@ukr.net)*

On the basis of experimental data for the thermal expansion of low-symmetry TGS- and DMAAIS-family crystals we analyze the temperature behaviour of parameters describing anisotropy near the points of phase transitions (PTs) into ferroelectric state. We reveal that the degree of anisotropy has a jump or extremum at the PT point.

*Key words:* thermal expansion, anisotropy, triglycine sulfate, phase transitions, ferroelectrics.

Стаття надійшла до редколегії 28.05.2008

Прийнята до друку 08.07.2008