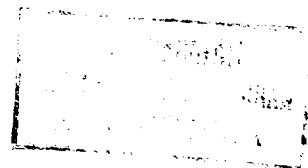




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



1

- (21) 4671518/25
(22) 30.01.89
(46) 23.09.91. Бюл. № 35
(71) Минский радиотехнический институт
(72) В.П.Бурцева, В.М.Варикаш и В.С.Меркулов
(53) 535.8 (088.8)
(56) Sawada A. et al. - J.Phys. Soc. Jap. 1975, v. 38, № 5, p. 1408-1414.

Иванов И.Р., Анисимова В.Н., Шувалов Л.А. Двупреломление и сегнетоэлектрические свойства смешанных кристаллов $[Rb_{0.4}(NH_4)_{0.6}SO_4]$. Физика твердого тела, т. 25, вып. 2, с. 525-534.

- (54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИКРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ
(57) Изобретение относится к исследованию сегнетоэлектрических материалов с помощью оптического метода и может быть использовано для определения трикритиче-

2

ской точки при атмосферном давлении в результате частичного замещения собственных ионов кристаллами ионами примеси, что открывает возможность создавать сегнетоэлектрические вещества с заранее заданными свойствами. Цель изобретения - упрощение и повышение точности определения трикритической точки. Указанная цель достигается тем, что для определения трикритической точки достаточным и необходимым являются температурные исследования двулучепреломления для различных концентраций вдоль трех кристаллографических направлений, а при расчете параметра, характеризующего степень удаленности от трикритической точки, исходят из непропорциональности между спонтанным двулучепреломлением и квадратом спонтанной поляризации на основании двухподрешеточной модели Дворжака-Ишибаши. 5 ил., 1 табл.

Изобретение относится к исследованию сегнетоэлектрических материалов с помощью оптических методов.

Целью изобретения является упрощение и повышение точности определения трикритической точки.

Физическая сущность способа заключается в следующем. Термодинамический потенциал согласно двухподрешеточной модели записывается в виде

$$\Phi = \frac{\alpha_1}{2} P_1^2 + \frac{\beta_1}{4} P_1^4 + \frac{\delta_1}{6} P_1^6 + \frac{\alpha_2}{2} P_2^2 + \gamma_1 P_1 P_2 + \gamma_2 P_1^3 P_2. \quad (1)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \gamma_1, \gamma_2, \delta_1$ - коэффициенты термодинамического потенциала;

P_1, P_2 - поляризация соответственно первой и второй подрешеток.

Так как решетки неэквивалентны $\alpha_1 \neq \alpha_2$, при этом за фазовый переход ответственна только первая подрешетка, $\alpha_1 = a_1(T - T_0)$, где T - температура Кюри-Вейсса, α_2 не зависит от температуры в параэлектрической фазе. Для фазового перехода второго рода $\beta \geq 0, \delta = 0, \alpha_1 = a_1(T - T_0)$.

Минимизируя (1) по P_2 , получают связь P_1 и P_2

$$P_2 = \gamma^I P_1 + \gamma^{II} P_1^3, \quad (2)$$

где $\gamma^I = -\gamma_1/\gamma_2$;

$$\gamma^{II} = -\gamma_2/\gamma_1.$$

Подставляя (2) в (1) и минимизируя полученное выражение по P_1 , получают выражение для P_1

$$P_1 = \frac{\beta}{2\delta} \left[\left(\sqrt{1 - \frac{4\delta\alpha}{\beta^2}} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

Тогда для суммарной поляризации P , равной $P_1 + P_2$, имеют

$$P = (1 + \gamma^I) P_1 + \gamma^{II} P_1^3; \quad (4)$$

$$P^2 = \tilde{\gamma}^I P_1^2 + \tilde{\gamma}^2 P_1^4 + \tilde{\gamma}^3 P_1^6; \quad (5)$$

где $\gamma^I = (1 + \gamma^I)^2$;

$$\gamma^2 = 2(1 + \gamma^I) \gamma^{II};$$

$$\gamma^3 = (\gamma^{II})^2.$$

Спонтанное двулучепреломление механически свободного кристалла в первом приближении ограничивают квадратичной зависимостью от поляризаций подрешеток

$$\Delta n_s = R_1 P_1^2 + R_2 P_2^2 + R_3 P_1 P_2 + \dots \quad (6)$$

где в коэффициентах R_1, R_2, R_3 учтены добавки, связанные с упругооптическим эффектом (для простоты обозначений опущен индекс, характеризующий срез кристалла). Третье слагаемое, связывающее две подрешетки в известном, опускают, что недостаточно корректно и является одной из причин низкой точности определения трикритической точки.

Однако при подстановке (2) в (6) появляются члены четвертой и шестой степеней по P_1 . Это указывает на то, что для двухподрешеточных сегнетоэлектриков нельзя ограничиваться только второй степенью P в разложении (6). Ввиду наличия двух подрешеток членами, пропорциональными четвертой степени поляризации, являются P^4, P^2, P^2, P^3, P^3 .

В результате получают выражение для $\Delta n_s(T)$ с точностью до четвертой степени P_1

$$\Delta n_s(P) = \tilde{R} P^2 + \tilde{R} P^4, \quad (7)$$

где \tilde{R} и \tilde{R} — новые константы.

Из сравнения (5) и (7) видно, что в двухподрешеточной модели в общем случае не может быть пропорциональности между $\Delta n_s(T)$ и $P^2(T)$.

С целью обработки полученных результатов на ЭВМ с функцией (7) проводят ряд преобразований, в результате которых спонтанное двулучепреломление записывается в виде

$$D = a^I f^I + c^I (f^I)^2,$$

$$\text{где } P^2 = f^I = -b^I + \sqrt{\left(t + \frac{5b^I + 3I \cdot b^I \cdot I}{8} \cdot b^I \right)}$$

$$a^I = \tilde{R} \sqrt{\frac{a_1}{\delta}};$$

$$b^I = \frac{\beta}{2\sqrt{\delta a_1}};$$

$$c^I = R \frac{a^I}{\delta};$$

$$t = (T_c - T);$$

T_c — температура фазового перехода.

Для определения знака и величины параметра b^I , связанного с коэффициентом термодинамического потенциала β используют критерий наименьших квадратов и ми-

10 нимизацию функции φ вида $\varphi = \sum_{i=1}^n (D_{эi} -$

$D_{тi})^2 \rightarrow 0$, где $D_{эi} = \Delta n_s(T)$; $D_{тi}$ — экспериментальные и теоретические значения спонтанного двулучепреломления соответственно

15 методом прямого поиска Хуку и Дживсу. Параметр b^I , при котором минимизация функции φ окончена, и есть искомая величина, имея рассчитанные значения параметра и концентрации примесей для трех кристаллографических направлений строят графики зависимости b^I от X . Точки пересечения графика b^I с осью X определяют трикритический переход. В качестве X выбирают среднее из трех X .

25 Использование дополнительных измерений температурных зависимостей двулучепреломления в двух других кристаллографических направлениях и расчет параметра b^I , характеризующего степень удаленности от трикритической точки на основании двухподрешеточной модели Дворжака-Ишибаши, исходя из непропорциональности между спонтанным двулучепреломлением и квадратом спонтанной поляризации, позволяет повысить точность определения трикритической точки.

На фиг. 1 представлены температурные зависимости изменения двулучепреломления кристалла $[(NH_4)_{0,94} K_{0,06}]_2 SO_4$ в а (1), б (2) и с (3) срезах относительно их значений при комнатной температуре.

На фиг. 2 представлены температурные зависимости спонтанного двулучепреломления кристалла $[(NH_4)_{0,94} K_{0,06}]_2 SO_4$ в а(1), б(2) и с(3) срезах, на фиг. 3 — температурная зависимость спонтанной поляризации кристалла $[(NH_4)_{0,94} K_{0,06}]_2 SO_4$ вдоль направления, измеренная с помощью

50 пирозлектрического заряда. На фиг. 4 представлены экспериментальные Δn_s и рассчитанные теоретически D_t зависимости спонтанного двулучепреломления от разности температур $(T_c - T)$ кристалла $[(NH_4)_{0,94} K_{0,06}]_2 SO_4$ в а (1), б (2) и с (3) срезах (точки, рассчитанные теоретически, обозначены символом).

На фиг. 5 представлены зависимости параметра b^I от концентрации ионов калия

в кристаллах $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x]_2\text{SO}_4$ вдоль $a(2)$, $b(1)$ и $c(3)$ кристаллографических осей.

При изменении двулучепреломления кристаллов $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x]_2\text{SO}_4$ используют известную формулу $\Delta n = \Gamma/d$, где Γ – разность хода двух волн; d – толщина кристалла, которая измеряется микрометром. Измерение разности хода проводят компенсатором Сенармона. Источником излучения с длиной волны 0,63 мкм служил He-Ne-лазер. Образцы представляют собой плоскопараллельные пластины, перпендикулярные кристаллографическим осям a , b , c , или призмы, ребра которых также перпендикулярны осям a , b , c .

Предварительную ориентировку образцов определяют естественными гранями. Точная ориентировка производится на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,0 в СИ $K\alpha$ излучении. Образцы изготавливают с содержанием ионов K^+ 0,021–0,33.

На фиг. 1 приведены температурные зависимости двулучепреломления Δn_a , Δn_b , Δn_c относительно их значений при комнатной температуре для кристалла $[(\text{NH}_4)_{0,94}\text{K}_{0,06}]_2\text{SO}_4$.

Экстраполяция температурных зависимостей Δn_a , Δn_b , Δn_c в область температур ниже T_c так, как показано на фиг. 1 штриховой линией, позволяет выделить спонтанный вклад в двулучепреломление, связанный с сегнетоэлектрическим упорядочением. На фиг. 2 приведены температурные зависимости спонтанного двулучепреломления $\Delta n_s(T)$ для этого же кристалла, главной особенностью которых является их непропорциональность температурным зависимостям квадрата спонтанной поляризации $P^2(T)$, что доказывает необходимость учета в разложении $\Delta n_s(P)$ по поляризациям (подрешеток и полной) членов степени выше второй.

Аналогично получены температурные зависимости спонтанного двулучепреломления $\Delta n_s(T)$ для кристаллов типа $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x]_2\text{SO}_4$ с $x = 0; 0,021; 0,06; 0,1$ вдоль трех кристаллографических направлений a , b , c .

С помощью ЭВМ методом наименьших квадратов с использованием минимизации функций прямым поиском по Хуку и Дживсу найдены параметры b^1 для указанных кристаллов.

Полученные результаты сведены в таблицу.

При этом отличное совпадение теоретических кривых $\Delta n(T)$ с экспериментальными $\Delta n_s(T)$ для всех концентраций K . На фиг. 4 представлены экспериментальные и рассчитанные теоретически кривые $\Delta n(T)$ зави-

симости спонтанного двулучепреломления от разности температур $(T_0 - T_c)$ кристалла $[(\text{NH}_4)_{0,94}\text{K}_{0,06}]_2\text{SO}_4$ для трех срезов a , b , c . Для других концентраций калия аналогичные графики опущены.

На основании данных таблицы строят графики зависимости b^1 от концентрации ионов K^+ для a , b , c срезов (фиг. 5). Определяют для каждой кривой X , при которой $b^1 = 0$, а в качестве искомой выбирают среднее из трех значений X . Концентрация ионов K^+ , соответствующая трикритическому переходу в кристалле $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x]_2\text{SO}_4$, составляет $X = 0,0118 \pm 0,003$.

Технико-экономические преимущества предлагаемого способа заключаются в том, что способ определения трикритической точки по экспериментальным результатам двулучепреломления позволяет исключить громоздкий и трудоемкий эксперимент, т.е. упрощает его.

Использование дополнительных измерений температурных зависимостей двулучепреломления в двух других кристаллографических направлениях и в расчет параметра K , характеризующего степень удаленности от трикритической точки, исходя из непропорциональности между спонтанным двулучепреломлением и квадратом спонтанной поляризации на основе двухподрешеточной модели Дворжака-Ишибаши, позволяет повысить точность определения трикритической точки.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ определения трикритической точки, основанный на определении концентрации примеси в испытуемом образце сегнетоэлектрического материала, заключающийся в том, что для различных концентраций примеси измеряют температурные зависимости двулучепреломления $\Delta n^1(T)$ в одном из трех кристаллографических направлений, выделяют спонтанный вклад в двулучепреломление $\Delta n^1_s(T)$ из $\Delta n^1(T)$ для каждой концентрации примеси, определяют для каждой концентрации примеси параметр K , характеризующий количественно степень удаленности от трикритической точки, строят график зависимости параметра K от концентрации примеси, а концентрацию, по которой судят о наступлении трикритической точки, определяют при $K = 0$, о т л и ч а ю щ и е с я тем, что, с целью упрощения и повышения точности, дополнительно измеряют температурные зависимости $\Delta n^{2,3}(T)$ в двух кристаллографических направлениях, выделяют спонтанный вклад в двулучепреломление $\Delta n^{2,3}_s(T)$ из $\Delta n^{2,3}(T)$ для этих

направлений, строят графики зависимостей $\Delta n^{1,2,3}(T)$ для трех кристаллографических направлений, и аппроксимируют графики зависимости $\Delta n^{1,2,3}(T)$, исходя из двухподрешеточной модели Дворжака-Ишибаши, 5

$$D = a^1 f^1 + c^1 (f^1)^2,$$

$$\text{где } f^1 = -b^1 + \sqrt{\left(t + \frac{5b^1 + 3|b^1|}{8} \cdot b^1\right)}$$

$$a^1 = R \frac{\partial \alpha}{\partial T};$$

$$b^1 = \frac{\beta}{2\sqrt{\delta} a^1};$$

$$c^1 = R \frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2};$$

$$t = T_c - T;$$

$$a_1 = \frac{\alpha_1}{T_c - T}$$

T – температура Кюри-Вейсса;
 T_c – температура фазового перехода;

$$\alpha = \alpha_1 - \frac{\gamma_1^2}{\alpha_2};$$

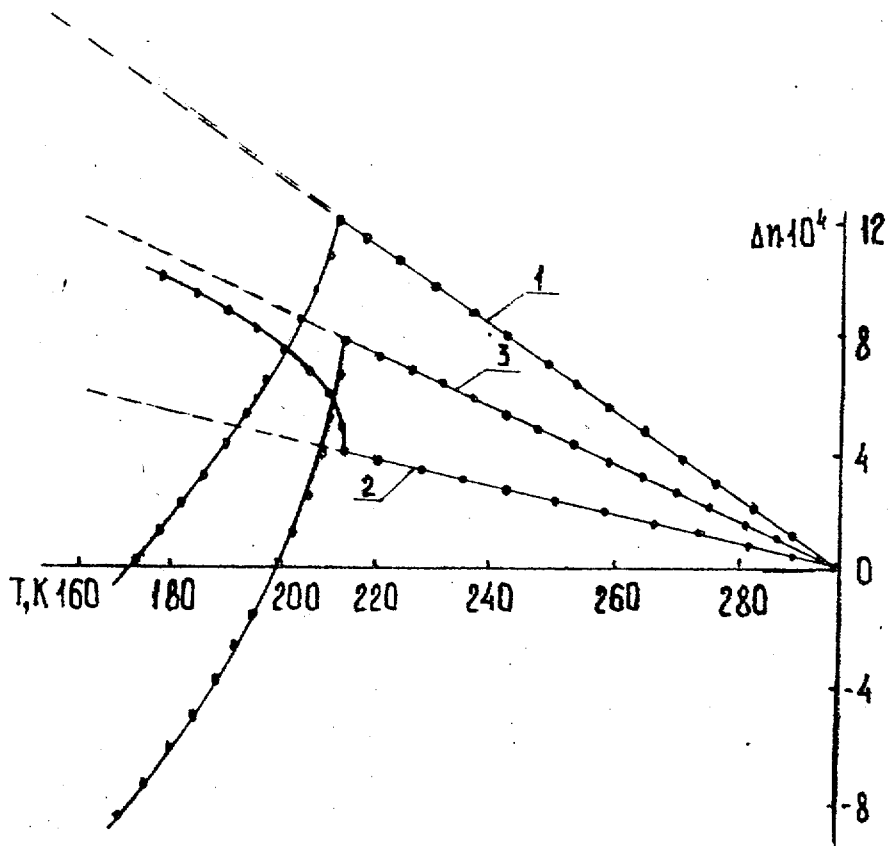
$$\beta = \beta_1 - \frac{4\gamma_1\gamma_2}{\alpha_2};$$

$$\delta = \delta_1 - \frac{3\gamma_2^2}{\alpha_2},$$

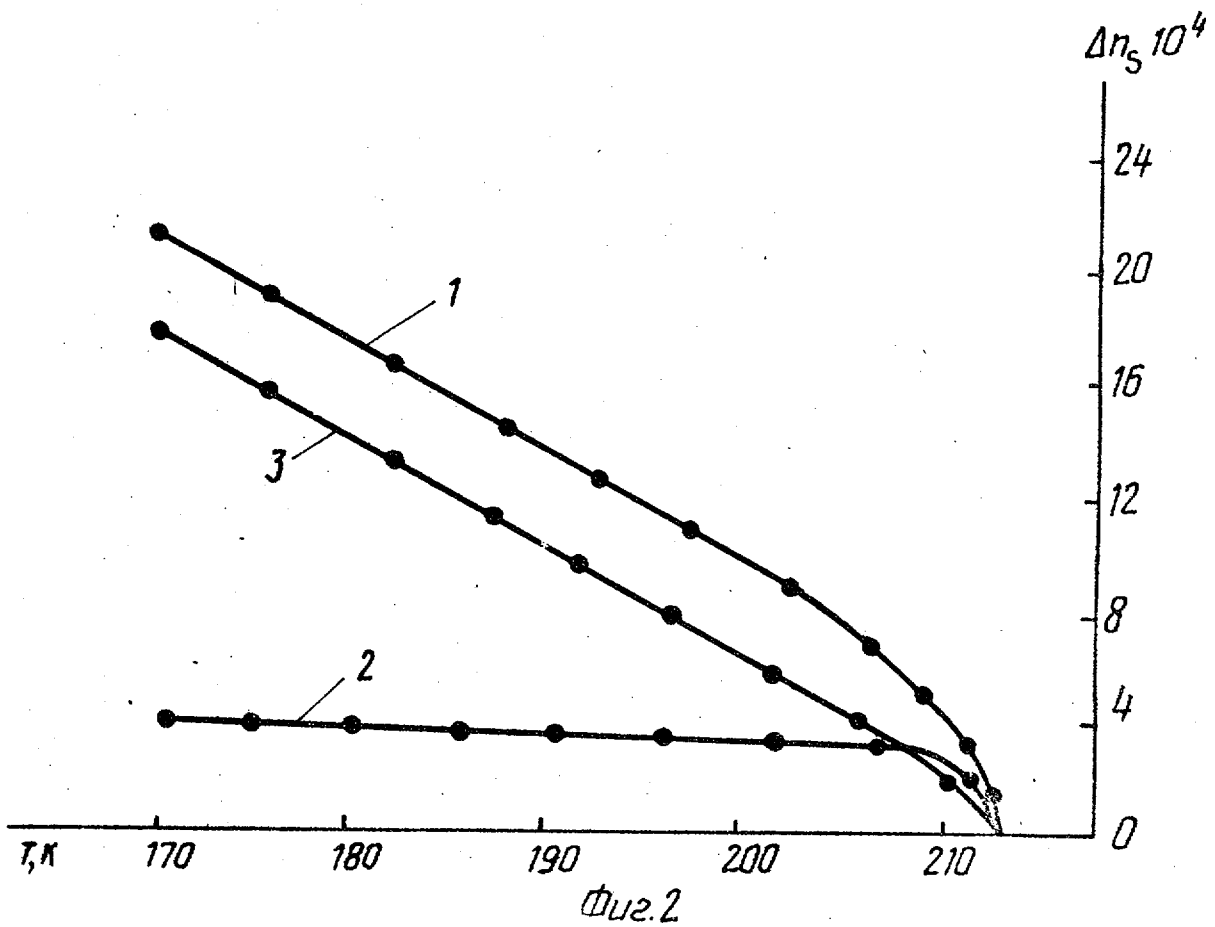
10 где $\alpha_1, \beta_1, \delta_1, \gamma_1, \alpha_2$ – константы термодинамического потенциала в двухподрешеточной модели Дворжака-Ишибаши;

15 R, R – коэффициенты в разложении спонтанного двулучепреломления по поляризациям подрешеток, в которых учтены добавки, связанные с упругооптическим эффектом, причем в качестве параметра K принимают величины b^1 , определяют для каждой концентрации примеси параметр K для двух других кристаллографических направлений, строят графики зависимости K от концентраций примесей для двух других кристаллографических направлений, определяют концентрации, при которых $K = 0$ для двух других кристаллографических направлений, а в качестве концентрации, характеризующей трикритическую точку, выбирают среднее из трех значений концентраций примесей. 25

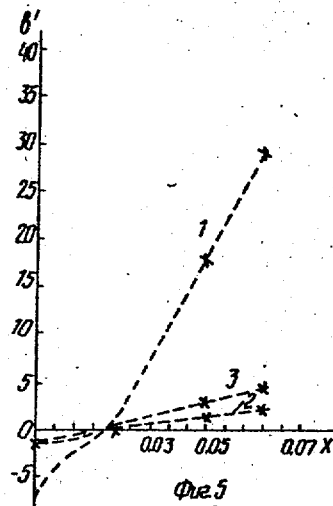
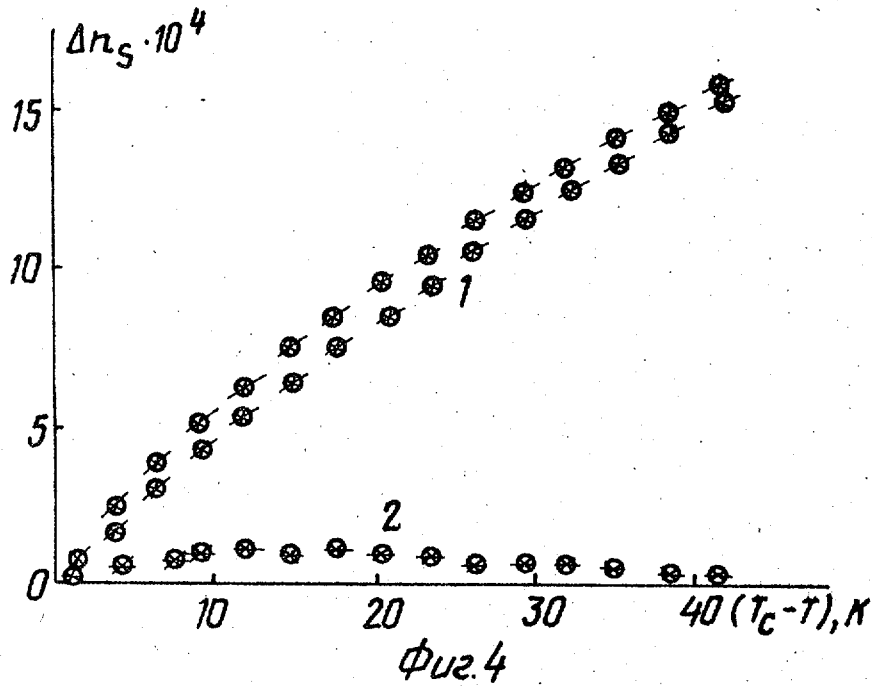
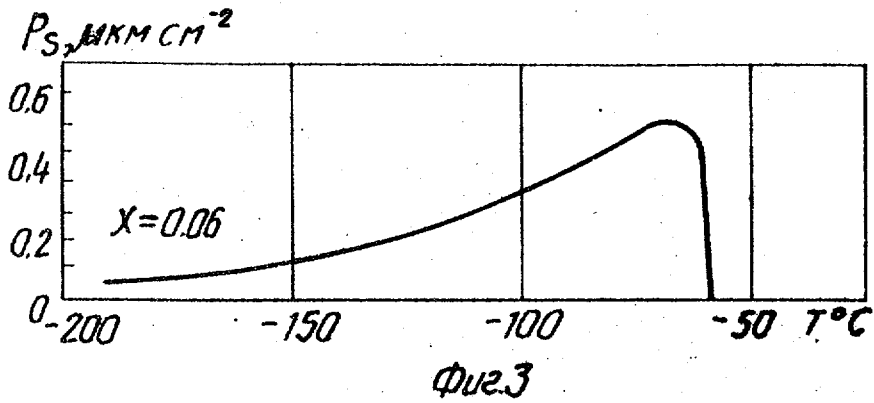
Кристалл	b_b^1	b_b^1	b_c^1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$-1,42 \pm 0,1$	$-6,8 \pm 0,3$	$-1,8 \pm 0,1$
$[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x]_2\text{SO}_4$ $X = 0,021$	$+0,47$	$-0,089$	$\pm 0,5$
То же $X = 0,04$	$17,9$	$0,9$	3
–"– $X = 0,06$	29	$1,49$	$4,2$
–"– $X = 0,1$	$37 \pm 1,9$	$25,87 \pm 0,4$	$30,8 \pm 2,7$



Фиг. 1



Фиг. 2



Редактор И.Шулла
 Составитель Ж.Прокофьева
 Техред М.Моргентал
 Корректор Т.Малец

Заказ 3206
 Тираж
 Подписное
 ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101