

УДК 537.226

© 1991

ПОДАВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА МАЛЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ В КРИСТАЛЛАХ ТМА—CoCl₄

В. В. Гладкий, С. Н. Каллаев, В. А. Кириков,
Е. С. Иванова, Л. А. Шувалов

Подробно исследован эффект полного подавления сегнетоэлектричества малыми одноосными напряжениями сжатия в кристаллах ТМА—CoCl₄. Регистрация сегнетоэлектрических свойств проведена по данным измерения спонтанной поляризации P_s и аномальной компоненты диэлектрической проницаемости ϵ_{xx} . Установлено, что полное исчезновение сегнетоэлектрической фазы осуществляется при сжатии кристалла компонентами напряжений σ_{zz} , σ_{yy} и эффект практически отсутствует при сжатии компонентой σ_{xx} (ось $X \parallel P_s$). Построены фазовые σ_{zz} , T - и σ_{yy} , T -диаграммы с критическими точками при $(\sigma_{zz})_{кр} \approx 17$, $(\sigma_{yy})_{кр} \approx 25$ кГ/см². Дается сравнение результатов измерений с данными для кристалла ТМА—ZnCl₄.

Недавно сообщалось об обнаружении эффекта полного подавления сегнетоэлектричества малым одноосным напряжением сжатия в кристаллах $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$ (ТМА—ZnCl₄) [1] и $\{N(CH_3)_4\}CoCl_4$ (ТМА—CoCl₄) [2]. В первом кристалле эффект наблюдался при сжатии вдоль кристаллографической оси, совпадающей с направлением структурной модуляции, а во втором — при сжатии вдоль другой оси. В обоих случаях направлений сжатия были перпендикулярны спонтанной поляризации.

Подробное исследование диэлектрических свойств кристалла ТМА—ZnCl₄ при сжатии его поочередно вдоль всех трех кристаллографических осей приводится в [3]. Настоящая работа является аналогичным исследованием кристалла ТМА—CoCl₄. При совпадении основных особенностей изменения фазовых диаграмм этих кристаллов при одноосных сжатиях обнаруживается ряд различий в их поведении. Во-первых, качественно различен характер температурных аномалий диэлектрических свойств в области структурных переходов в полярную фазу: Во-вторых, существует заметное различие в значениях критических напряжений, полностью подавляющих сегнетоэлектричество: в ТМА—CoCl₄ эти значения минимальны.

Кристалл ТМА—CoCl₄ при атмосферном давлении претерпевает шесть фазовых переходов при 20, 7.1, 4.6, 3.0, —81, —151 °С, разделяющих соответственно семь фаз. Изменение симметрии фаз при понижении температуры идет по следующей схеме: $Pm\bar{c}n (D_{2h}^{16}) \rightarrow$ несоизмерная с волновым вектором $q_0 = (2/5 + \delta)c^*$ ($c^* = 2\pi/c$) $\rightarrow P2_1cn (C_{2v}^9)$ ($\delta = 0$) \rightarrow несоизмерная с $q_0 = (2/5 - \delta)c^*$ $\rightarrow P112_1/n$ ($q_0 = c^*/3$) $\rightarrow P12_1/c1$ ($q_0 = c^*$) $\rightarrow P2_12_12_1$ ($q_0 = c^*/3$). В единственной полярной фазе C_{2v}^9 спонтанная поляризация направлена вдоль оси a (X). При гидростатическом давлении $p = 500$ бар соразмерная полярная фаза исчезает [4].

Для измерений использовался прямоугольный брусок кристалла с ребрами размером $2 \times 3.5 \times 3.5$ мм, ориентированными вдоль кристаллографических осей a (X), b (Y), c (Z) соответственно. Одноосное напряжение сжатия прикладывалось поочередно вдоль всех трех осей. Диэлектрическая проницаемость ϵ_{xx} измерялась стандартным мостовым методом на частоте

1 кГц, а спонтанная поляризация P_s оценивалась по петлям диэлектрического гистерезиса зависимости поляризации P_x от электрического поля E_x на частоте 50 Гц. При измерении температурных аномалий ϵ_{xx} использовалось также постоянное электрическое поле, монодоминирующее кристалл. Отметим, что температуры переходов в сегнетоэлектрическую фазу C_{2b}^9 на исследуемых образцах несколько отличаются от приведенных в [4].

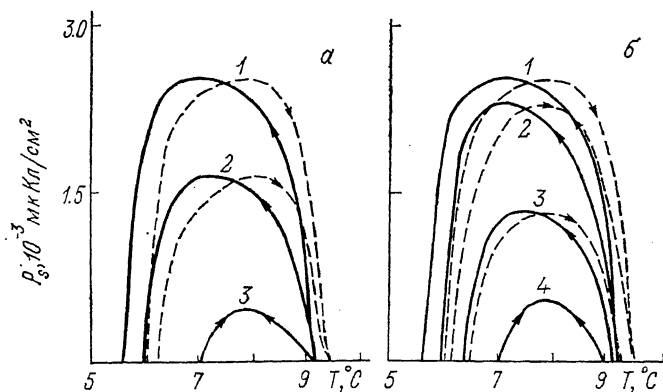


Рис. 1. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s кристалла ТМА— CoCl_4 для различных одноосных напряжений сжатия σ : σ_{zz} (а), σ_{yy} (б), $\sigma=0$ (1), 7 (2), 14 (3), 20 кГ/см² (4).

Так же как в случае ТМА— ZnCl_4 [3], аномальное изменение диэлектрических свойств имеет место при сжатии кристалла компонентами напряжения σ_{zz} , σ_{yy} , отсутствует при сжатии компонентой σ_{xx} (вдоль P_s) и максимално для σ_{zz} .

Температурные зависимости спонтанной поляризации P_s кристалла, полученные как при понижении, так и при повышении температуры, для различных значений компонент σ_{zz} (а) и σ_{yy} (б) приведены на рис. 1. Видно, что при сжатии σ_{zz} или σ_{yy} границы полярной фазы, где P_s обращается в нуль, сближаются (полярная фаза становится уже), а максимальная величина

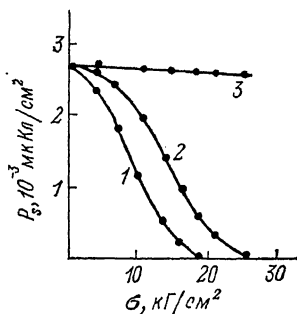


Рис. 2. Зависимость спонтанной поляризации P_s кристалла ТМА— CoCl_4 от одноосных напряжений сжатия σ при $T=7.5^\circ\text{C}$.

1 — $\sigma=\sigma_{zz}$, 2 — σ_{yy} , 3 — σ_{xx} .

P_s резко уменьшается. Постепенное подавление сегнетоэлектричества сопровождается уменьшением и исчезновением температурного гистерезиса P_s : для кривых 3 на рис. 1, а и кривых 4 на рис. 1, б гистерезис практически отсутствует. Видно также, что при воздействии σ_{zz} полярная фаза исчезает быстрее, чем при воздействии σ_{yy} , однако смещение правой (высокотемпературной) границы полярной фазы больше для σ_{yy} , чем для σ_{zz} .

Характер изменения спонтанной поляризации P_s при сжатии различными одноосными напряжениями при постоянной температуре $T \approx 7.5^\circ\text{C}$ показан на рис. 2. Видно, что P_s мало изменяется при воздействии σ_{xx} , это изменение линейно с σ_{xx} и является следствием обычного пьезоэлектрического эффекта с коэффициентом $d_{111} = \Delta P_s / \sigma_{xx} \approx 7 \cdot 10^{-8}$ ед. СГСЭ. При напряжениях σ_{zz} , σ_{yy} спонтанная поляризация P_s полностью исчезает,

а соответствующий коэффициент, характеризующий уменьшение P_s , равен $D = \Delta P_s / \sigma_{zz} \simeq \Delta P_s / \sigma_{yy} \sim 10^{-6}$ ед. СГСЭ. Зависимость P_s от σ_{zz} и σ_{yy} существенно нелинейная. Подавление P_s идет эффективнее для σ_{zz} .

Зависимости P_s от напряжений (рис. 2) получены при температуре, которая соответствует приближенно середине полярной фазы при $\sigma = 0$, и обращение P_s в нуль есть следствие полной ликвидации полярной фазы, а не сдвига ее границ в область температур, в которую не попадает заданная температура. Иначе говоря, напряжения $\sigma_{zz} \simeq 17$, $\sigma_{yy} \simeq 25$ кГ/см² на рис. 2, когда $P_s = 0$, являются теми критическими напряжениями, которые отвечают критическим точкам на фазовых σ , T -диаграммах. Как видно из рис. 2, эти критические напряжения малы. Очевидно также, что напряжения, при которых P_s обращается в нуль в основном уже за счет смещения границ полярной фазы, будут еще меньше, если кристалл до приложения напряжений имеет температуру, более близкую к точкам фазовых переходов. Например, из рис. 1, а видно, что при $T = 6^\circ \text{C}$ $P_s = 0$ уже при $\sigma_{zz} = 7$ кГ/см².

Отметим, что форма температурных зависимостей P_s для ТМА—CoCl₄ на рис. 1 отличается от аналогичных зависимостей P_s для ТМА—ZnCl₄ [3]. Во-первых, эта зависимость для ТМА—CoCl₄ является почти зеркально-симметричной относительно вертикальной оси, проходящей через середину температурного интервала полярной фазы: вид температурных зависимостей P_s для любых значений σ_{zz} , σ_{yy} , меньших критических $(\sigma_{zz})_{кр}$, $(\sigma_{yy})_{кр}$, при приближении температуры к точкам обоих структурных переходов из полярной фазы качественно практически одинаков. Во-вторых, при воздействии σ_{zz} смещение границы полярной фазы, которая имеет более высокую температуру, заметно меньше, чем смещения фазовых границ во всех других случаях (рис. 1, а). Первая особенность зависимости P_s от T , конечно, обусловлена тем, что в кристаллах ТМА—CoCl₄ полярная фаза находится внутри несоизмерной фазы, так что слева и справа на температурной оси от нее находится одна и та же фаза с одинаковыми свойствами [3], а в ТМА—ZnCl₄ полярная фаза в отсутствие внешних давлений при охлаждении кристалла переходит сразу в соизмерную сегнетоэластическую фазу [4], а еще одна промежуточная несоизмерная фаза, как в ТМА—CoCl₄, по-видимому, появляется только при гидростатическом [4] или одноосном [3] сжатии. Причем диэлектрические аномалии ТМА—ZnCl₄ в точке перехода из полярной фазы в промежуточную фазу, индуцированную одноосными напряжениями, по невыясненным причинам резко отличаются [3] от аномалий при гидростатическом давлении [4] или от аномалий ТМА—CoCl₄ при этом же переходе. Вторая отмеченная выше особенность малого смещения одной фазовой границы в ТМА—CoCl₄ при воздействии σ_{zz} остается неясной.

Влияние одноосных напряжений сжатия на полярную фазу кристалла ТМА—CoCl₄ существенно сказывается также на температурной зависимости аномальной компоненты диэлектрической проницаемости ϵ_{xx} . На рис. 3 показаны изменения температурных зависимостей ϵ_{xx} при сжатии кристалла напряжениями σ_{zz} и σ_{yy} . В отсутствие напряжений ($\sigma = 0$) на кривых $\epsilon_{xx}(T)$ проявляются три аномальные точки: два максимума и один скачок ϵ_{xx} . Максимумы ϵ_{xx} близки по температуре к точкам структурных переходов, ограничивающих полярную фазу, а скачок ϵ_{xx} отмечает переход из несоизмерной в соизмерную сегнетоэлектрическую фазу. Из рис. 3 видно, что при сжатии кристалла напряжениями σ_{zz} , σ_{yy} максимумы ϵ_{xx} , уменьшаясь по величине, сближаются — температурный интервал существования полярной фазы уменьшается, а скачок ϵ_{xx} слабо смещается в область более высоких температур и размывается, возможно, из-за появления неоднородных деформаций при сжатии образца, однако при этом на кривых $\epsilon_{xx}(T)$ остается точка, в которой претерпевает скачок производная $d\epsilon_{xx}/dT$. Когда величины σ превышают критические значения $\sigma_{кр}$, при которых, согласно данным для P_s , практически полностью исчезает полярная фаза, у зависимости $\epsilon_{xx}(T)$ остается только один пологий мак-

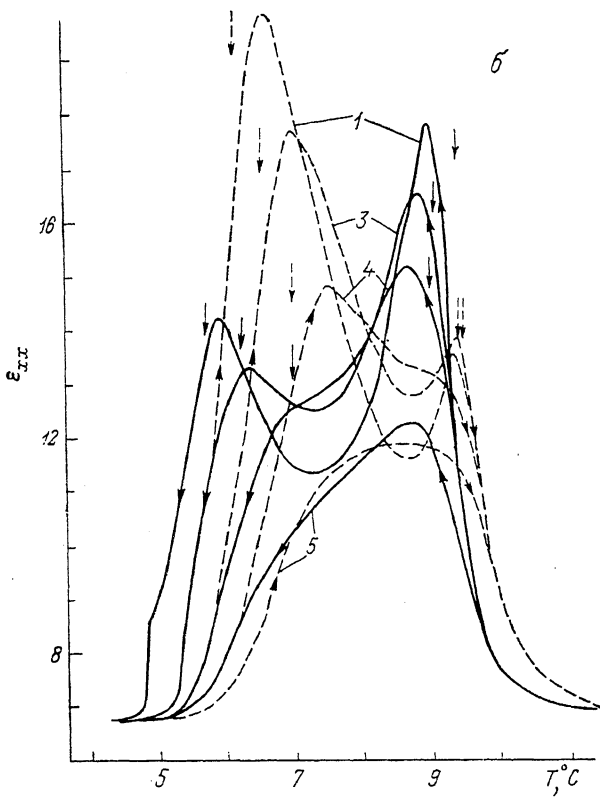
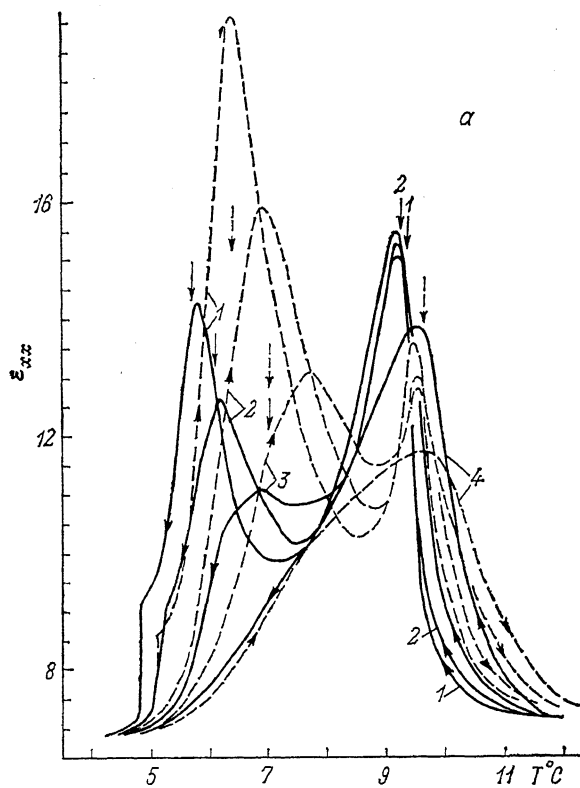


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_{xx} кристалла ТМА— CoCl_2 для различных одноосных напряжений сжатия σ .
 а — $\sigma = \sigma_{zz}$, б — σ_{yy} . 1 — $\sigma = 0$, 2 — 7, 3 — 14, 4 — 20, 5 — 27 кГ/см². Стрелками обозначены температурные точки, в которых $P_g = 0$.

симум (кривые 4, 5 на рис. 3), смещающийся в область более высоких температур по мере увеличения σ . Аналогичное изменение вида температурной зависимости ϵ_{xx} наблюдалось также при гидростатическом сжатии кристалла, однако при более высоких значениях давлений [5].

Необходимо отметить, что температурные максимумы ϵ_{xx} кристалла не совпадают с точками переходов в полярную фазу, в которых $P_s=0$ (отмечены стрелками на рис. 3), и несколько смещены внутрь полярной фазы. Эта особенность ϵ_{xx} наблюдалась также в полидоменных кристаллах ТМА— $ZnCl_4$ [3]. При поляризации кристалла постоянным электрическим полем E_x температурные максимумы ϵ_{xx} начинают сближаться с температурами, при которых $P_s=0$, и уже при $E_x=0.5$ кВ/см, превышающем коэрцитивное напряжение $E_k=0.4$ кВ/см, точно совпадают с точками обоих структурных переходов [6]. Таким образом, заключение о тождественности температурных точек максимума ϵ_{xx} и обращения в нуль спонтанной поляризации справедливо только для монодоменного кристалла ТМА— $CoCl_4$. В полидоменном же кристалле температурные зависимости ϵ_{xx} искажены, по-видимому,

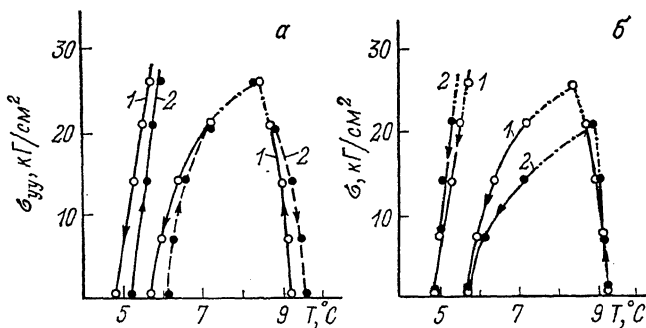


Рис. 4. Фазовые σ , T -диаграммы кристалла ТМА— $CoCl_4$ в области полярной фазы.

а: $\sigma = \sigma_{yy}$, 1 — охлаждение, 2 — нагревание; б: $\sigma = \sigma_{yy}$ (1), $\sigma = \sigma_{zz}$ (2), охлаждение.

из-за существенного вклада в величину ϵ_{xx} колебаний доменных стенок в электрическом поле. Поэтому при построении фазовых диаграмм «напряжение—температура» принимались во внимание только данные измерений ϵ_{xx} для кристалла, поляризованного постоянным электрическим полем.

Фазовые диаграммы, построенные по данным измерения ϵ_{xx} и P_s , приведены на рис. 4. Линии фазовых переходов, идущих при понижении и повышении температуры, не совпадают. Это показано только для σ_{yy} , T -диаграммы (рис. 4, а). На рис. 4, б построены линии σ_{yy} , T - и σ_{zz} , T -диаграмм, отвечающие переходам, идущим при понижении температуры. Прямые линии на рис. 4 отделяют низкотемпературную сегнетоэластическую фазу от соседней несоразмерной фазы. Сегнетоэлектрическая фаза ограничена двумя кривыми, сходящимися при $\sigma = \sigma_{кр}$.

Прямые линии построены по температурным точкам излома кривых $\epsilon_{xx}(T)$ (рис. 3), в которых производная $d\epsilon_{xx}/dT$ претерпевает скачок. Так же как и в случае гидростатического давления [4], остается пока не ясным, как выглядят фазовые σ_{zz} , T - и σ_{yy} , T -диаграммы в области $\sigma \geq \sigma_{кр}$. Возможно, что критическая точка является тройной точкой [4], и при $\sigma > \sigma_{кр}$ должны существовать фазовые границы, разделяющие несоразмерные фазы с различными структурными характеристиками, например с различным периодом несоразмерной сверхструктуры.

Множество структурных фазовых переходов в кристаллах семейства ТМА— MeX_4 , включающее переходы в фазы с несоразмерной сверхструктурой, можно описать с помощью феноменологической теории. Различные варианты такой теории предлагаются, например, в [7, 8], где показано, что любую конкретную последовательность фаз, наблюдаемую экспериментально в кристаллах этого семейства, можно получить теоретически

при определенных условиях на коэффициенты свободной энергии, которые можно считать функциями температуры T , гидростатического давления p и состава кристалла.

Одноосные напряжения σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} не изменяют симметрии кристалла, т. е., так же как p являются инвариантными величинами при преобразованиях симметрии исходной симметричной фазы D_{2h} . Следовательно, коэффициенты свободной энергии кристалла также можно считать функциями одноосных напряжений и тогда феноменологическое описание подавления сегнетоэлектричества напряжениями σ_{zz} , σ_{yy} будет полностью аналогичным описанию радикальных изменений фазовой диаграммы при изменении p и состава кристалла в [7, 9].

По-видимому, самой неожиданной особенностью эффекта подавления сегнетоэлектричества одноосными механическими напряжениями, которая обнаруживается при сравнении критических значений σ_{zz} , σ_{yy} и гидростатического давления $p = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$, является то, что результат влияния p на последовательность фазовых переходов в кристаллах ТМА— MeX_2 не является простой суперпозицией влияния всех трех компонент σ_{ij} . Действительно, из экспериментальных данных следует справедливость неравенства $p_{кр} \gg (\sigma_{xx})_{кр} + (\sigma_{yy})_{кр} + (\sigma_{zz})_{кр}$. Следовательно, зависимость характеристик полярной фазы, например спонтанной поляризации P_s или температурного интервала ΔT существования фазы, от механических напряжений прежде всего должна быть существенно нелинейной. Кроме того, для выполнения этого неравенства необходимо также, чтобы в разложении P_s или ΔT по компонентам σ_{ij} различной степени присутствовал смешанный член типа $\sigma_{zz}\sigma_{yy}$ со знаком, противоположным знаку всех остальных членов разложения. Иначе говоря, необходимо, чтобы компоненты σ_{ij} при одновременном их воздействии на кристалл взаимно компенсировали свое влияние на характеристики полярной фазы, что и должно привести к резкому возрастанию критического значения гидростатического давления $p_{кр}$ по сравнению с критическими $(\sigma_{zz})_{кр}$ и $(\sigma_{yy})_{кр}$. Дополнительная экспериментальная проверка показала, что при одновременном сжатии кристалла ТМА— CoCl_4 напряжениями σ_{zz} и σ_{yy} одинаковой величины эффект подавления сегнетоэлектричества действительно практически отсутствует в том диапазоне значений σ , в котором он наблюдался при поочередном приложении σ_{zz} , σ_{yy} , а экстраполяция зависимости P_s от напряжения $\sigma_{zz} + \sigma_{yy}$ в область высоких значений σ дает критическое значение $\sigma_{кр}$ того же порядка величины, что и $p_{кр}$.

Дальнейшие исследования аномального влияния одноосных механических напряжений на фазовую диаграмму кристаллов семейства ТМА— MeX_2 , очевидно, в первую очередь должны быть направлены на выяснение более тонких деталей фазовой диаграммы и структурного механизма ее радикального изменения.

Список литературы

- [1] Каллаев С. Н., Гладкий В. В., Кириков В. А., Шувалов Л. А. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 2. С. 98—101.
- [2] Каллаев С. Н., Гладкий В. В., Кириков В. А., Иванова Е. С., Шувалов Л. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2832—2834.
- [3] Каллаев С. Н., Гладкий В. В., Кириков В. А., Иванова Е. С., Шувалов Л. А. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 5 (11). С. 1804—1813.
- [4] Gesi K. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. N 1/2/3/4. P. 269—286.
- [5] Shimizu H., Kokubo N., Yasuda N., Fujimoto S. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 1. P. 223—229.
- [6] Каллаев С. Н., Гладкий В. В., Кириков В. А., Иванова Е. С. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 11. С. 3446—3448.
- [7] Mashiyama H. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 6. P. 2270—2277.
- [8] Савников Д. Г. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. № 6 (12). С. 2198—2208.