

УДК 537.226

©1994

О СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В КРИСТАЛЛАХ ЛИТИЙ-АММОНИЙ ТАРТРАТА

В.Ф.Глушков, В.К.Магатаев, В.В.Гладкий

По данным пирозлектрических измерений, ниже точки фазового перехода T_c в кристалле литий-аммоний тартрата (LAT) обнаружена вторая компонента спонтанной поляризации P_s вдоль направления $X(a)$. Величина $P_s(a)$ на два порядка меньше соответствующей поляризации вдоль оси $Y(b)$. Таким образом, в кристалле LAT в отличие от других кристаллов семейства сегнетоэлектрических тартратов фазовый переход осуществляется, по-видимому, не в моноклинную группу $P12_11$, как считалось ранее, а в более низкосимметричную триклинную группу $P1$.

Кристалл литий-аммоний тартрата $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LAT) принадлежит к семейству сегнетоэлектрических тартратов, наиболее известным представителем которого является сегнетова соль [1]. Заслуживающей внимания особенностью кристаллов этого семейства является тот факт, что изоморфные замещения приводят к разнообразным изменениям физических свойств, обусловленным главным образом радикальным изменением количества и характера структурных фазовых переходов. Например, в твердых растворах обычной сегнетовой соли (NaK-тартрат) и так называемой аммониевой сегнетовой соли (NaNH_4 -тартрат) в зависимости от процентного соотношения солей наблюдаются фазовые переходы, как сегнетоэлектрические, так и несегнетоэлектрические (причем сегнетоэлектрические фазы являются в то же время сегнетоэластическими), переходы без изменения и с изменением числа атомов в элементарной ячейке, а также переходы с образованием несоразмерной сверхструктуры [1-4].

Кристалл LAT является наименее изученным представителем семейства тартратов. Известно, что при температуре ниже $T_c = 102$ К он становится сегнетоэлектриком, при этом группа симметрии изменяется от орторомбической $P2_12_12$ в высокотемпературной фазе до моноклинной $P12_11$ в низкотемпературной фазе. Спонтанная поляризация P_s возникает при $T = T_c$ вдоль оси $b(Y)$. В точке перехода T_c наблюдаются хорошо выраженный максимум диэлектрической проницаемости ϵ_{yy} и существенно меньший максимум ϵ_{xx} , а ϵ_{zz} не имеет никаких аномалий [1,5].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования диэлектрической проницаемости ϵ и поляризации P кристалла LAT в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Измерения ϵ

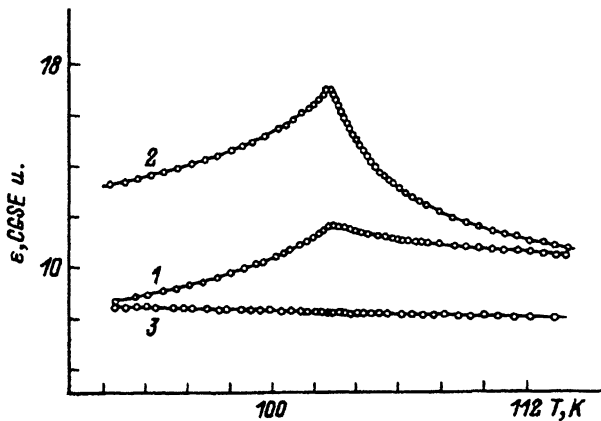


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_a (1), ϵ_b (2) и ϵ_c (3) для кристаллов литий-аммоний тартрата.

и P проводились вдоль трех кристаллографических осей $a(x)$, $b(y)$, $c(z)$. Диэлектрические проницаемости ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} измерялись с помощью стандартного емкостного моста ВМ 559, а поляризация P -электрическим методом в отсутствие внешних воздействий (пироэлектрический эффект), а также во внешних электрических полях и механических напряжениях, индуцирующих поляризацию вследствие пьезоэлектрического эффекта.

Образцы для исследований представляли собой прямоугольные бруски размером $4 \times 5 \times 3$ мм. Бруски ориентировались относительно осей X_i , X_j , X_k таким образом, чтобы две их грани были перпендикулярны одной из осей координат, а четыре другие составляли угол 45° с двумя другими осями координат (вставка на рис. 2). В этом случае, как хорошо известно [1], напряжение сжатия σ , направленное под углом 45° к осям координат X_i , X_j , включает в себя недиагональную компоненту тензора напряжений $\sigma_{ij} = \sigma/2$, которая в силу пьезоэлектрического эффекта в орторомбической точечной группе 222 должна вызывать поляризацию вдоль третьей оси, $P_k = d_{kij}\sigma_{ij}$. Грани образцов, перпендикулярные определенной оси X_k , покрывались электропроводящей серебряной пастой.

Основными результатами являются следующие.

1. В точке сегнетоэлектрического перехода T_c в соответствии с данными, приведенными в [1,5], наблюдаются хорошо выраженные максимумы проницаемостей ϵ_{yy} , ϵ_{xx} ; первый существенно больше второго. Проницаемость ϵ_{zz} не проявляет никаких аномалий (рис. 1).

2. Ниже точки перехода T_c спонтанная поляризация P_s появляется не только вдоль оси $b(Y)$, но и вдоль оси $a(X)$. Свидетельством этому в первую очередь являются давние измерения поляризации P_y и P_x в отсутствие внешних воздействий пироэлектрическим методом (рис. 2). Величина P_x приблизительно на два порядка меньше P_y . Отметим, что этот факт находится в соответствии с существованием температурных аномалий ϵ_{yy} и ϵ_{xx} в точке T_c .

3. Во всем исследованном интервале температур зависимости поляризаций P_x , P_y , P_z от соответствующих электрических полей E_x , E_y ,

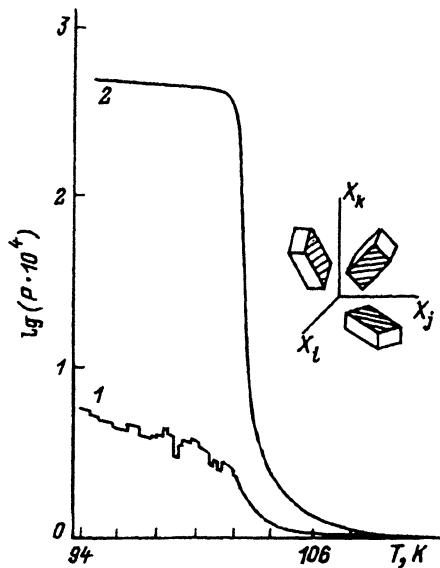


Рис. 2. Температурные зависимости поляризации в отсутствие смещающего поля для двух различно ориентированных образцов кристалла литий-аммоний тартрата.
1 — P_a , 2 — P_b .

E_z являются линейными, т.е. типичный для сегнетоэлектриков диэлектрический гистерезис не обнаруживается. В то же время зависимости P_y от σ_{xz} и P_x от σ_{yz} в сегнетоэлектрической фазе (ниже T_c) имеют хорошо выраженные формы петель гистерезиса. Эти данные свидетельствуют о том, что сегнетоэлектрическая доменная структура кристалла LAT практически не изменяется в электрическом поле и монодоменизация или переполяризация кристалла может осуществляться только при деформациях сдвига вокруг двух полярных осей Y и X , т.е. LAT является электрически жестким кристаллом. Напомним, что аналогичная особенность отклика сегнетоэлектрика на внешние электрические и механические воздействия характерна для кристаллов NaNH_4 -тартрата [1].

Таким образом, результаты измерения диэлектрических и электро-механических свойств кристалла LAT вдоль трех кристаллографических направлений выявили главную особенность кристалла, отличающую его от других известных представителей семейства тартратов: кристалл LAT при понижении температуры переходит в сегнетоэлектрическую фазу с двумя компонентами спонтанной поляризации P_y и P_x . Это означает также, что в отличие от более ранних данных [1,6,7] сегнетоэлектрический переход в LAT идет не в моноклинную группу $P12_1$, а в более низкосимметричную триклинную группу $P1$. Такой переход в соответствии с изменением симметрии должен сопровождаться появлением не только двух спонтанных компонент поляризации P_y и P_x , но и двух спонтанных компонент деформации U_{xz} и U_{yz} , связанных с $P_y P_x$ в силу пьезоэлектрического эффекта линейными зависимостями. В связи с этим фактом феноменологическое описание изменения поляризации P_y деформации U_{xz} в LAT, приведенное в [6,7] и принимающее во внимание, что параметром порядка является некоторая величина, связанная линейно с P_y и U_{xz} , строго говоря, не адекватно реальной ситуации в кристалле. Возможно, однако, что

фазовый переход в LAT идет по следующему варианту, феноменологическая теория которого кратко рассмотрена в [8].

Параметр порядка — двухкомпонентный (ξ, ζ) , преобразующийся по двумерному неприводимому представлению высокосимметричной пространственной группы $P2_12_12$ с волновым вектором, лежащим на границе зоны Бриллюэна. Компоненты поляризации P_y и P_x пропорциональны квадрату амплитуды параметра порядка. Тогда оказывается возможным, что при появлении спонтанных ξ, ζ в случае перехода первого рода могут также спонтанно появиться две отличные от нуля компоненты P_y и P_x . Существенно при этом, что сегнетоэлектрический фазовый переход должен сопровождаться удвоением элементарной ячейки. Отметим, что указание на удвоение ячейки, что эквивалентно появлению антисегнетоэлектрического состояния, содержится в [9].

Для определенного ответа на вопрос, насколько рассмотренный вариант фазового перехода в LAT отвечает реальности, необходимы в первую очередь соответствующие уточнения структуры полярной фазы, а также более подробные исследования особенностей аномалий различных физических свойств кристалла в области фазового перехода.

Список литературы

- [1] Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
- [2] Гладкий В.В., Магатаев В.К., Желудев И.С., Гаврилова И.В. // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 5. С. 1104–1106.
- [3] Гладкий В.В., Магатаев В.К., Кириков В.А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 4. С. 1102–1106.
- [4] Landolt H., Börnstein R. Ferroelectrics and related substances. Group III. B. 16 (b). Berlin: Springer, 1982.
- [5] Jona F., Pepinsky R. // Phys. Rev. 1953. V. 92. P. 845.
- [6] Maeda M., Ikeda T. // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 42. P. 1.
- [7] Terauchi H., Takenaka H., Matsumori N., Sawada A. // J. Phys. Soc. Japan. 1978. V. 44. P. 5.
- [8] Леванюк А.П., Санников Д.Г. // УФН. 1974. Т. 112. № 4. С. 561–589.
- [9] Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение. М.: Мир, 1981. 524 с.

Институт физики
Дагестанского научного центра РАН
Махачкала

Поступило в Редакцию
12 ноября 1993 г.