

- [4] Bianconi A., Marcelli A., Davoli I., Stizza S., Compagna M. // Solid State Commun. 1984. V. 49. № 5. P. 409—415.
- [5] Голубков А. В., Сергеева В. М. Химия и физика редкоземельных полупроводников. Свердловск, 1977. С. 28—35.
- [6] Солдатов А. В., Гусатинский А. Н., Альперович Г. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3423—3425.
- [7] Фарберович О. В. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 11. С. 3434—3440.
- [8] Freeouf J., Eastman E., Grobman W. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. N 3. P. 161—164.
- [9] Soldatov A. V., Gusatinskii A. N. // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 125. N 2. P. K129—K132.
- [10] Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М., 1957. 433 с.
- [11] Просандеев С. А., Солдатов А. В., Падерно Ю. Б., Коновалова Е. С. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 293—295.

Ростовский государственный университет
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
18 марта 1991 г.

УДК 537.226

© Физика твердого тела, том 33, № 8, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 8, 1991

АНИЗОТРОПИЯ ЭФФЕКТА ПОДАВЛЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА ОДНООСНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ В КРИСТАЛЛАХ СО МНОЖЕСТВОМ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

В. В. Гладкий, С. Н. Каллаев

В [1] сообщалось о полном исчезновении сегнетоэлектричества в некоторых кристаллах со множеством фазовых переходов при одноосном сжатии вдоль одной из двух кристаллографических осей в (Y), с (Z), перпендикулярных оси a (X) спонтанной поляризации. Существенно, что близкие по величине критические напряжения $(\sigma_{yy})_{кр}$, $(\sigma_{zz})_{кр}$, полностью подавляющие полярную фазу, в 30—40 раз меньше критического гидростатического давления $p_{кр} = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})_{кр}$ [2]. Следовательно, результат одновременного воздействия трех компонент тензора напряжения σ_{ij} на кристалл не является аддитивным, т. е. эффект подавления сегнетоэлектричества существенно нелинеен. Причем нелинейность должна проявляться, в частности, в том, что влияние одной компоненты напряжения (например, σ_{zz}) на полярную фазу значительно уменьшается при одновременном включении другой «активной» компоненты (σ_{yy}) [1].

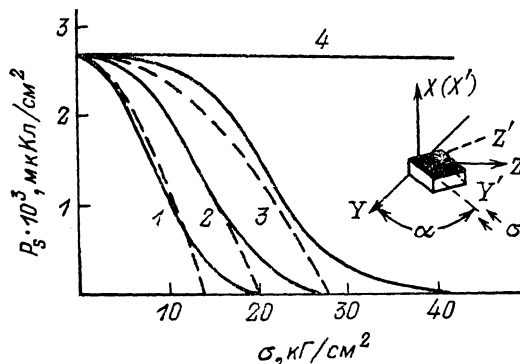
В настоящей работе в результате исследования анизотропии эффекта подавления сегнетоэлектричества показано, что одновременное воздействие двух компонент одноосных напряжений σ_{yy} и σ_{zz} действительно приводит к существенному уменьшению эффекта.

Объект исследования — кристалл $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4(TMA-CoCl_4)$, в котором полярная фаза находится в интервале 5.5—9 °С. Образцы кристалла имели форму прямоугольных параллелепипедов размером $3 \times 3 \times 5$ мм, длинные ребра которых составляли углы $\alpha = 0, 20, 45$ и 90° с кристаллографической осью Y (b) (см. рисунок). Спонтанная поляризация P_s измерялась стандартным методом по петлям диэлектрического гистерезиса зависимости поляризации P_x от электрического поля E_x на частоте 50 Гц. Одна из параллельных граней образца, покрытых серебряными электродами, на рисунке зачернена. Одноосное давление σ передавалось вдоль длинного ребра (ось Y'). Это давление эквивалентно одновремен-

ному приложению компонент тензора напряжения $\sigma_{yy} = \sigma \cos^2 \alpha$, $\sigma_{zz} = \sigma \sin^2 \alpha$, $\sigma_{yz} = \sigma \cos \alpha \sin \alpha$.

На рисунке приведена зависимость P_s от давления σ для образцов различной ориентации (с различными α) при температуре $\sim 8^\circ \text{C}$, соответствующей приблизительно критической температуре $T_{кр}$ на фазовых σ_{yy} , T и σ_{zz} , T диаграммах, к которой приближаются точки фазовых переходов при увеличении σ_{yy} или σ_{zz} . Таким образом, обращение P_s в нуль для всех образцов на рисунке при некоторых значениях σ является следствием полного исчезновения полярной фазы, а не ее смещения в другую область температур.

Как видно из рисунка, критическое $\sigma_{кр}$, при котором P_s обращается в нуль, минимально при $\alpha=0$ и 90° . В этих случаях на образец действует только одна компонента σ_{yy} или σ_{zz} соответственно. При отклонении угла α от этих значений к одной из компонент (σ_{yy} или σ_{zz}) начинает «приме-



Зависимость спонтанной поляризации P_s от одноосного напряжения сжатия σ для образцов кристалла ТМА— CoCl_4 различной ориентации.

1 — $\alpha=0$, 2 — 90 , 3 — 20 , 4 — 45
 $T=+8^\circ \text{C}$. Штриховые линии — расчетные. На вставке — ориентация образцов относительно кристаллографических осей a (X), b (Y), c (Z).

шиваться» вторая «активная» компонента и σ_{yz} и σ_{yz} возрастает (кривая 3 для $\alpha=20^\circ$). Вблизи $\alpha=45^\circ$, когда $\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{yz} = \sigma/2$, $\sigma_{кр}$ достигает максимального значения, которое далеко выходит за интервал значений σ , использованный в работе (кривая 4). Экстраполяция зависимости P_s от σ для $\alpha=45^\circ$ на область больших σ дает $\sigma_{кр} = 500 \div 700 \text{ кг/см}^2$, что близко к значению $p_{кр} \approx 500 \text{ кг/см}^2$ в [2].

Полученные экспериментальные результаты в принципе можно описать, пользуясь разложением P_s в ряд по компонентам σ_{ij} . В соответствии с точечной симметрией полярной фазы кристалла (группа C_{2v}) это разложение может включать в себя любые степени компонент σ_{yy} , σ_{zz} и только четные степени σ_{yz} . Ограничиваясь членами второго порядка по σ_{ij} и исключая описывающие обычный пьезоэлектрический эффект члены 1-го порядка из-за их малости, будем иметь

$$P_s/(P_s)_0 = 1 - [a(\sigma_{yy}/\sigma_0)^2 + b(\sigma_{zz}/\sigma_0)^2 + c(\sigma_{yy}/\sigma_0)(\sigma_{zz}/\sigma_0) + f(\sigma_{yz}/\sigma_0)^2], \quad (1)$$

где $(P_s)_0 = P_s$ при $\sigma_{ij}=0$, σ_0 — константа. Подставляя в (1) равенства, связывающие σ_{yy} , σ_{zz} , σ_{yz} с σ , получим

$$P_s/(P_s)_0 = 1 - [a \cos^4 \alpha + b \sin^4 \alpha + (c^*/4) \sin^2 2\alpha] (\sigma/\sigma_0)^2, \quad (2)$$

где $c^* = c + f$. Критическое напряжение $\sigma_{кр}$, ликвидирующее полярную фазу, согласно (2), равно

$$\sigma_{кр} = \sigma_0 [a \cos^4 \alpha + b \sin^4 \alpha + (c^*/4) \sin^2 2\alpha]^{-1/2}. \quad (3)$$

Значение $\sigma_{кр}$ проходит через максимум при угле α , удовлетворяющем равенству $\text{tg } \alpha = [(a - 2c^*) / (b - 2c^*)]^{1/2}$. Если $a = b$, то $\text{tg } \alpha = 1$ и $\alpha = \pi/4$.

Результаты расчета по формуле (2) для констант $a=2500$, $b=5100$, $c^* = -7300$ ($\sigma_0 = 100 \text{ кг/см}^2$, $(P_s)_0 = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ мкКл/см}^2$) приведены на рисунке штриховыми линиями. Оценка по формуле (3) дает значение

$\sigma_{кр} \sim 10^2$ кГ/см² для $\alpha = 45^\circ$, а максимальное $\sigma_{кр}^{max} \sim 700$ кГ/см² отвечает углу $\alpha = 43^\circ 03'$.

К сожалению, экспериментальные зависимости P_s от σ не позволяют разделить эффекты, отвечающие только одновременному воздействию σ_{yy} , σ_{zz} или только воздействию σ_{yz} , так как σ_{yy} , σ_{zz} и σ_{yz}^2 в (2), (3) имеют одинаковую угловую зависимость. Поскольку, однако, резкое увеличение гидростатического $p_{кр}$ (в которое не входят сдвиговые компоненты типа σ_{yz}) может быть связано только с одновременным воздействием σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , то возможно, что и в нашем случае решающее влияние на $\sigma_{кр}$ имеет одновременное воздействие компонент σ_{yy} , σ_{zz} , а не σ_{yz} , т. е. в уравнениях (1), (2) $c \gg f$ и $c^* \simeq c$.

Конечно, формулы (1)–(3) дают только качественное описание экспериментальных данных. Для этого есть несколько причин. Во-первых, в (1), (2) не учтены члены разложения других степеней. Во-вторых, экспериментальные данные не являются достаточно точными, поскольку передача одноосного давления на образец должна приводить к неоднородным деформациям, а следовательно, к размытию зависимости $P_s(\sigma)$. В частности, самые большие отклонения экспериментальных кривых $P_s(\sigma)$ от расчетных вблизи $\sigma_{кр}$ могут быть связаны именно с таким размытием. В-третьих, все оценки имеют большую ошибку из-за того, что в (1)–(3) входит разность двух близких величин (так как $a > 0$, $b > 0$, но $c^* < 0$).

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Каллаев С. Н., Гладкий В. В., Кириков В. А., Иванова Е. С., Шувалов Л. А. // ЖЭТФ. 1990. Т. 96. № 5(11). С. 1804–1813.
 [2] Gesi K. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. N 1/2/3/4. P. 269–286.

Институт кристаллографии
Москва

Поступило в Редакцию
18 марта 1991 г.

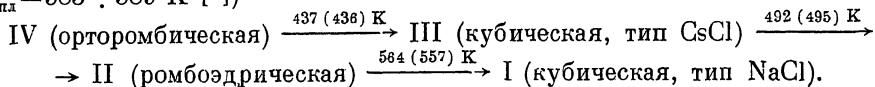
УДК 536.46.534.22.548.4

© Физика твердого тела, том 33, № 8, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 8, 1991

ПОЛИМОРФИЗМ НИТРАТОВ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ ПО АКУСТИЧЕСКИМ ДАННЫМ. НИТРАТ РУБИДИЯ

В. Н. Беломестных, Ал. А. Ботаки

Считается [1], что среди семи одновалентных нитратов полиморфизм $RbNO_3$ наиболее интересен. В качестве аргументов при этом обычно приводят два обстоятельства. Во-первых, наличие четырех высокотемпературных модификаций нитрата до перехода его твердой фазы в расплав ($T_{пл} = 583 \div 589$ К [2])



Во-вторых, степень разупорядочения формы $RbNO_3$ —I такова, что аналогична пластическим молекулярным кристаллам (структура «близка к структуре расплава» [1]). Кроме того, имеются сведения о диэлектрических трансформациях в нитрате рубидия при пониженных температурах ($T = 228$ К [3]). Акустических исследований фазовых переходов (ФП) в $RbNO_3$ не проводилось.

В настоящей работе представлен температурный спектр скорости ν и затухания (внутреннего трения Q^{-1}) продольных ультразвуковых коле-