

## Аномальное поведение упругих и неупругих свойств в сегнетоэлектрической фазе монокристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

© С.А. Гриднев, Л.П. Сафонова, О.Н. Иванов, Т.Н. Давыдова\*

Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

\*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

E-mail: gridnev@nsl.vstu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 26 мая 1998 г.)

Методом обратного крутильного маятника изучены аномальные изменения низкочастотных упругих и неупругих свойств монокристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при фазовом переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу при 223 К и в температурной области изменения знака спонтанной поляризации.

Известно (см., например, [1,2]), что сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре  $T_c = 223$  К претерпевает структурный фазовый переход из высокотемпературной ромбической ( $D_{2h}^{16}-Pnam$ ) в низкотемпературную ромбическую ( $C_{2v}-Pna2$ )-фазу, сопровождающийся возникновением спонтанной поляризации вдоль оси  $c$ . В сегнетоэлектрической фазе спонтанная поляризация  $P_s$  имеет необычную температурную зависимость: возникнув скачком в  $T_c$ , при дальнейшем охлаждении спонтанная поляризация после непродолжительного возрастания начинает постепенно уменьшаться, проходит через нуль вблизи температуры  $\sim 85$  К, и ниже этой температуры знак спонтанной поляризации меняется на противоположный [3]. Изменение знака спонтанной поляризации подразумевает сложный механизм фазового перехода, связанный, например, с появлением сегнетоэлектричества в двух различных подрешетках, так что суммарная поляризация кристалла зависит как от направления, так и от температурной эволюции спонтанных поляризаций подрешеток [4].

Наличие необычного сегнетоэлектрического фазового перехода и связанного с ним явления компенсации спонтанной поляризации при некоторой температуре ниже  $T_c$  и делает сульфат аммония одним из интересных объектов исследования среди соединений семейства  $A_2BX_4$ .

В настоящей работе исследованы структурно-чувствительные низкочастотные упругие и неупругие свойства монокристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в температурной области, включающей как  $T_c$ , так и температуру компенсации спонтанной поляризации.

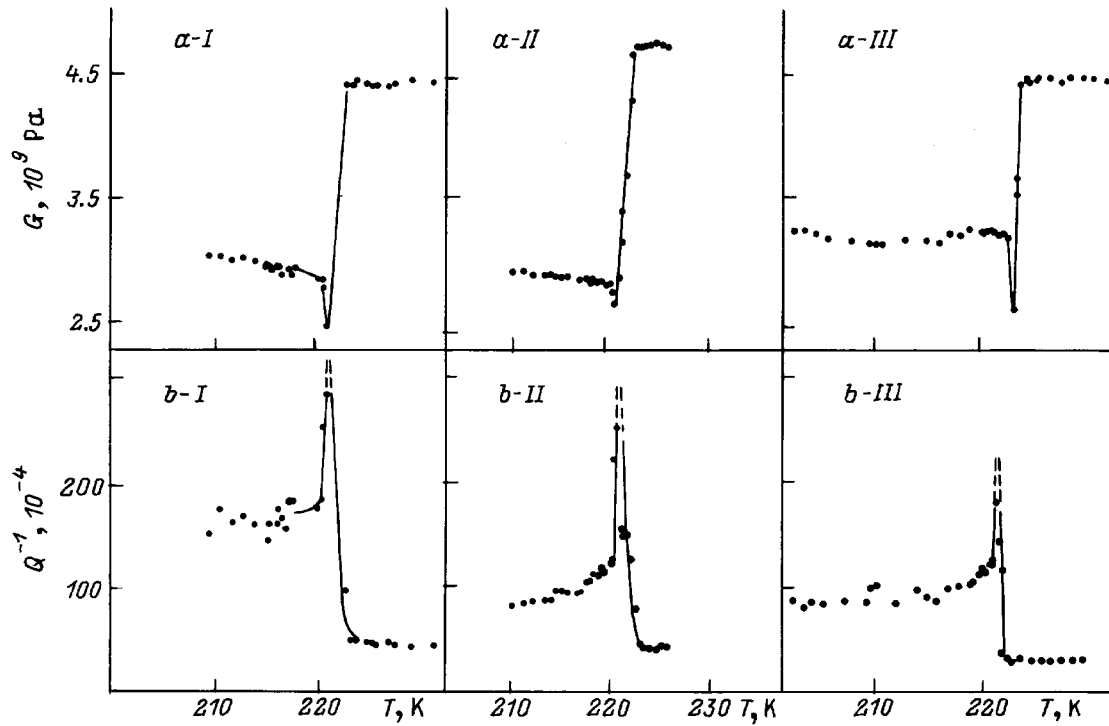
Исследованный монокристалл  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  был выращен методом испарения при температуре 303 К из насыщенного водного раствора с  $pH = 4$ . Для приготовления раствора сульфата аммония использовалось дважды перекристаллизованное вещество.

Низкочастотные упругие (модуль сдвига  $G$ ) и неупругие (внутреннее трение  $Q^{-1}$ ) свойства были измерены с помощью обратного крутильного маятника на частоте  $\sim 10$  Hz при амплитуде деформации образца  $\sim 10^{-4}$ . Измерения были проведены на образцах в виде прямоугольных брусков размером  $2 \times 2 \times 18$  mm,

ориентированных таким образом, чтобы их длинная сторона совпадала с одной из кристаллографических осей кристалла:  $a$ ,  $b$  или  $c$  ( $x$ -,  $y$ - и  $z$ -ориентация соответственно). Относительная погрешность измерения  $G$  и  $Q^{-1}$  не превышала 2 и 10% соответственно. Температура измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары с погрешностью  $\pm 0.2$  К.

На рис. 1 представлены температурные зависимости модуля сдвига и внутреннего трения образцов  $x$ -,  $y$ - и  $z$ -ориентации в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода, снятые в режиме охлаждения со скоростью 0.2 K/min. Видно, что образцы всех трех ориентаций демонстрируют качественно одинаковое поведение зависимостей  $G(T)$  и  $Q^{-1}(T)$ . В параэлектрической фазе модули упругости и внутреннее трение практически не зависят от температуры. При переходе в сегнетоэлектрическую фазу модули  $G_x$ ,  $G_y$ ,  $G_z$  резко уменьшаются по величине и при дальнейшем понижении температуры постепенно возрастают, так что в  $T_c$  температурные зависимости модулей упругости имеют минимумы. На температурных зависимостях внутреннего трения наблюдаются резкие пики  $Q^{-1}$ , соответствующие минимумам зависимостей  $G(T)$ . При  $T < T_c$  значения внутреннего трения значительно выше, а модулей упругости значительно ниже относительно своих значений при  $T > T_c$ , что свидетельствует о появлении дополнительного вклада в низкочастотные упругие и неупругие свойства  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в сегнетоэлектрической фазе.

Существование значительных аномалий упругих и неупругих свойств при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в соединении  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  является достаточно неожиданным. Такие аномалии могли бы наблюдаться при сегнетоэластическом фазовом переходе, когда изменение точечной симметрии приводит к появлению сдвиговой компоненты или к нарушению равенства некоторых компонент в матрице упругих податливостей. Сегнетоэлектрический фазовый переход в  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  сопровождается лишь появлением в  $T_c$  спонтанной поляризации, обусловленной кооперативным изменением ориентаций, положений и величин искажений групп  $\text{SO}_4$ . Матрицы же упругих податливостей  $S_{ij}$  имеют одинаковый вид и



**Рис. 1.** Температурные зависимости модуля сдвига (a) и внутреннего трения (b) монокристалла сульфата аммония для образца x- (I), y- (II) и z-ориентации (III) в окрестности  $T_c = 223$  К.

для параэлектрической фазы (точная группа симметрии  $mmm$ ) и для сегнетоэлектрической фазы ( $mm2$ ), и, следовательно, описать изменение упругих свойств при фазовом переходе  $mmm \rightarrow mm2$  на основе анализа поведения некоторых компонент  $S_{ij}$ , отсутствующих в одной и появляющихся в другой фазе, не представляется возможным.

Необходимо учесть, что при сегнетоэлектрическом фазовом переходе спонтанная поляризация может приводить к деформации кристалла, причем эта деформация может иметь либо электрострикционную, либо пьезоэлектрическую природу. Однако матрицы электрострикционных коэффициентов кристаллов ромбической структуры одинаковы, да и сама электрострикционная деформация, как правило, значительно меньше деформации, обусловленной пьезоэлектрическим эффектом. Следовательно, необходимо проанализировать изменение пьезоэлектрических свойств  $(NH_4)_2SO_4$  при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. В параэлектрической фазе  $(NH_4)_2SO_4$  пьезоэффектом не обладает, а в сегнетоэлектрической фазе пьезоэлектрический эффект имеет место, и матрица пьезомодулей  $d_{ij}$  для точечной группы симметрии  $mm2$  содержит компоненты  $d_{15}$ ,  $d_{24}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{32}$  и  $d_{33}$  [5]. Здесь компоненты  $d_{15}$  и  $d_{24}$  определяют возникновение в кристалле поляризации  $P_1$  и  $P_2$  под действием сдвигового механического напряжения, а компоненты  $d_{31}$ ,  $d_{32}$  и  $d_{33}$  устанавливают связь между поляризацией  $P_3 = P_s$  и механическими напряжениями  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$  при прямом пьезоэффекте. Вследствие же

обратного пьезоэффекта существование поляризации  $P_3$  должно приводить к деформациям  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  (вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  элементарной ячейки), связанным с  $P_3$  через пьезомодули  $g_{31}$ ,  $g_{32}$ ,  $g_{33}$ , и к соответствующим аномальным изменениям в  $T_c$  упругих податливостей  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  и  $S_{33}$ . Как деформации  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ , так и скачкообразное изменение компонент  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  и  $S_{33}$  действительно были обнаружены в  $(NH_4)_2SO_4$  при сегнетоэлектрическом фазовом переходе первого рода [6,7].

Учтем теперь, что в наших экспериментах реализовывалась деформация кручения, приводящая к сложному напряженному состоянию образца. В процессе кручения упругие свойства характеризуются так называемым модулем сдвига анизотропного материала при кручении  $G_k$ , который определяется как соответствующими сдвиговыми компонентами тензора упругой податливости, так и продольной компонентой, характеризующей деформацию образца вдоль оси кручения [8]. Анализ напряженного состояния кристаллического стержня дает следующее выражение для обратной величины модуля  $G_k^{-1}$  [8]:

$$G_k^{-1}(q) = (q \cdot Z \cdot q - E^{-1}(q)), \quad (1)$$

где  $q$  — единичный вектор вдоль оси, вокруг которой производится кручение образца,  $E^{-1}(q)$  — обратная величина модуля Юнга,  $Z$  — симметричный материальный тензор второго ранга, компоненты которого определяются компонентами тензора упругой податливости по правилу  $Z_{ji} = S_{ijkl}$  с учетом симметрии кристалла. Для

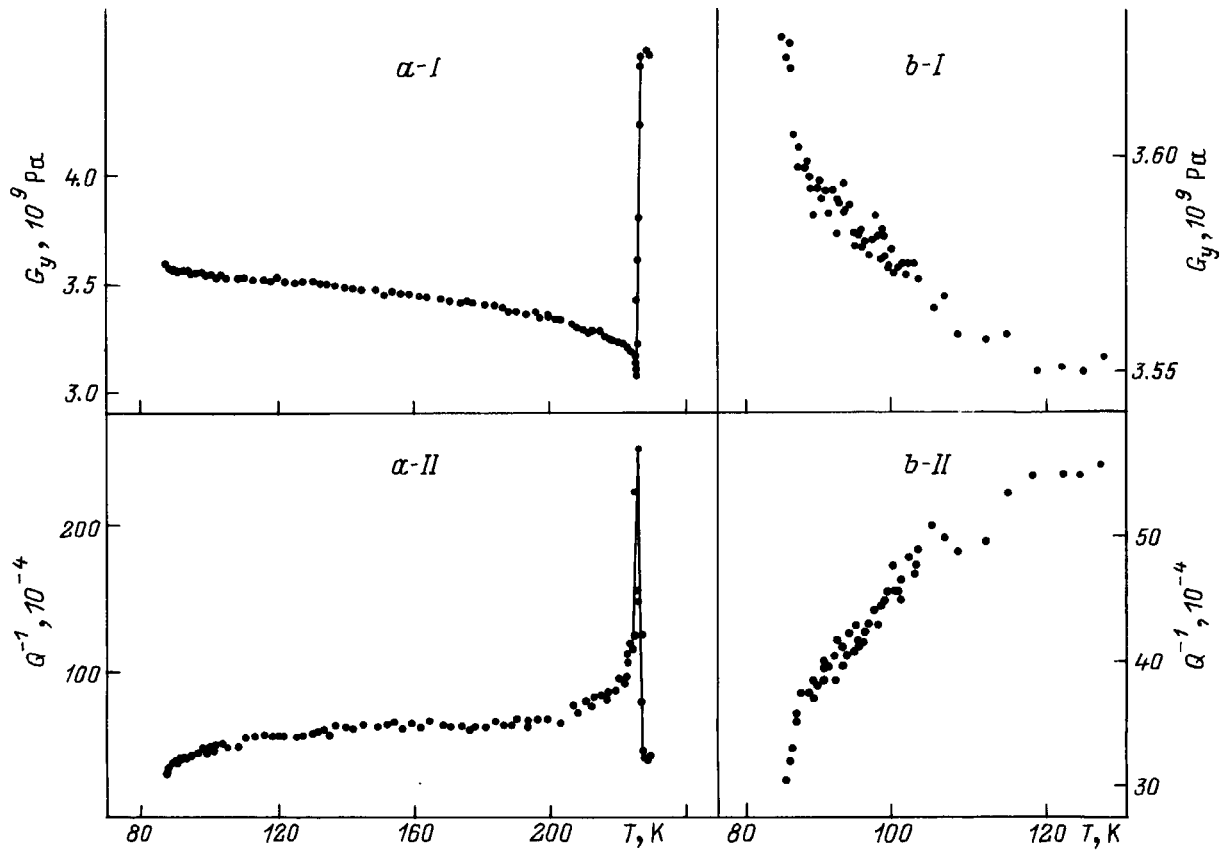


Рис. 2. Температурные зависимости модуля сдвига (I) и внутреннего трения (II) монокристалла сульфата аммония для образца у-ориентации в широком интервале температур (а) и в температурной области смены знака спонтанной поляризации (б).

ромбической системы тензор  $Z$  имеет вид

$$\begin{pmatrix} S_{11} + \frac{1}{4}S_{65} + \frac{1}{4}S_{66} & 0 & 0 \\ 0 & S_{22} + \frac{1}{4}S_{66} + \frac{1}{4}S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} + \frac{1}{4}S_{44} + \frac{1}{4}S_{55} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь диагональные компоненты соответствуют кручению кристалла вокруг осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно. Следовательно, упругие свойства кристалла при кручении могут зависеть не только от сдвиговых, но и от продольных компонент  $S_{ii}$ , входящих в уравнение (1) как в модуль Юнга, так и в компоненты тензора  $Z$ .

Очевидно, что для кристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  аномальное поведение модулей упругости  $G_x$ ,  $G_y$  и  $G_z$  (являющихся в данном случае модулями сдвига анизотропного материала при кручении) может определяться соответствующей деформацией образца вдоль направлений  $x$ ,  $y$  и  $z$ , обусловленной наличием поляризации  $P_3$  через пьезомодули  $g_{31}$ ,  $g_{32}$  и  $g_{33}$ . Поскольку ниже  $T_c$  сульфат аммония разбивается на сегнетоэлектрические домены, кручение образцов может приводить к перемещению доменных границ. Тогда в сегнетоэлектрической фазе внутреннее трение должно быть выше (так как появляется новый

механизм рассеяния энергии, связанный с колебаниями доменных границ в переменных механических полях), а модуль сдвига — ниже (так как деформация образца может осуществляться посредством перемещения доменных границ) относительно своих значений в параэлектрической фазе. Именно такие закономерности и наблюдались в эксперименте.

Если наше предположение о том, что низкочастотные упругие и неупругие свойства  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в сегнетоэлектрической фазе связаны со спонтанной поляризацией, справедливо, то интересно было бы исследовать температурные зависимости  $G$  и  $Q^{-1}$  вблизи температуры смены знака спонтанной поляризации ( $\sim 85$  К). Зависимости  $G(T)$  и  $Q^{-1}(T)$ , снятые для образца у-ориентации в широкой температурной области при охлаждении в сегнетоэлектрическую фазу, представлены на рис. 2. Видно, что при понижении температуры внутреннее трение монотонно уменьшается, а модуль сдвига возрастает. При охлаждении до температурной области компенсации спонтанной поляризации внутреннее трение начинает резко падать, в модуль сдвига быстро расти (рис. 2, б). Такое поведение можно объяснить, учитывая, что существенный вклад в температурные зависимости  $G$  и  $Q^{-1}$  вносит динамика доменных границ. При температуре компенсации поляризации  $P_s = 0$ . Следовательно,

образец не будет разбит на домены, и доменный вклад, обеспечивающий высокие значения внутреннего трения и низкие значения модуля сдвига в сегнетоэлектрической фазе, будет отсутствовать.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-02-16055).

## Список литературы

- [1] T. Yamaguchi, T. Tomita, N. Ikarashi. *Ferroelectrics* **169**, 173 (1995).
- [2] А.К. Таганцев, И.Г. Синий, С.Д. Прохорова. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **1**, 12, 2082 (1985).
- [3] H.G. Unruh. *Solid State Commun.* **8**, 23, 1951 (1970).
- [4] V. Dvorak, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **41**, 2, 548 (1976).
- [5] Дж. Най. *Физические свойства кристаллов*. Мир, М. (1967). 385 с.
- [6] Н.А. Романюк, В.М. Габа, З.М. Урсул. *УФЖ* **33**, 9, 1381 (1988).
- [7] T. Ikeda, K. Fujibayashi, T. Nagai, J. Kobayashi. *Phys. Stat. Sol. (a)* **16**, 279 (1973).
- [8] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. *Основы кристаллофизики*. Наука, М. (1975). 355 с.