

## ТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ КРИСТАЛЛА

С.Н.Каллаев, А.А.Абдуллаев, В.В.Гладкий

Дагестанский институт физики АН СССР  
367000, Махачкала

Поступила в редакцию 4 ноября 1991 г.

В несоразмерной фазе сегнетоэлектрика  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  обнаружен аномальный термополяризационный эффект: диэлектрическая поляризация, индуцируемая градиентом температуры, имеет нетривиальную температурную зависимость и не исчезает при уменьшении градиента до нуля. Обсуждается связь аномалий эффекта с особенностями других физических свойств несоразмерных фаз.

Термополяризационным называют эффект появления в сплошной среде диэлектрической поляризации  $P_i$ , пропорциональной градиенту температуры  $\partial T/\partial x_j$ ,

$$P_i = b_{ij} \partial T / \partial x_j, \quad (1)$$

где  $b_{ij} = b_{ij}^{(\tau)} + b_{ij}^{(\kappa)}$ ;  $b_{ij}^{(\tau)}$  - термодинамический, а  $b_{ij}^{(\kappa)}$  - кинетический вклад в эффект <sup>1,2</sup>. Первый вклад является результатом появления из-за неоднородного распределения температуры градиента деформации  $\partial u_{kl} / \partial x_j = \alpha_{kl} \partial T / \partial x_j$  ( $\alpha_{kl}$  - тензор теплового расширения), который, в свою очередь, индуцирует поляризацию  $P_i = \gamma_{ijkl} \partial u_{kl} / \partial x_j$  (флексозлектрический эффект), и тогда  $b_{ij}^{(\tau)}$  в (1) равен

$$b_{ij}^{(\tau)} = \gamma_{ijkl} \alpha_{kl}. \quad (2)$$

Если учесть в плотности свободной энергии инварианты  $\epsilon_{ii}^{-1} P_i^2$  и  $r_{ijkl} P_i \partial u_{kl} / \partial x_j$ , то нетрудно убедиться в том, что  $\gamma_{ijkl} = (\epsilon_{ii}) r_{ijkl}$  и равенство (2) примет вид

$$b_{ij}^{(\tau)} = (\epsilon_{ii}) r_{ijkl} \alpha_{kl}. \quad (3)$$

Здесь  $(\epsilon_{ii})$  - главное значение тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{ij}$  в направлении оси  $X_i$ .

Кинетический вклад в эффект связан с фононным механизмом возникновения поляризации. Коэффициент  $b_{ij}^{(\kappa)}$ , так же как  $b_{ij}^{(\tau)}$ , пропорционален  $\epsilon^{-1}$ , поэтому максимального эффекта следует ожидать в сегнетоэлектриках.

Экспериментально эффект обнаружен в <sup>2</sup>, где значение  $b_{ij}$  близко по порядку величины к теоретическим оценкам (1)-(3) <sup>1</sup>. В <sup>3</sup> эффект исследован в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

В настоящей статье приводятся результаты обнаружения качественно новых особенностей термополяризационного эффекта, обусловленных спецификой физических свойств несоразмерной фазы (н-фазы) сегнетоэлектрика.

Объект исследования - кристалл  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  (пространственная группа  $Pm\bar{c}n$ ) со структурными фазовыми переходами при  $T_i \simeq 300$  и  $T_c \simeq 190$  К. Промежуточная фаза - несоразмерная, модулированная вдоль оси  $c$  ( $X_3$ ). Низкотемпературная фаза - полярная со спонтанной поляризацией вдоль оси  $b$  ( $X_2$ ) (несобственный сегнетоэлектрик, пространственная группа  $Pn2_1a$ ) <sup>4</sup>. Образцы кристалла имели форму бруска с ребрами размером  $3,5 \times 3,2 \times 3,8$  мм,

ориентированными соответственно вдоль кристаллографических осей  $a, b, c$ . На грани, перпендикулярные  $b(X_2)$ , серебряной пастой наносились электроды. Измерение поляризации проводилось электрометрическим методом. Для исследования использовался оптический вакуумный криостат. Градиент температуры  $\sim 40$  К/см вдоль оси  $X_2$  создавался инфракрасным источником и контролировался двумя термодарами, расположенными на гранях образца. Одна из этих граней находилась при постоянной температуре благодаря хорошему тепловому контакту с медной подложкой. Другая грань, электрод на которой заземлялся, облучалась тепловым потоком. Точность поддержания температуры на гранях не хуже 0,15 К. Измерения проводились после охлаждения кристалла до заданной температуры.

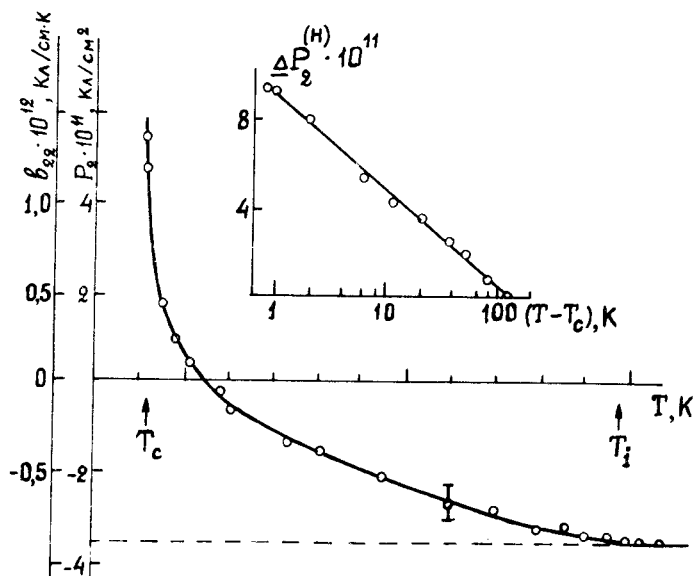


Рис. 1. Температурная зависимость термополяризационного эффекта в несоизмерной фазе кристалла  $Rb_2ZnCl_4$ .  $P_2$  - поляризация при  $\partial T/\partial x_2 = 40$  К/см,  $b_{22}$  - термополяризационный коэффициент. На вставке: приращение поляризации  $\Delta P_2^{(H)}$  в несоизмерной фазе

На рис.1 показана температурная зависимость поляризации  $P_2$ , возникающей при  $\partial T/\partial x_2 = 40$  К/см, и термополяризационного коэффициента  $b_{22}$ . В исходной однородной фазе ( $T > T_i$ ) значение  $P_2$  (и  $b_{22}$ ) практически не зависит от  $T$ . Зависимость появляется только в н-фазе ( $T_c < T < T_i$ ), и  $P_2$  резко возрастает при приближении к точке  $T_c$  перехода в соизмерную полярную фазу. Отметим, что в исследованных образцах кристалла в соответствии с равенством (1) при изменении знака  $\partial T/\partial x_2$  изменяется знак  $P_2$ , а при  $\partial T/\partial x_2 = 0$  изменение однородной по образцу температуры не приводит к появлению  $P_2$  (отсутствует обычный пирозлектрический эффект), т.е. наблюдаемое изменение  $P_2$  является результатом только термополяризационного эффекта. Значение  $b_{22}$  близко по порядку величины к данным <sup>2</sup> и к оценкам по формуле (3). В полярной фазе ( $T < T_c$ ) измерения не проводились в связи с тем, что эффект замаскирован обычным пирозлектрическим эффектом.

Выделим две новые особенности эффекта, отсутствующие в <sup>2,3</sup>. Первая особенность - добавочный температурно зависящий вклад в эффект за счет н-фазы  $\Delta P_2^{(H)}$  (вставка на рис.1) имеет знак, противоположный знаку эффекта в однородной фазе. В результате  $P_2$  ( $b_{22}$ ) при  $T \simeq 205$  К проходит через нулевое

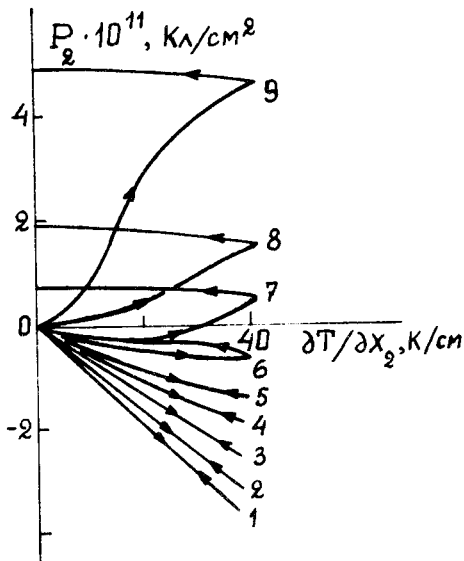


Рис. 2. Зависимость поляризации  $P_2$  от градиента температуры  $\partial T/\partial x_2$  в области несоответствующей фазы кристалла  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  при различных температурах 1 - 302, 2 - 295, 3 - 270, 4 - 245, 5 - 228, 6 - 213, 7 - 202, 8 - 197, 9 - 192 К

значение. Вторая особенность - зависимость  $P_2$  от  $\partial T/\partial x_2$  имеет вид петли гистерезиса, более выраженной при температурах, близких к  $T_c$ . Гистерезис имеет остаточную  $P_2$  (рис.2). Таким образом, градиент температуры может перевести образец кристалла, находящегося в н-фазе, в состояние с отличной от нуля поляризацией. Новое состояние довольно устойчиво, время релаксации к прежнему состоянию  $\sim 1$  час и быстро увеличивается при  $T \rightarrow T_c$ .

Рассмотрим результаты измерений несколько подробнее. Тепловая деформация  $u_{ii}$  и  $\alpha_{ii} = \partial u_{ii}/\partial T$  в н-фазе должны иметь приращения  $\Delta u_{ii}^{(n)}$ ,  $\Delta \alpha_{ii}^{(n)}$ , отвечающие амплитуде параметра порядка  $\rho$  ( $\rho = 0$  при  $T \geq T_i$ ,  $\rho \neq 0$  при  $T < T_i$ ):  $u_{ii} = u_{ii}^0 + \Delta u_{ii}^{(n)}$ ,  $\alpha_{ii} = \alpha_{ii}^0 + \Delta \alpha_{ii}^{(n)}$  ( $u_{ii}^0$ ,  $\alpha_{ii}^0$  - величины при  $\rho = 0$ ). Поскольку свободная энергия исследуемого кристалла <sup>4</sup> включает инварианты  $c_{ijj}u_{ii}u_{jj} + a^{(i)}u_{ii}\rho^2$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ), эти приращения должны иметь вид  $\Delta u_{ii}^{(n)} = A^{(i)}\rho^2$ ,  $\Delta \alpha_{ii}^{(n)} = A^{(i)}d\rho^2/dT$ , где константы  $A^{(i)}$  выражаются через коэффициенты упругости  $c_{ijj}$  и константы  $a^{(i)}$ . Знаки  $\Delta u_{ii}^{(n)}$ ,  $\Delta \alpha_{ii}^{(n)}$  определяются знаками  $A^{(i)}$  (или  $a^{(i)}$ ), которые, вообще говоря, произвольны ( $d\rho^2/dT < 0$  <sup>4</sup>). Для исследуемого кристалла  $\alpha_{11}^{(n)} > 0$ ,  $\Delta \alpha_{11}^{(n)} > 0$ ;  $\alpha_{22}^0 > 0$ ,  $\Delta \alpha_{22}^{(n)} > 0$ ;  $\alpha_{33}^0 > 0$ , но  $\Delta \alpha_{33}^{(n)} < 0$ , т.е.  $A^{(1)} < 0$ ,  $A^{(2)} < 0$ , но  $A^{(3)} > 0$ . Вблизи  $T_c$  значение  $\Delta \alpha_{33}^{(n)}$  резко возрастает по абсолютной величине, так что  $\alpha_{33} = \alpha_{33}^0 + \Delta \alpha_{33}^{(n)}$  становится отрицательным (см. <sup>4</sup>). Следовательно, согласно формулам (1) и (3) поляризация  $P_2 = (\gamma_{2211}\alpha_{11} + \gamma_{2222}\alpha_{22} + \gamma_{2233}\alpha_{33})\partial T/\partial x_2$  и  $b_{22}^{(\pi)} = (\epsilon_{22})(r_{2211}\alpha_{11} + r_{2222}\alpha_{22} + r_{2233}\alpha_{33})$ , изменяющиеся с температурой как  $\epsilon d\rho^2/dT$ , должны изменить знак (как на рис.1, 2), если третий (отрицательный) член в скобках будет больше по абсолютной величине суммы двух других. Из сравнения значений  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$  в <sup>4</sup> следует также, что для этого  $\gamma_{2233}$  ( $r_{2233}$ ) должен быть больше  $\gamma_{2211}$  ( $r_{2211}$ ) и  $\gamma_{2222}$  ( $r_{2222}$ ). К сожалению, данные измерения констант  $\gamma_{ijkl}$  (или  $r_{ijkl}$ ) отсутствуют. Возможно, однако, что необходимые условия на коэффициенты выполняются, и инверсия знака  $P_2$  (или  $b_{22}$ ), как и  $\alpha_{33}$ , обусловлена нелинейной зависимостью тепловой деформации от параметра порядка, характерной для несоответствующих сегнетоэлектриков.

Спецификой н-фазы кристаллов является множество метастабильных состояний, обусловленных закреплением несоответствующей сверхструктуры на различных неоднородностях кристалла (см. <sup>4</sup>). Каждое состояние характеризуется

определенными термодинамическими параметрами, в частности деформацией. Переход из одного состояния в другое можно осуществить различными внешними воздействиями, и после прекращения воздействия кристалл оказывается "замороженным" в новом состоянии (структурная память). По-видимому, гистерезисный вид зависимостей  $P_2$  от  $\partial T/\partial x_2$  с остаточными  $P_2$  (рис.2) есть проявление этой же особенности  $n$ -фазы, только при неоднородном внешнем воздействии. Действительно, градиент  $T$  индуцирует неоднородное распределение деформаций, которое сохраняется и после "выключения" градиента  $T$  вместе с возникшей вследствие флексоэлектрического эффекта поляризацией  $P_2$ . Так же как и в случае однородных воздействий на кристалл эффект сильнее выражен при температурах, близких к  $T_c$ . Отметим, что неконтролируемый градиент  $T$  может быть одной из причин наблюдения в  $n$ -фазе спонтанной поляризации, которая запрещена симметрией однородного бесконечного кристалла.

- 
1. Гуревич В.Л., Таганцев А.К., Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, 106.
  2. Холкин А.Л., Трепаков В.А., Смоленский Г.А., Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, 103.
  3. Струков Б.А., Давтян А.В., Кротов С.С., ФТТ, 1985, 27, 364.
  4. Incommensurate Phases in Dielectrics 1. Fundamentals, ed., R.Blinic and A.P.Levanyuk. Amsterdam: North-Holland, 1986.