

ПОДАВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В КРИСТАЛЛАХ ТМА–ZnCl₄ МАЛЫМ МЕХАНИЧЕСКИМ НАПРЯЖЕНИЕМ

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

Обнаружен эффект исчезновения спонтанной поляризации под влиянием малого одноосного механического напряжения сжатия в кристаллах тетрахлорцинката-тетраметиламмония. Эффект носит обратимый характер и связан с близостью состояния кристалла к критической точке на фазовой диаграмме напряжение–температура.

Известно, что благодаря пьезоэлектрическому эффекту механические напряжения могут активно влиять на состояние и физические свойства сегнетоэлектриков: выбирая компоненту тензора напряжения, линейно связанную с поляризацией, можно перевести кристалл из неполярной фазы в полярную, из полидоменного состояния в монодоменное и обратно и при этом получить максимальное изменение диэлектрических свойств¹.

В настоящем сообщении приводятся результаты обнаружения эффекта гигантского изменения диэлектрических свойств при воздействии одноосного механического напряжения, который приводит в конечном итоге, в отличие от обычного пьезоэлектрического эффекта, к обратимому исчезновению сегнетоэлектричества в кристалле.

Объект исследования – кристалл тетрахлорцинката-тетраметиламмония, $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$ (ТМА–ZnCl₄), имеющий пять структурных фазовых переходов: $Pm\bar{c}n(D_2^1/h) \rightarrow$ несоразмерная фаза $\rightarrow P2_1cn(C_{2v}^2) \rightarrow P112_1/n(C_{2h}^5) \rightarrow P12_1/c1(C_{2h}^5) \rightarrow P2_12_12_1(D_2^4)$ соответственно при $+20^\circ$, $+6,6^\circ$, $+3,3^\circ$, -92° , -112° С. В единственной сегнетоэлектрической фазе C_{2v}^2 спонтанная поляризация направлена вдоль оси $a(X)$; параметр ячейки вдоль оси $c(Z)$ в пять раз больше, чем в исходной высокотемпературной фазе D_2^1/h ². При всестороннем давлении $p \geq 1000$ бар полярная фаза исчезает².

Исследования проводились на монокристалле, выращенном из раствора. Образцы представляли собой прямоугольные бруски размером $2,5 \times 2,8 \times 5$ мм, ребра которых ориентированы вдоль кристаллофизических осей координат X, Y, Z ромбической ячейки высокотемпературной фазы. На грани образцов, перпендикулярные полярной оси $a(X)$, наносились электроды из серебряной пасты. Диэлектрическая проницаемость ϵ_a измерялась на частоте 1,6 кГц с помощью стандартного емкостного моста, а спонтанная поляризация P_s – по петлям диэлектрического гистерезиса зависимости поляризации P_a от электрического поля E_a на частоте 50 Гц¹.

Аномальное влияние на диэлектрические свойства и структурные переходы в полярную фазу имеет напряжение σ_{zz} сжатия–растяжения вдоль оси Z (направление упятерения ячейки в полярной фазе, или модуляции структуры в несоразмерной фазе). На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ_a в области обоих переходов в сегнетоэлектрическую фазу для различных значений напряжения сжатия σ_{zz} . Видно, что с ростом σ_{zz} происходят следующие изменения. Резко уменьшаются значение ϵ_a во всем сегнетоэлектрическом интервале температур, а также величины температурного гистерезиса и скачков ϵ_a в точках перехода – фазовые переходы 1-го рода становятся непрерывными. Однако аномалии ϵ_a в точках переходов не исчезают и на температурной кривой ϵ_a вместо скачков ϵ_a появляются точки перегиба, которые слабо смещаются по температуре навстречу друг другу с дальнейшим увеличением σ_{zz} . Петля диэлектрического гистерезиса с ростом σ_{zz} также существенно трансформируется (рис. 2, а): ее амплитуда и ширина постепенно уменьшаются, и при $\sigma_{zz} > 20$ кг/см² петля практически вырождается в прямую линию – спонтанная поляризация исчезает (рис. 2а, б).

Изменения диэлектрических свойств обратимы: при снятии напряжения σ_{zz} все диэлектрические характеристики практически (с точностью до 10%) восстанавливают свои прежние значения. Время установления равновесных значений не превышает 1 с.

Температурная область существования P_s (сегнетоэлектрической фазы) при сжатии кристалла уменьшается быстрее, чем интервал между аномалиями ϵ_a (рис. 1 и 2, в). Поэтому часть фазовой диаграммы $\sigma_{zz} T$, построенной по данным регистрации температурных аномалий ϵ_a и температурным точкам, в которых P_s обращается в нуль, имеет дополнительные ветви, стремящиеся соединиться с увеличением σ_{zz} приблизительно в середине исследуемого температурного интервала (рис. 3). Остается не ясным, какие фазы реализуются в кристалле между двумя аномалиями ϵ_a (весьма слабыми) после того, как полярная фаза подавляется напряжением σ_{zz} .

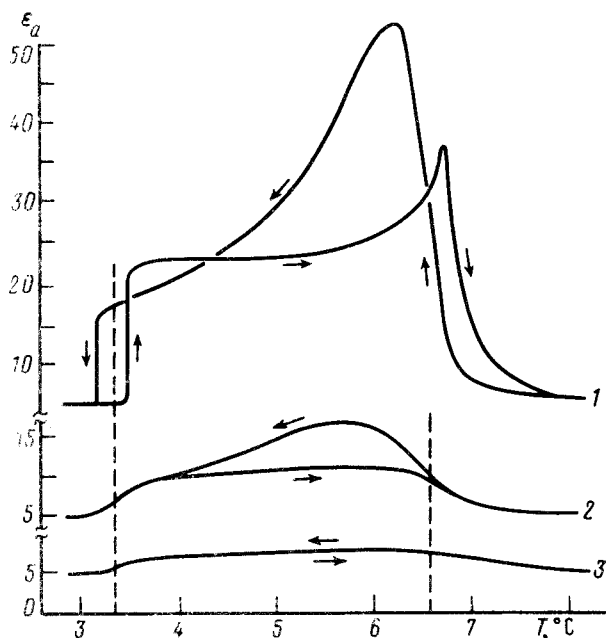


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_a кристалла TMA-ZnCl₄ при различных напряжениях сжатия σ_{zz} . 1. — $\sigma_{zz} = 0$; 2. — 20; 3. — 40 кГ/см²

Отметим, что при всестороннем сжатии кристалла одна из ветвей фазовой pT -диаграммы, ограничивающей полярную фазу, так же как и в нашем случае на рис. 3, появляется только при давлении $p \neq 0$. Очевидно, что в обоих случаях имеет место сначала расщепление фазы на две или три соответственно при конечных значениях $p \neq 0$ и $\sigma_{zz} \neq 0$, а затем при больших значениях p и σ_{zz} полное исчезновение полярной фазы.

Напряжение σ_{zz} и всестороннее давление p не изменяют симметрию кристалла ни в исходной высокотемпературной фазе $Pm\bar{c}n$, ни в полярной $P2_1cn$, и являются инвариантными величинами. Поэтому в соответствии с теоретико-групповым анализом ³ коэффициенты перед инвариантными комбинациями различных величин в термодинамическом потенциале, описывающем всю последовательность фазовых переходов в кристалле, могут зависеть от σ_{zz} . Тот факт, что полярная фаза является неустойчивой по отношению к малым σ_{zz} , свидетельствует о том, что состояние кристалла находится близко на $\sigma_{zz} T$ -диаграмме к критической точке, в которой сходятся линии трех различных фаз.

Обращают на себя внимание чрезвычайно большие изменения диэлектрических характеристик кристалла во всем интервале существования полярной фазы при сжатии его сравнительно небольшим напряжением. Так, $\sigma_{zz} = 20$ кГ/см² приводит к уменьшению ϵ_a в десять раз (рис. 1) и к изменению P_s от 0,01 мкКл/см² практически до нуля (рис. 2б). Коэффициенты, определяющие чувствительность (среднюю) к напряжению, соответственно равны $K_\epsilon = (\Delta\epsilon/\epsilon)/\sigma_{zz} \approx 0,5$ кГ⁻¹ см², $D = \Delta P_s/\sigma_{zz} = 5 \cdot 10^{-4}$ мкКл/кГ = $2 \cdot 10^{-6}$ ед. СГСЭ. Коэффициент D по величине близок к пьезоэлектрическому коэффициенту d многих сегнетоэлектриков ¹.

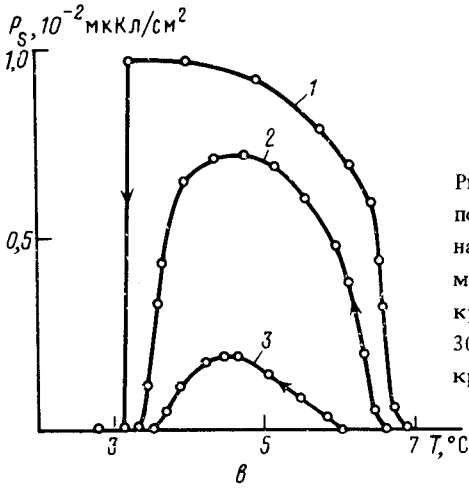
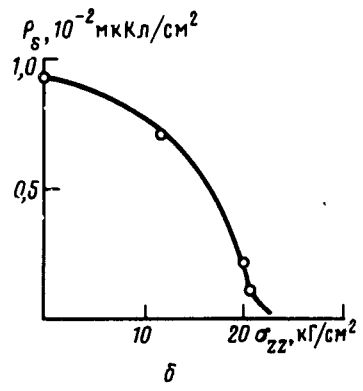
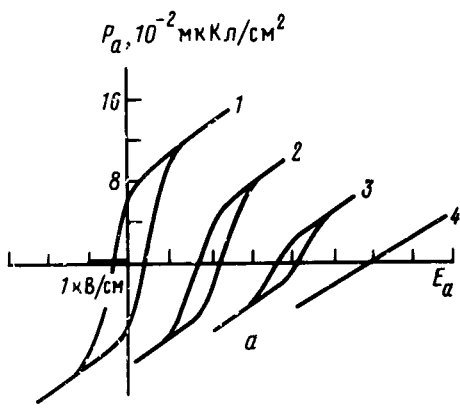


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса зависимости поляризации P_a от электрического поля E_a (а) и спонтанная поляризация P_s (б) при $+5^\circ\text{C}$; температурная зависимость P_s (в) при различных напряжениях сжатия σ_{zz} для кристалла TMA-ZnCl_4 . 1. — $\sigma_{zz} = 0$; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30 кг/см^2 . Измерения проводились после охлаждения кристалла до заданной температуры

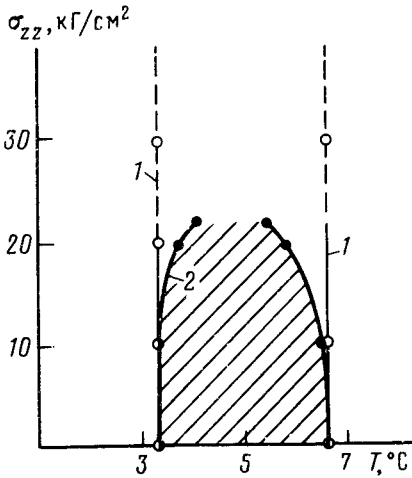


Рис. 3. Фазовая диаграмма напряжение σ_{zz} — температура T кристалла TMA-ZnCl_4 по данным измерения диэлектрической проницаемости ϵ_a (1) и спонтанной поляризации P_s (2). Область полярной фазы заштрихована, измерения в каждой температурной точке проведены после охлаждения кристалла

Представляет интерес попытка обнаружения аналогичного эффекта в других кристаллах, имеющих последовательность нескольких фазовых переходов. А число таких кристаллов, решетка которых легко теряет стабильность относительно различных искажений, в настоящее время достаточно велико.

Авторы признательны проф. Ш.Савада за кристаллы, предоставленные для исследования.

Литература

1. *Иона Ф., Ширани Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М: Мир, 1965,
2. *Shimizu H. et al.* J. Phys. Soc. Jap., 1980, 49, 223.
3. *Mashiyama H.* J. Phys. Soc. Jap., 1980, 49, 2270.

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова
Академии наук СССР

Институт физики
Дагестанского филиала Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21 июня 1989 г.