

МАКРОСКОПИЧЕСКИЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ КРИСТАЛЛА В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

В.В.Гладкий, В.А.Кириков

Предлагается электрический метод исследования структурных изменений при фазовых переходах в неполярных кристаллах. Метод основан на регистрации изменения потенциала ϕ электростатического поля, создаваемого макроскопическим квадрупольным моментом. Возможности метода и его эффективность иллюстрируются на примере измерения нелинейных зависимостей ϕ от температуры и механического напряжения в кристалле NH_4Br в области перехода из кубической фазы в тетрагональную.

Известно [1], что потенциал поля, возбуждаемого кристаллом неполярного класса, равен

$$\phi = \int_V q_{ij} \frac{\partial^2(r^{-1})}{\partial x_i \partial x_j} dV, \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (1)$$

где q_{ij} — плотность квадрупольного момента, являющаяся симметричным тензором второго ранга, r — расстояние от элемента dV до точки наблюдения ϕ .

Если q_{ij} одинакова во всем объеме кристалла, то в системе координат, в которой матрица q_{ij} диагональна, потенциал можно представить в виде

$$\phi = \int_S q_{ii} n_i \frac{\partial(r^{-1})}{\partial x_i} dS, \quad (2)$$

где S — поверхность кристалла, n_i — проекции внешней нормали к S .

Пользуясь (2) можно найти ϕ для каждого конкретного случая. Для всех кубических кристаллов $q_{11} = q_{22} = q_{33}$ и $\phi = 0$ везде, а для кристаллов, имеющих ось симметрии выше второго порядка ($q_{11} = q_{22} \neq q_{33}$),

$$\phi = k(q_{33} - q_{11}), \quad (3)$$

где $k = \int_S n_3 \frac{\partial(r^{-1})}{\partial x_3} dS$ зависит от формы кристалла и точки наблюдения ϕ .

Если с помощью внешнего воздействия изменить величину q_{ij} , то между двумя точками на поверхности кристалла можно измерить возникающую при этом разность потенциалов $\Delta\phi$. Экспериментальная оценка $\Delta\phi$ в различных центросимметричных кристаллах некубических классов проводилась при изменении температуры и механического напряжения в [2].

Согласно (2) и (3) изменение ϕ может служить мерой искажения симметрии кристалла. В связи с этим возникает вопрос, нельзя ли использовать измерение $\Delta\phi$ для исследования несегнетоэлектрических фазовых переходов. Действительно, возникающая спонтанно при переходе компонента деформации u_{ij} должна сопровождаться спонтанным изменением компоненты q_{ij} , преобразующейся так же, как u_{ij} , и поля ϕ . В этом случае измерение зависимостей $\Delta\phi$ от механического напряжения σ_{ij} , сопряженного u_{ij} , и температуры T могло бы дать такую же информацию о термодинамических особенностях перехода, как и измерение зависимостей поляризации от электрического поля и T у сегнетоэлектриков.

Возможность исследования фазовых переходов по данным регистрации $\Delta\phi$ была проверена нами на кристалле NH_4Br , претерпевающим при $T \approx 235\text{K}$ переход из центросимметричной кубической фазы $R\bar{3}m$ в центросимметричную тетрагональную $P4/nmm$ с удвоением элементарной ячейки [3]. Образец имел форму прямоугольного параллелепипеда $3 \times 3 \times 5 \text{ мм}^3$. Разность потенциалов измерялась электрометром УТ-6801А между двумя электродами, один из которых наносился на грани, перпендикулярные оси z , а другой в виде полосы шириной $1,5 \text{ мм}$ — на боковые грани (рис. 1). Емкость образца $C_0 = 0,07 \text{ пф}$, а входная емкость электрометра и подводящих контактов $C_3 = 200 \text{ пф}$. Вдоль оси образца z пе-

редавалось механическое напряжение сжатия σ . Расчет по формуле (3) дает для выбранной геометрии образца и электродов $\Delta\phi \approx 3\pi(q_{33} - q_{11})$.

Измерения зависимостей $\Delta\phi$ от σ и T показали, что в кубической фазе кристалла спонтанная $\Delta\phi = 0$, а индуцированная $\Delta\phi = g\sigma$ с величиной $g = 10^{-9}$ ед. CGSE. В тетрагональной фазе появляется спонтанная $\Delta\phi$, а зависимость $\Delta\phi(\sigma)$ имеет вид петель, аналогичных петлям диэлектрического гистерезиса у сегнетоэлектриков. Наблюдение в кубической фазе индуцированной $\Delta\phi$ является демонстрацией своеобразного пьезоэлектрического эффекта в centrosymmetric кубическом кристалле, в котором обычный пьезоэффект отсутствует.

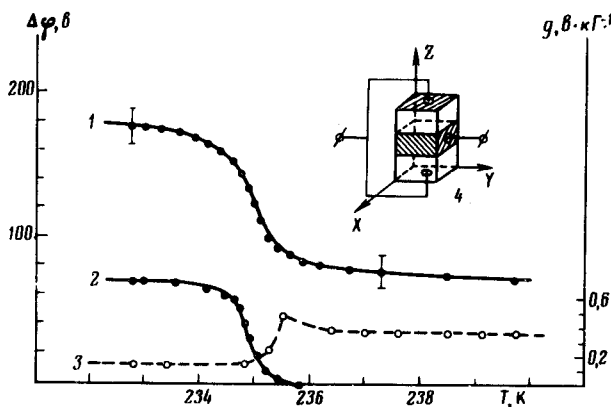


Рис. 1. Температурная зависимость разности потенциалов $\Delta\phi$, пропорциональной изменению квадрупольного момента кристалла NH_4Br , при напряжении сжатия $\sigma_{zz} = 200 \text{ кг/см}^2$ (1), остаточной $\Delta\phi$ при $\sigma_{zz} = 0$ (2) и пьезокоэффициента $g = \Delta\phi/\sigma_{zz}$ при $\sigma_{zz} = 50 \text{ кг/см}^2$ (3). Форма образца кристалла и электродов (4)

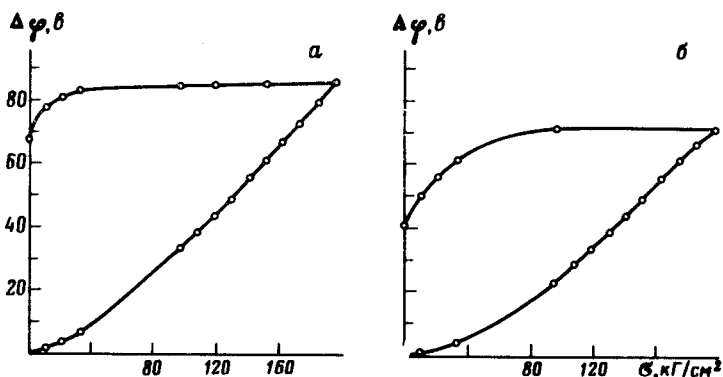


Рис. 2. Зависимость разности потенциалов $\Delta\phi$ от напряжения сжатия σ_{zz} в несимметричной фазе NH_4Br при температуре 234,3K (а) и 234,9K (б)

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\Delta\phi$ при $\sigma = 200 \text{ кг/см}^2$ и остаточной $\Delta\phi$ при $\sigma = 0$, измеренные при непрерывном нагревании образца (в течение 20 минут) после его охлаждения под нагрузкой $\sigma = 200 \text{ кг/см}^2$; а также пьезокоэффициента $\Delta\phi/\sigma$ для $\sigma = 50 \text{ кг/см}^2$. Насыщение петель выражено недостаточно отчетливо из-за высокого коэрцитивного напряжения σ (рис. 2).

Оценим, какую минимальную деформацию NH_4Br можно зарегистрировать с помощью измерения $\Delta\phi$. Принимая $(\Delta\phi)_{\text{min}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ в}$ (чувстви-

тельность электрометра) и податливость $s_{33} = 3 \cdot 10^{-12}$ ед. CGSE [3], получим $(u_{33})_{min} = s_{33} \frac{C_9}{C_0} \frac{(\Delta\phi)_{min}}{g} = 4 \cdot 10^{-7}$, что по порядку величины сов-

падает с чувствительностью dilatометрических методов.

Приведенная здесь оценка $(u_{33})_{min}$ не является предельной, так как современные электрометрические средства измерения позволяют увеличить чувствительность по напряжению, по крайней мере, еще на один порядок.

В кристаллах NH_4Br величины u_{ij} и q_{ij} не являются параметром фазового перехода и малые спонтанные u_{ij} и q_{ij} появляются как следствие более сложной перестройки структуры, являясь, по-видимому, эффектами второго порядка [3]. Естественно ожидать, что в случае фазовых переходов, для которых u_{ij} (или q_{ij}) играет роль параметра, изменения $\Delta\phi$ будут значительно больше.

Регистрацию изменения квадрупольного момента неполярных кристаллов можно проводить при одновременном измерении других физических величин, например, теплоемкости, что является преимуществом предлагаемого метода при комплексном исследовании структурных фазовых переходов.

Авторы признательны О.В.Саксу за консультацию по методам электрометрии, А.П.Леванюку и Л.А.Шувалову за интерес к работе и полезные обсуждения.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
14 апреля 1977 г.

Литература

- [1] W.Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, 1928.
- [2] W.Voigt. Nachr. Ges. d. Wiss. Gött. (math.-phys. Kl), 394, 1905,
- [3] C.W.Garland, C.F.Yarnell. J.Chem. Phys., 44, 1112, 1966.