

ПОДАВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В КРИСТАЛЛАХ ТМА—CoCl₄ ОДНООСНЫМ МЕХАНИЧЕСКИМ НАПРЯЖЕНИЕМ

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

В [1] обнаружен эффект подавления сегнетоэлектричества в кристаллах ТМА—ZnCl₄ малым одноосным механическим напряжением. Эффект обратим — при снятии напряжения восстанавливаются прежние значения спонтанной поляризации. Ниже приводятся результаты обнаружения аналогичного эффекта в кристаллах $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ (ТМА—CoCl₄).

Кристалл ТМА—CoCl₄ при атмосферном давлении имеет шесть фазовых переходов при —151, —81, 3.0, 4.6, 7.1 и 20 °С и семь фаз I, II, III, IV, V, VI, VII, обозначенных в порядке их появления при понижении температуры [2]. Высокотемпературная фаза I имеет ромбическую ячейку $Ptсn$ (D_{2h}^{16}), фаза II — несоразмерную сверхструктуру с волновым вектором $q_0 = (2/5 + \delta) c^*$, $c^* = 2\pi/c$. Фаза III — соразмерная полярная $P2_1сn$ (C_{2v}^3) ($\delta = 0$), спонтанная поляризация направлена вдоль оси a (X).

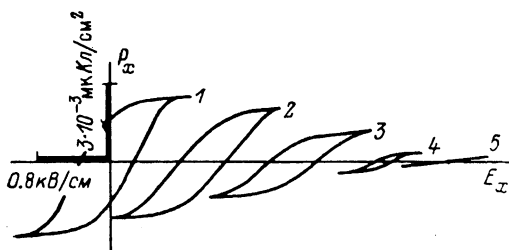


Рис. 1. Трансформация петли диэлектрического гистерезиса под воздействием напряжения σ_{yy} для ТМА—CoCl₄.

1 — 0, 2 — 7, 3 — 14, 4 — 21, 5 — 25 кГ/см². $T = 7.9$ °С.

Фаза IV — несоразмерная с $q_0 = (2/5 - \delta) c^*$. Фазы V, VI, VII — соразмерные $P112_1/nq_0 = c^*/3$, $P12_1/c1$ ($q_0 = c^*$), $P2_12_12$ ($q_0 = c^*/3$) соответственно. В отличие от ТМА—ZnCl₄ фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы III в сегнетоэластическую V идет через промежуточную несоразмерную фазу IV [3]. Вестороннее давление $p \approx 500$ бар приводит к исчезновению полярной фазы III.

Образец кристалла представлял собой прямоугольный брусок, ребра которого параллельны кристаллографическим осям координат ромбической ячейки высокотемпературной фазы. Размеры бруска вдоль осей a (X), b (Y), c (Z) — 1.9, 3.5, 3.5 мм соответственно. На грани образца, перпендикулярные полярной оси X , наносились электроды из серебряной пасты. Спонтанная поляризация в фазе III оценивалась из данных наблюдения диэлектрических петель гистерезиса зависимости поляризации P_x от электрического поля E_x по стандартной методике на частоте 50 Гц. Одноосное напряжение сжатия σ_{yy} прикладывалось вдоль оси Y .

Результаты измерения приведены на рисунках. На рис. 1 показана трансформация петли диэлектрического гистерезиса зависимости P_x от E_x при постоянной температуре внутри сегнетоэлектрической фазы III при сжатии σ_{yy} . Видно, что, так же как и в случае кристалла ТМА—ZnCl₄ [1], петля $P_x(E_x)$ быстро уменьшается в размере с увеличением σ_{yy} и вырождается в прямую линию при $\sigma_{yy} \approx 20$ кГ/см² — спонтанная поляризация исчезает. При снятии нагрузки зависимость $P_x(E_x)$ претерпевает обратные изменения без заметных остаточных явлений, т. е. эффект является обратимым.

На рис. 2 показаны температурная зависимость спонтанной поляризации P_s , полученной из данных измерения петель гистерезиса, для различных значений напряжения σ_{yy} и зависимость P_s от σ_{yy} для различных

температур в полярной фазе. Видно, что при увеличении σ_{yy} не только уменьшаются значения P_s , но и сужается интервал существования сегнетоэлектрической фазы. Фаза полностью исчезает при $\sigma_{yy} > 25$ кГ/см². По мере увеличения σ_{yy} также уменьшаются температурные гистерезисы P_s в двух точках $(T_c)_1$ и $(T_c)_2$ фазовых переходов, ограничивающих полярную фазу. Следует отметить, что кривые $P_s(T)$ по сравнению с аналогичными кривыми для ТМА—ZnCl₄ [1] являются более симметричными относительно вертикальной оси — отсутствует отчетливо выраженный в ТМА—ZnCl₄ скачок P_s в точке $(T_c)_2$. Такая симметричность кривых $P_s(T)$, по-видимому, связана с тем, что в кристаллах ТМА—CoCl₄ полярная фаза граничит с двумя несоизмерными фазами II и IV, а не с несоизмерной и сегнетоэластической фазами, как в кристаллах ТМА—ZnCl₄ [2].

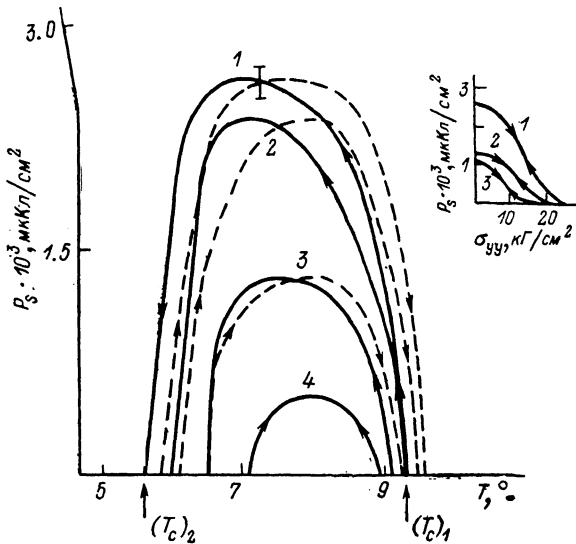


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s кристалла ТМА—CoCl₄ при различных напряжениях σ_{yy} . T — 0, 2 — 7, 3 — 14, 4 — 21 кГ/см². На вставке — зависимость P_s от σ_{yy} при $T=7.9$ (1), 8.9 (2) и 6.3 °С (3).

Значение коэффициента $D = \Delta P_x / \sigma_{yy} \approx 10^{-6}$ ед. СГСЭ, определяющего степень изменения спонтанной поляризации при сжатии образца, близко по порядку величины к такому же коэффициенту в ТМА—ZnCl₄ [1].

Результаты исследований свидетельствуют о том, что эффект подавления сегнетоэлектричества малым одноосным напряжением, по-видимому, является характерным для многих кристаллов с промежуточными по температуре полярной и несоизмерной фазами.

Отметим также, что на основании существующих данных о фазовых p , T -диаграммах кристаллов группы ТМА (p — всестороннее давление) [4] можно ожидать в некоторых представителях этой группы более сложного эффекта, когда постепенное увеличение механического напряжения сначала индуцирует сегнетоэлектрическую фазу, а затем подавляет ее. Примерами кристаллов, в которых такой эффект, по-видимому, возможен, являются ТМА—FeCl₄ и ТМА—MnCl₄.

Авторы признательны И. И. Половинко за кристаллы, предоставленные для исследования.

Список литературы

- [1] Каллаев С. Н., Гладкий В. В., Кириков В. А., Шувалов Л. А. // Дисьма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 2. С. 98—101.
 [2] Shimizu H., Kokubo N., Yasuda N., Fujimoto S. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 1. P. 223—229.

- [3] Axe J. D., Iizumi M., Shirane G. *Incommensurate Phases in Dielectrics*, 2. Materials / Ed. R. Blinc and A. P. Levanyuk. N. Holland, 1986. P. 23—33.
 [4] Gesi K. // *Ferroelectrics*. 1986. V. 66. N 1/2/3/4. P. 269—286.

Институт кристаллографии
 АН СССР
 Москва

Поступило в Редакцию
 11 марта 1990 г.

УДК 536.48.537.622

Физика твердого тела, том 32, № 9, 1990
 Solid State Physics, vol. 32, N 9, 1990

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРОСИЛИКАТА НИКЕЛЯ И ЕГО ИЗОМОРФНЫХ РАСТВОРОВ $Ni_x(Zn_{1-x})SiF_6 \cdot 6H_2O$

Б. Р. Герман, В. П. Дьяконов, Б. Е. Квятковский, В. П. Плахтий,
 В. А. Тележкин

Особенности термодинамических свойств и характер магнитных взаимодействий в гейзенберговском ферромагнетике $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ окончательно не установлены [1, 2]. Используемое [2] приближение молекулярного поля для объяснения механизмов магнитного упорядочения фторосиликата никеля дает лишь качественное описание магнитных свойств этого кристалла. Для корректного решения задачи о гейзенберговском анизотропном магнетике необходим учет флуктуационных эффектов.

Был применен метод машинного моделирования Монте-Карло (МК) по классической схеме Метрополиса [3] с периодическими граничными условиями на ПКР-решетке $10 \times 10 \times 10$ для концентрированной и $16 \times 16 \times 16$ для разбавленной системы с числом конфигураций 1500 МК/спин. Свойства $Ni_x(Zn_{1-x})SiF_6 \cdot 6H_2O$ изучались в модели Гейзенберга с гамильтонианом

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j} S_i \sigma_i S_j \sigma_j - D \sum_i (S_i^z \sigma_i)^2, \quad (1)$$

где $\sigma_{i,j} = 1$ (если узел занят), $\sigma_{i,j} = 0$ (если замещен), $D > 0$ — одноионная анизотропия, а спин является квазиклассическим нормированным

$$S = S/\sqrt{S(S+1)} \quad (S^z = \cos \theta, \quad S^x = \sin \theta \cos \varphi, \quad S^y = \sin \theta \sin \varphi).$$

Термодинамические величины энергии, магнитной восприимчивости, магнитной теплоемкости и средней намагниченности на один узел вычислялись по стандартным формулам [4].

Для сравнения с существующими гипотезами, объясняющими магнитное поведение изучаемого объекта [1], имитирование проводилось в модели с ближайшими соседями (БС) магнитного иона — со вторыми, третьими, имеющими соответственно $\lambda_1 = J_2/J_1 = -0.42$ и $\lambda_2 = J_3/J_1 = 0.4$ (при $J_1 = 1$, $D/J_1 = 3.7$). Все значения брались из ЭПР [5].

По полученным зависимостям термодинамических величин от нормированной температуры определялось соотношение $kT_c/J_1 S(S+1)$ в точке фазового перехода ПМ—ФМ, откуда путем сравнения с экспериментальной $T_c^{\text{экс}}$ извлекались значения обменных констант.

В результате численного моделирования по возникновению спонтанной намагниченности на кривой $m(T)$ и пикам на температурных зависимостях восприимчивости и теплоемкости найдено соотношение для неразбавленного ФМ

$$kT_c/J_1(S+1)S = 1.78 \pm 0.02 (D/J_1 = 3.7, P=0), \quad (2)$$