

УДК 537.226

© 1992

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КРИСТАЛЛОВ ТИОМОЧЕВИНЫ

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

Исследовано влияние одноосных напряжений сжатия, направленных вдоль трех кристаллографических осей, на диэлектрическую проницаемость ϵ_{xx} , поляризацию P_x и спонтанную поляризацию P_s тиомочевинны SC (NH₂)₂, в области сегнетоэлектрических фазовых переходов. Выявлена анизотропия изменения диэлектрических свойств кристалла при его одноосном сжатии. Показано, что все три напряжения эффективно смещают температуры фазовых переходов и существенно уменьшают значения ϵ_{xx} , P_x и P_s .

Тиомочевина SC (NH₂)₂ является хорошо известным молекулярным кристаллом, структура которого легко перестраивается при изменении внешних условий [1, 2]. При атмосферном давлении кристалл претерпевает следующую последовательность структурных фазовых переходов. При комнатной температуре кристалл принадлежит к центросимметричной пространственной группе симметрии $Pnma$ (D_{2h}^{16}) с параметрами элементарной ячейки: $a = 7.655$, $b = 8.537$, $c = 5.520$ Å (фаза V). При понижении температуры при $T_i \approx 202$ К появляется сначала несоразмерная сверхструктура с волновым вектором модуляции $q = (2\pi/b)\delta$, $\delta \approx 0.14$ (фаза IV), затем, при $T \approx 178$ К, — соразмерная фаза III с $\delta = 1/8$, которая, согласно имеющимся данным (см. [1]), формируется только в электрическом поле и занимает область 1—2 К, и фаза II. При $T \approx 172.6$ К в фазу II вклинивается фаза II' шириной ~ 0.6 К [3]. Фаза II переходит в соразмерную фазу II' с $\delta = 1/9$ и фазу I с $\delta = 0$ (рис. 1, вставка). Фазы II, II', III, IV имеют несоразмерную сверхструктуру с различной величиной δ , уменьшающейся при понижении температуры от $\delta \approx 0.14$ до $\delta = 1/9$. Фазы I, II', III полярные со спонтанной поляризацией, направленной вдоль оси a (X).

Электрическое поле смещает переход в сегнетоэлектрическую фазу I в сторону высоких температур и расширяет область существования фазы III. Смещение фазы I приводит в итоге к вытеснению (исчезновению) всех фаз с несоразмерной сверхструктурой (включая фазу III) при критическом поле $E_{xp} \approx 2000$ В/мм [1, 2]. Гидростатическое давление вносит еще более радикальные изменения в последовательность фаз, ликвидировав некоторые из них и индуцируя новые фазы [1, 2].

Гидростатическое давление p эквивалентно одновременному воздействию трех компонент тензора напряжения σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , направленных вдоль трех кристаллофизических осей X , Y , Z , $p = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$. Очевидно, поэтому поочередное использование одноосных напряжений может дать более полную информацию об изменении свойств кристалла при его сжатии. В качестве примера можно сослаться на исследование кристаллов семейства TMA—MeX₄ (TMA = {N(CH₃)₄}₂), которые подобно тиомочевине

имеют последовательность многих структурных фазовых переходов. В двух представителях этого семейства TMA—ZnCl₄ и TMA—CoCl₄ обнаружен существенно нелинейный и анизотропный эффект полной ликвидации промежуточной полярной фазы малыми одноосными напряжениями [4, 5]. В [6] сообщалось, что аналогичный эффект, по-видимому, существует в тиомочевине при сжатии напряжением σ_{yy} .

В настоящей статье приводятся результаты исследования влияния трех компонент тензора напряжений σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} на диэлектрические свойства и структурные переходы в сегнетоэлектрические фазы I, II', III в кристаллах тиомочевины.

Образцы кристалла представляли собой прямоугольные параллелепипеды размером $2 \times 3 \times 2.5$ мм с ребрами, параллельными осям координат $X(a)$, $Y(b)$, $Z(c)$ соответственно. На грани, перпендикулярные оси X , вдоль которой возникает спонтанная поляризация, серебряной пастой наносились электроды. Измерялись диэлектрическая проницаемость ϵ_{xx} на стандартном емкостном мосте на частоте 1 кГц, поляризация P_x во внешнем поле E_x электрометрическим методом и спонтанная поляризация P_s по петлям диэлектрического гистерезиса на частоте 125 Гц. Измерения проводились в азотном криостате, позволяющем передавать на образец одноосное напряжение сжатия.

Ниже приводятся результаты измерений ϵ_{xx} , P_x и P_s в области структурных переходов в полярные фазы I, II' и III.

Фаза I. Структурный переход в эту фазу является переходом 1-го рода и сопровождается скачком спонтанной поляризации P_s и диэлектрической проницаемости ϵ_{xx} [1, 2]. Одноосные напряжения, сжатия уменьшают значения ϵ_{xx} и P_x и смещают точку фазового перехода по температуре: σ_{xx} — в сторону высоких, а σ_{yy} , σ_{zz} — в сторону низких температур (рис. 1). Коэффициенты, характеризующие смещение перехода, равны $dT_c/d\sigma_{xx} \approx +12 \cdot 10^{-3}$, $dT_c/d\sigma_{yy} \approx -4 \cdot 10^{-3}$, $dT_c/d\sigma_{zz} \approx -21 \cdot 10^{-3}$ К/бар. Напряжение σ_{zz} в отличие от σ_{xx} , σ_{yy} приводит, кроме того, к сглаживанию температурной аномалии ϵ_{xx} : скачок ϵ_{xx} в точке перехода T_c исчезает, и зависимость ϵ_{xx} от T становится плавной (рис. 1, в). Аналогичное изменение при воздействии σ_{zz} претерпевает и температурная зависимость поляризации P_x (рис. 2). Возможно, что изменение характера поведения ϵ_{xx} и P_x с температурой от скачкообразного к плавному связано с превращением при сжатии σ_{zz} перехода 1-го рода в переход 2-го рода на линии фазовых переходов σ_{zz} , T -диаграммы, т. е. с существованием трикритической точки с некоторыми координатами $(\sigma_{zz})_{кр}$, $T_{кр}$.

Из рис. 1 видно, что при сжатии кристалла компонентой напряжения σ_{zz} смещение фазового перехода максимально. Из-за большого смещения и сравнительно большой спонтанной поляризации (~ 3 мкКл/см²) пьезоэлектрический коэффициент $d_{xzz} = P_x/\sigma_{zz}$ вблизи перехода достаточно велик. Его можно оценить из данных измерения поляризации P_x в электрическом поле E_x , монодоменизирующим кристалл, при различных величинах σ_{zz} . Часть этих данных приведена на рис. 2. Коэффициент d_{xzz} скачком возникает в точке перехода T_c и далее при охлаждении кристалла уменьшается в области перехода обратно пропорционально температурному интервалу $\Delta T = T_c - T$, $d_{xzz} \approx d_0/(T_c - T)$, где $d_0 \approx 1.7 \cdot 10^{-4}$ ед. СГСЭ. Например, при $\Delta T = 1.1$ К $d_{xzz} \approx d_0/(T_c - T) \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ ед. СГСЭ, а при $\Delta T = 0.1$ К $d_{xzz} \approx 1.7 \cdot 10^{-3}$ ед. СГСЭ.

Сумма коэффициентов, характеризующих смещение T_c под воздействием напряжений σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , равна $-13 \cdot 10^{-3}$ К/бар, а соответствующий коэффициент $\partial T_c/\partial p$ для гидростатического давления $p = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$ равен $-20 \cdot 10^{-3}$ К/бар (см. [1, 2]). Некоторое различие этих зна-

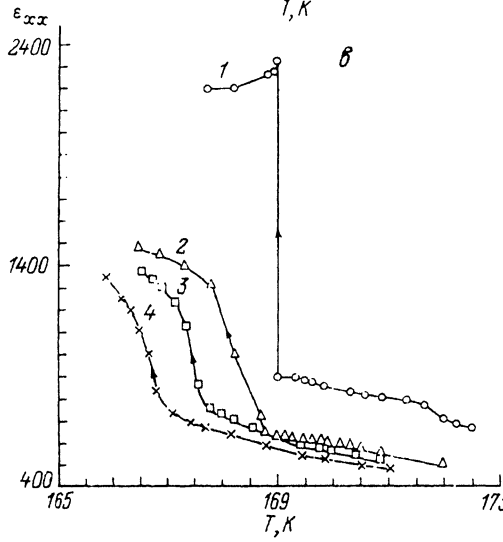
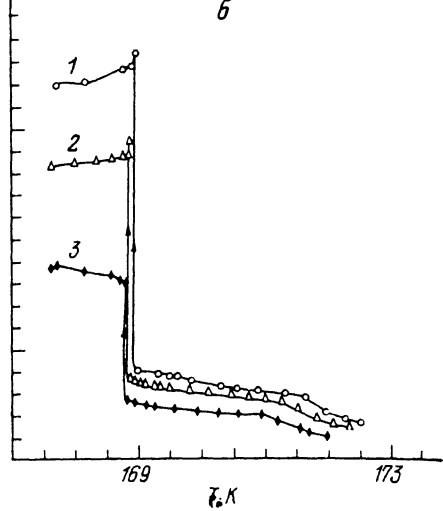
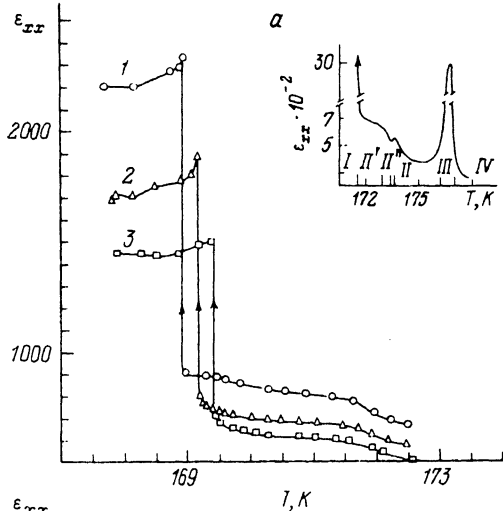


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость ϵ_{xx} кристалла $SC(NH_2)_2$ в области фазы I.
 а — $\sigma_{xx} = 0$ (1), 24 (2), 40 бар (3); б — $\sigma_{yy} = 0$ (1), 16 (2), 32 бар (3); в — $\sigma_{zz} = 0$ (1), 37 (2), 55 (3), 74 бар (4). На вставке: ϵ_{xx} в широком интервале температур.

чений может быть связано не только с тем, что они получены различными методами и на различных образцах кристаллов, но также с нарушением суперпозиции влияния на T_c отдельных компонент σ_{ij} при их одновременном воздействии в случае приложения p из-за нелинейной зависимости констант кристалла от σ_{ij} .

Фаза II". Фаза находится в интервале -0.5 К вблизи $T = 172.6$ К. Спонтанная поляризация P_s (в направлении оси X) мала, $P_s \approx 5 \cdot 10^{-4}$ мкКл/см² [3], и ее появление сопровождается повышением (температурным максимумом) диэлектрической проницаемости ϵ_{xx} , основной вклад в которую, по-видимому, дают колебания стенок сегнетоэлектрической доменной структуры (рис. 3). В [6] показано, что компонента напряжения σ_{yy} ликвидирует максимум на кривой температурной зависимости ϵ_{xx} и уменьшает поляризацию P_x в электрическом поле E_x на величину, равную спонтанной поляризации кристалла. На основании этих данных предполагается, что напряжение σ_{yy} полностью «вытесняет» полярную фазу II". Снятие напряжения восстанавливает практически прежние значения ϵ_{xx} и P_x , т. е. процесс является обратимым, хотя при этом и наблюда-

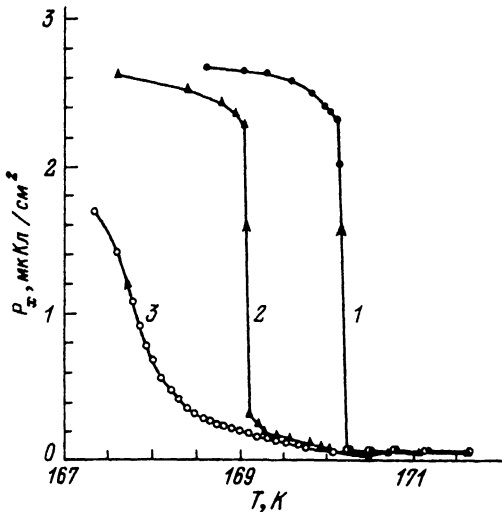


Рис. 2. Поляризации P_{xx} кристалла $SC(NH_2)_2$ в электрическом поле $E_X = 1$ кВ/см в области фазы I.

$\sigma_{zz} = 0$ (1), 54 (2), 72 бар (3).

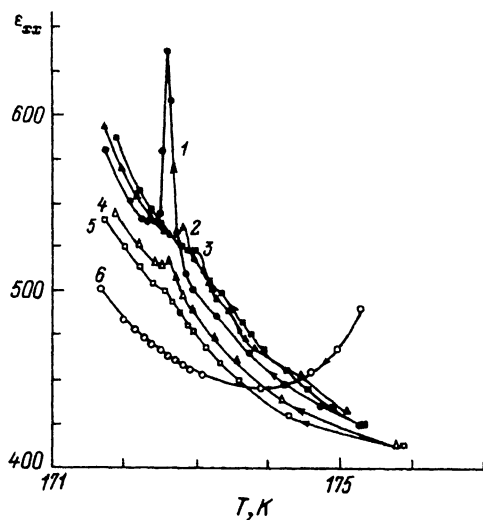


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость ϵ_{xx} кристалла $SC(NH_2)_2$ в области фазы II'.

1 - $\sigma_{ij} = 0$, 2 - $\sigma_{xx} = 40$, 3 - 60 бар, 4 - $\sigma_{yy} = 33$, 5 - 67 бар, 6 - $\sigma_{zz} = 37$ бар.

ются некоторые остаточные явления, характерные для несоизмерной сверхструктуры, обладающей эффектами памяти.

На рис. 3 приводятся температурные зависимости ϵ_{xx} для всех трех компонент σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , полученные при охлаждении кристалла. Измерение ϵ_{xx} проводилось при изменении температуры и фиксированных значениях напряжений σ_{ij} , а не при изменении σ_{ij} и фиксированных температурах, как в [6]. Видно, что напряжение σ_{yy} подавляет максимум ϵ_{xx} и уменьшает величину ϵ_{xx} также вне области фазы, при этом температура максимума практически не смещается. Меньшие, чем в [6], значения ϵ_{xx} кристалла, находящегося под напряжением, возможно, обусловлены более продолжительным воздействием напряжения (~3 ч).

Из рис. 3 видно, что деградация максимума ϵ_{xx} происходит также при сжатии кристалла напряжениями σ_{xx} и σ_{zz} , причем если σ_{zz} , так же как σ_{yy} , полностью ликвидирует максимум ϵ_{xx} при $\sigma_{zz} \approx 40$ бар, то σ_{xx} в пределах использованных величин давлений только существенно уменьшает его и сдвигает в область более высоких температур. Отметим, что появление при сжатии σ_{zz} минимума на кривой $\epsilon_{xx}(T)$ связано со значительным смещением в область низких температур второго максимума ϵ_{xx} , отвечающего фазе III (рис. 1, а), в результате чего левая небольшая часть этого максимума попадает при сжатии σ_{zz} в интервал температур, приведенный на рис. 3.

Сравнение данных для трех компонент напряжений сжатия показывает, что наибольшее влияние на аномалию ϵ_{xx} фазы II' оказывают напряжения σ_{yy} и σ_{zz} , полностью ликвидирующие максимум ϵ_{xx} при давлении, превышающем 60 бар. Отметим, что эти же одноосные напряжения (перпендикулярные полярной оси) являются «активными» и в случае воздействия на промежуточную полярную фазу кристаллов ТМА— $ZnCl_4$ и ТМА— $CoCl_4$, [4, 5]. Полное подавление температурных аномалий ϵ_{xx} в фазе II' механическими напряжениями могло бы являться следствием исчезновения фазы при сжатии, как предполагалось в [6]. Однако изме-

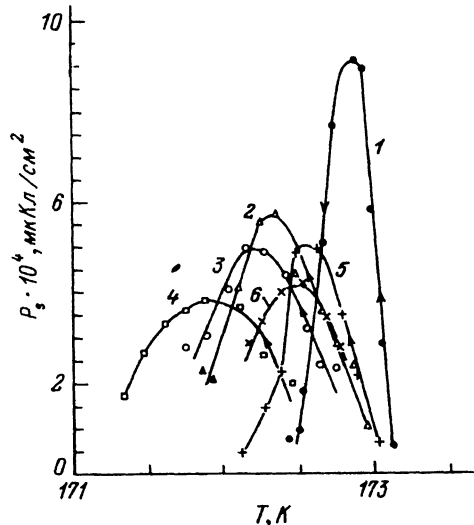


Рис. 4. Спонтанная поляризация фазы II при различных напряжениях сжатия σ_{yy} и σ_{zz} .

1 — $\sigma_{yy} = 0$, $\sigma_{zz} = 0$, 2 — $\sigma_{zz} = 14$, 3 — 21, 4 — 28 бар, 5 — $\sigma_{yy} = 20$, 6 — 35 бар.

рения спонтанной поляризации P_s показали, что напряжения σ_{yy} , σ_{zz} приводят только к смещению фазы в область более низких температур и к уменьшению P_s , но температурный интервал ее существования при этом не уменьшается и даже имеет тенденцию увеличиваться (рис. 4). Поэтому практически полное исчезновение температурной аномалии ϵ_{xx} при сжатии кристалла может иметь единственную причину — резкое уменьшение вклада в ϵ_{xx} осцилляций стенок сегнетоэлектрической доменной

структуры из-за уменьшения их подвижности в измерительном электрическом поле. Таким образом, фаза II кристалла, сжатого вдоль оси Y или Z, является, по-видимому, довольно редким примером сегнетоэлектрической фазы, которая не имеет никакой аномалии диэлектрической проницаемости.

Фаза III. Фаза существует в конечном интервале температур ΔT только в электрическом поле E_x . В слабых полях $\Delta T \sim E_x^{1/2}$ при уменьшении E_x до нуля фаза стягивается в точку T_0 на температурной оси, в которой диэлектрическая проницаемость ϵ_{xx} имеет острый максимум. Приложение постоянного смещающего поля E_x расщепляет максимум ϵ_{xx} на два, которые соответствуют границам фазы. В сильных полях ~ 10 кВ/см ΔT начинает уменьшаться, и при $E_x \approx 20$ кВ/см фаза исчезает [1].

На рис. 5 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{xx} кристалла при сжатии вдоль осей X, Y, Z. Видно, что по мере увеличения напряжений максимум ϵ_{xx} уменьшается и смещается по температуре: для σ_{yy} , σ_{zz} — в область более низких, а для σ_{xx} — более высоких температур. Коэффициенты смещения равны $\partial T_0 / \partial \sigma_{xx} \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$, $\partial T_0 / \partial \sigma_{yy} \approx -10^{-2}$, $\partial T_0 / \partial \sigma_{zz} \approx -4.5 \cdot 10^{-2}$ К/бар.

Напряжение σ_{xx} в отличие от двух других изменяет форму температурной кривой ϵ_{xx} : на вершине кривой вместо одного появляются два небольших максимума, подобные двум максимумам [1], наблюдаемым при приложении постоянного электрического поля E_x .

Для определения смещения границ фазы под воздействием напряжений измерения ϵ_{xx} проводились также в присутствии постоянного поляризующего поля E_x (рис. 6). Форма температурной кривой ϵ_{xx} для $E_x \neq 0$ такая же, как и в [1]. Приложение напряжений уменьшает величину максимумов ϵ_{xx} и смещает их по температуре: σ_{xx} — в сторону высоких, а σ_{yy} , σ_{zz} — в сторону низких температур. Согласно [1], температуры максимумов ϵ_{xx} , по-видимому, приблизительно должны совпадать с точками фазовых переходов из фазы III. При повышении σ_{ij} максимумы ϵ_{xx} становятся менее отчетливыми. Из рис. 6, в видно, например, что при напряжениях σ_{zz} , превышающих 25 бар, на кривой $\epsilon_{xx}(T)$ остается только один плохо выраженный максимум ϵ_{xx} .

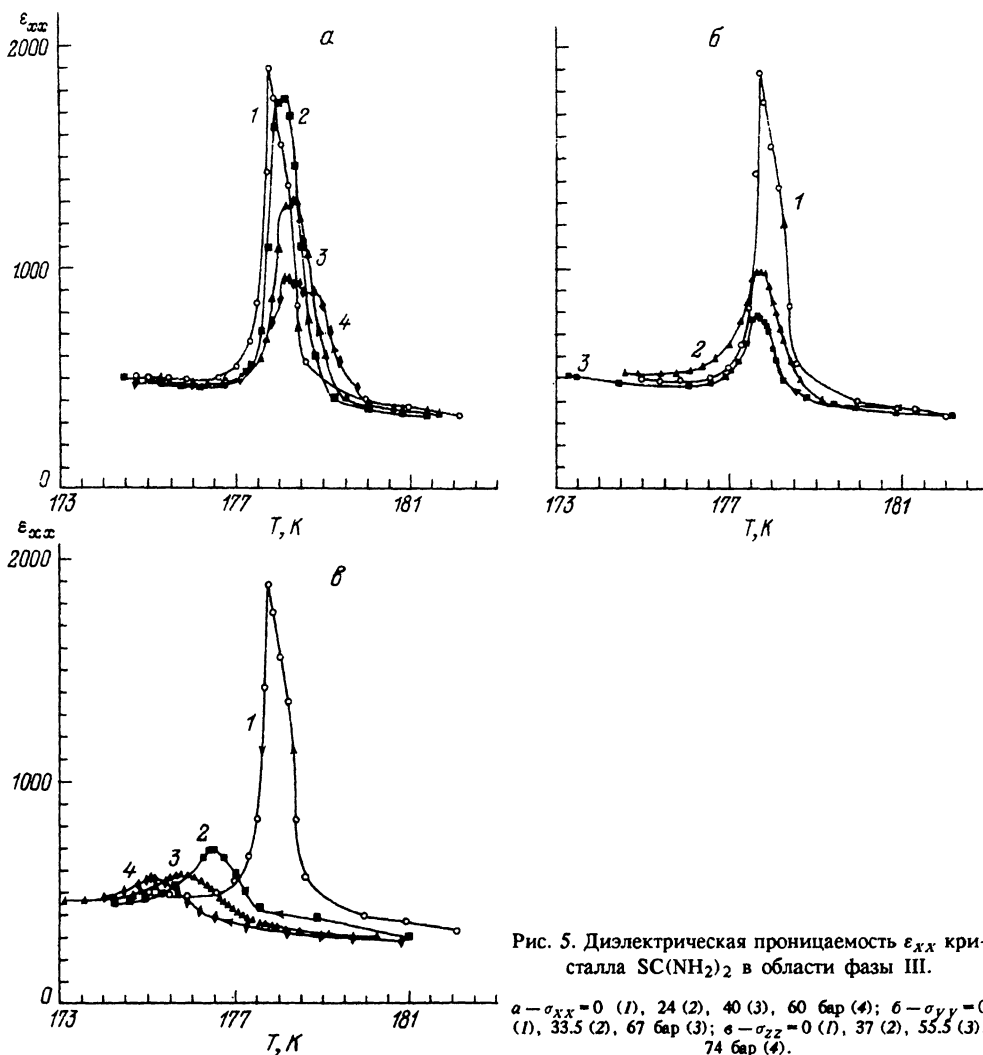


Рис. 5. Диэлектрическая проницаемость ϵ_{xx} кристалла $SC(NH_2)_2$ в области фазы III.

$a - \sigma_{xx} = 0$ (1), 24 (2), 40 (3), 60 бар (4); $б - \sigma_{yy} = 0$ (1), 33.5 (2), 67 бар (3); $в - \sigma_{zz} = 0$ (1), 37 (2), 55.5 (3), 74 бар (4).

Температурная зависимость поляризации P_x , измеренной в постоянном электрическом поле E_x , подобна температурной зависимости ϵ_{xx} в отсутствие поля: в области фазы появляется максимум P_x . При одноосном сжатии этот максимум, так же как максимум ϵ_{xx} , смещается по температуре. Величина P_x соответствует поляризации монодоменного кристалла, поскольку значение E_x превышало коэрцитивное поле $E_c \approx 0.15$ кВ/см (см. ниже).

На рис. 7 приведены результаты измерения P_x при $E_x = 0$ (пирозлектрический эффект), при $E_x = 0.5$ кВ/см в отсутствие сжатия и при одноосном сжатии σ_{zz} . Видно, что в кристалле отличная от нуля поляризация появляется даже при $E_x = 0$. Это означает, что в исследованных образцах кристалла в отличие от данных, приведенных в [1], спонтанная поляризация наблюдается в конечном интервале температур при $E_x = 0$, т. е. сегнетоэлектрическая фаза III не индуцируется электрическим полем E_x , а существует также и в отсутствие E_x , а E_x в некотором интервале значений только расширяет область ее существования.

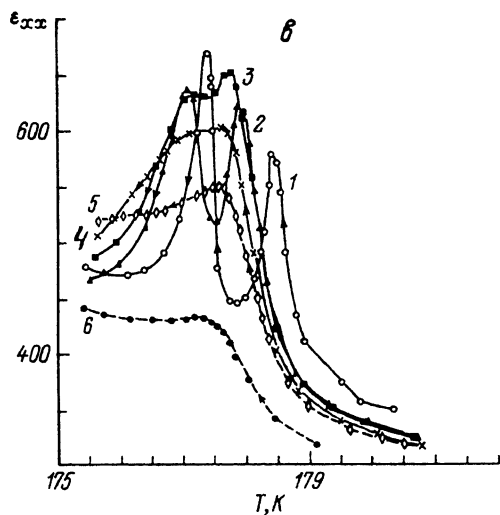
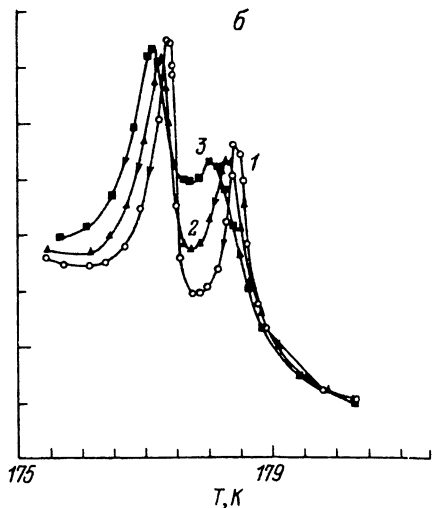
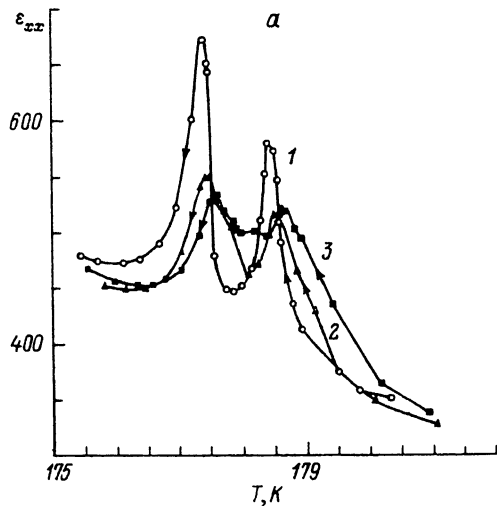


Рис. 6. Диэлектрическая проницаемость ϵ_{xx} кристалла $SC(NH_2)_2$, поляризованного постоянным электрическим полем $E_x = 0.1$ кВ/см, в области фазы III.

$a - \sigma_{xx} = 0$ (1), 40 (2), 70 бпр (3); $b - \sigma_{yy} = 0$ (1), 16 (2), 33 бпр (3); $b - \sigma_{zz} = 0$ (1), 12 (2), 18 (3), 24 (4), 37 (5), 74 бпр (6).

При сжатии напряжением σ_{zz} anomальная часть P_x , так же как ϵ_{xx} , существенно уменьшается и смещается в область более низких температур. К сожалению, из-за хорошо выраженной температурной зависимости той части поляризации, которая индуцируется полем, из данных измерений (рис. 7) нельзя выделить спонтанную поляризацию P_s и определить по ней температурные границы фазы и их смещение под влиянием σ_{zz} . Характер изменения P_s под действием σ_{zz} можно, однако, более надежно определить, измеряя параметры петли диэлектрического гистерезиса зависимости P_x от E_x при различных температурах. На вставке рис. 7 показаны результаты измерения P_s по петлям диэлектрического гистерезиса для нескольких значений σ_{zz} . Видно, что при одноосном сжатии область ненулевых значений P_s , отмечающих полярную фазу III, смещается к более низким температурам, значения P_s несколько уменьшаются, но уменьшения температурного интервала существования фазы III, так же как и фазы II' (см. выше), не наблюдается. К сожалению, из-за невысокой точности измерения малой P_s , особенно вблизи границ фазы, надежно определить смещение ее границ при сжатии по этим данным не удастся. Результаты определения смещения границ фазы III при сжатии напряжениями σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} по

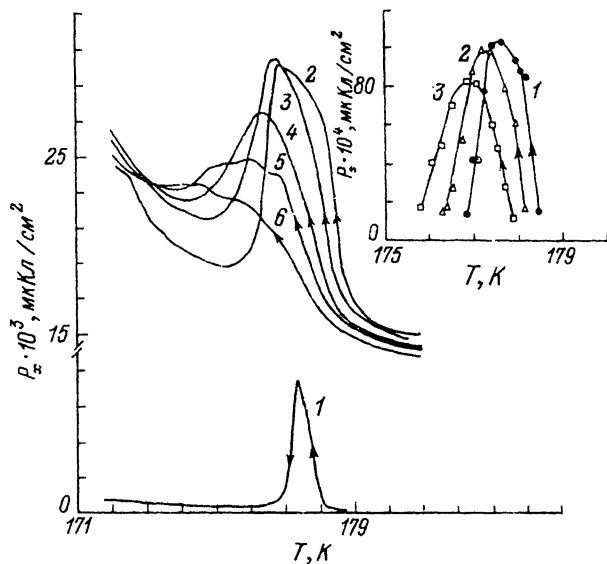


Рис. 7. Поляризация P_x кристалла $SC(NH_2)_2$ в электрическом поле E_x в области фазы III.

1 — $E_x = 0$, $\sigma_{ij} = 0$, 2—6 — $E_x = 0.5$ кВ/см; 2 — $\sigma_{zz} = 0$, 3 — 18, 4 — 36, 5 — 54, 6 — 72 бар. На вставке — спонтанная поляризация P_s . 1 — $\sigma_{zz} = 0$, 2 — 14, 3 — 28 бар.

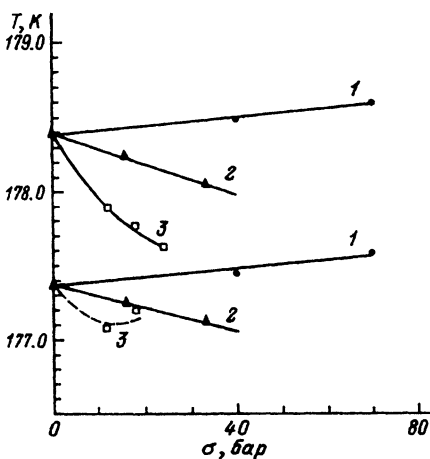


Рис. 8. Смещение температурных границ фазы III кристалла $SC(NH_2)_2$ при одноосном давлении σ .

1 — $\sigma = \sigma_{xx}$, 2 — σ_{yy} , 3 — σ_{zz} .

данным регистрации максимумов ϵ_{xx} образца кристалла, находящегося в постоянном электрическом поле E_x , сведены в один график (рис. 8).

Приведенные здесь экспериментальные данные свидетельствуют о том, что одноосные напряжения сжатия эффективно влияют на сегнетоэлектрические фазовые переходы и диэлектрические свойства тиомочевины. Влияние сжатия неодинаково в различных направлениях, т. е. эффект обладает отчетливой анизотропией. Все полярные фазы значительно смещаются при сжатии по температуре, однако при этом тенденции к ликвидации хотя бы одной из фаз, которая наблюдалась ранее в кристаллах группы TMA— $ZnCl_4$ [4, 5] и предполагалась также в тиомочевине в [6], не обнаружено.

Авторы признательны И. Ишибаши и А. А. Волкову за образцы кристаллов, предоставленные для исследования.

Список литературы

- [1] Denoyer F., Currat R. Incommensurate Phases in Dielectrics. 2. Materials / Ed. R. Blinc, A. P. Levanyuk. Amsterdam, N. Holland, 1986. P. 131—160.
- [2] Cummins H. Z. // Physics Reports. 1990. V. 185. N 5, 6. P. 211—409.
- [3] McKenzie D. R., Dryden J. S. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1973. V. 6. N 4. P. 767—773.

- [4] Каллаев С. Н., Гладкий В. В., Кириков В. А., Иванова Е. С., Шувалов Л. А. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 5 (11). С. 1804—1813.
- [5] Гладкий В. В., Каллаев С. Н., Кириков В. А., Иванова Е. С., Шувалов Л. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 2103—2108.
- [6] Гладкий В. В., Кириков В. А., Иванова Е. С., Каллаев С. Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2167—2169.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
20 мая 1992 г.
