

## Необычное спонтанное закручивание кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в крутильном маятнике ниже точки Кюри

© С.А. Гриднев, О.Н. Иванов, Л.П. Михайлова, Т.Н. Давыдова\*

Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

\*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

E-mail: gridnev@nsl.vstu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2000 г.)

Обнаружено, что сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при  $T_C = 223$  К сопровождается спонтанным закручиванием образцов вокруг кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  в сегнетоэлектрической фазе. Это закручивание образцов, наблюдавшееся в крутильном маятнике, нельзя объяснить только изменением симметрии  $mmm \rightarrow mm2$  в точке Кюри. Предполагается, что оно связано со сложной перестройкой структурных элементов кристаллической решетки ниже температуры Кюри.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-02-16055).

Эффект спонтанного закручивания образца в крутильном маятнике при температурах ниже точки Кюри ( $T_C$ ) впервые наблюдался в чистых собственных сегнетоэластиках  $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$  и  $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$  [1]. Позже он был обнаружен и в других сегнетоэластиках, например в  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  [2], кристаллах семейства  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  [3],  $\text{KLiSO}_4$  [4] и других. Во всех этих случаях кристаллы испытывали фазовые переходы (ФП) сдвигового типа, сопровождавшиеся появлением в сегнетоэластической фазе новых компонент сдвиговой деформации, которые отсутствовали в высокосимметричной фазе. Если в  $T_C$  никакие новые компоненты сдвиговой деформации не возникают, как, например, в кристалле  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  при сегнетоэлектрическом фазовом переходе ( $T_C = 858$  К) из тетрагональной фазы (точечная группа симметрии  $4mm$ ) в тетрагональную же фазу ( $4/mmm$ ), то и эффект кручения не наблюдается [5].

В связи с этим представляло интерес выяснить, будут ли закручиваться при изменении температуры образец сегнетоэлектрика сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в результате ФП из ромбической фазы в ромбическую. Известно [6], что этот кристалл имеет по три компоненты сдвиговой деформации в сегнетоэлектрической и в параэлектрической фазе, причем ни одна из них не является новой сдвиговой компонентой, но в  $T_C$  все эти компоненты изменяются скачком [7,8]. Кроме того, было обнаружено аномальное поведение вблизи  $T_C$  упругих и неупругих свойств кристалла при крутильных деформациях, обусловленное, по-видимому, скачкообразным изменением в  $T_C$  сдвиговых компонент упругой жесткости [9].

Кристалл сульфата аммония испытывает сегнетоэлектрический ФП при температуре Кюри  $T_C = 223$  К из высокотемпературной ромбической фазы с симметрией  $D_{2h}^{16}$  ( $Pnam$ ) в низкотемпературную ромбическую фазу с симметрией  $C_{2v}^9$  ( $Pna2$ ) [10,11]. Этот переход сопровождается возникновением вдоль оси  $c$  спонтанной поля-

ризации  $P_s$ , которая изменяет свой знак при температуре около 85 К [12]. Некоторые характерные особенности (такие как малая величина константы Кюри–Вейсса ( $C_{cw} = 33.8$  К), аномальное температурное поведение спонтанной поляризации вблизи 85 К и т.д.) позволяют отнести  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  к слабым сегнетоэлектрикам [13]. Механизм сегнетоэлектрического ФП в этом кристалле довольно сложен и детально не понят до сих пор. Элементарная ячейка кристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  содержит 60 атомов или четыре формульных единицы. Довольно трудно адекватно описать структурную перестройку этого кристалла в  $T_C$ . Согласно идее, высказанной в [14], можно предположить, что при температуре сегнетоэлектрического ФП в  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , как и в других слабых сегнетоэлектриках, образуются две сегнетоэлектрические подрешетки. Эти подрешетки имеют противоположные направления спонтанной поляризации и различные температурные зависимости  $P_{s1}$  и  $P_{s2}$  (нижние индексы 1 и 2 обозначают соответствующие сегнетоэлектрические подрешетки). Спонтанные поляризации  $P_{s1}$  и  $P_{s2}$  обусловлены смещением вдоль оси  $c$  тетраэдров  $(\text{NH}_4)_1$  и  $(\text{NH}_4)_2$ , поворот которых вызван перестройкой в системе групп  $(\text{SO}_4)_1$  и  $(\text{SO}_4)_2$ . Предполагается, что искажение групп  $(\text{SO}_4)_1$  и  $(\text{SO}_4)_2$  и их поворот на некоторый угол происходят при температуре Кюри, а угол поворота зависит от того, при какой температуре ниже точки Кюри находится образец.

Очевидно, что перестройка различных структурных элементов кристалла при  $T = T_C$  может приводить к сложной деформации образцов сульфата аммония в сегнетоэлектрической фазе. Поэтому основной целью работы являлось измерение спонтанного закручивания образцов кристалла сульфата аммония при изменении температуры в окрестности  $T_C$  и в сегнетоэлектрической фазе, а также выяснение причины этого явления на основе анализа общей макроскопической деформации образца в крутильном маятнике.

## 1. Методика эксперимента

Кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  были выращены способом изотермического испарения при  $T = 303 \text{ K}$  из насыщенного водного раствора с  $pH = 4$ . Для приготовления раствора сульфата аммония использовалось дважды перекристаллизованное вещество. Образцы для измерений вырезались в виде брусков прямоугольного сечения размером  $2 \times 2 \times 18 \text{ mm}$ , длинная часть которых была ориентирована вдоль кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Далее мы называем их соответственно образцами  $x$ ,  $y$  и  $z$ -ориентации.

Величина крутильной деформации измерялась с погрешностью не более  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  с помощью установки, основанной на обратном крутильном маятнике [15]. Крутильная деформация, возникающая в образце, приводила к повороту диска скручивающей системы маятника на некоторый угол. Этот угол поворота  $\varphi$  измерялся емкостными датчиками в случае больших крутильных деформаций и фотоэлектрическими датчиками в случае малых деформаций. Экспериментальные кривые  $\varphi(T)$  автоматически записывались на двухкоординатном самописце. Температура образцов измерялась с погрешностью  $\pm 0.5 \text{ K}$ .

## 2. Результаты и обсуждение

Результаты измерений крутильных деформаций  $X$  для образцов  $x$ -,  $y$ - и  $z$ -ориентаций, полученные в режиме охлаждения со скоростью около  $0.2 \text{ K/min}$ , показаны на рис. 1. Видно, что крутильные деформации отсутствуют в параэлектрической фазе при  $T > T_C = 223 \text{ K}$ . Однако образцы всех трех ориентаций спонтанно закручиваются в сегнетоэлектрической фазе. Деформации  $X_x$ ,  $X_y$  и  $X_z$  вначале изменяются скачком при температуре  $T_C$ , затем на температурных зависимостях  $X_x(T)$ ,  $X_y(T)$

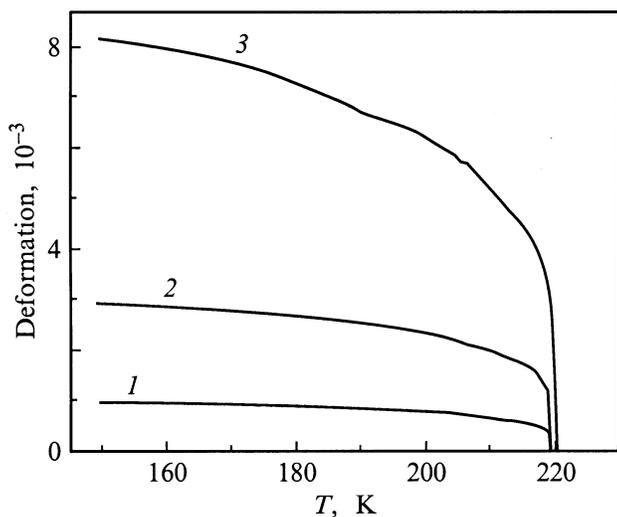


Рис. 1. Температурные зависимости крутильных деформаций  $X$  для образцов  $x$ - (1),  $y$ - (2) и  $z$ -ориентаций (3).

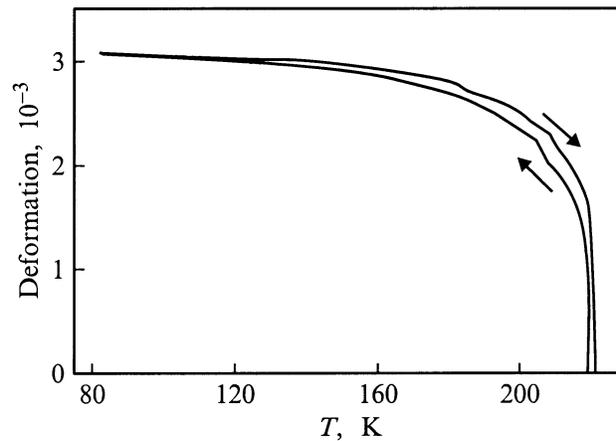


Рис. 2. Температурные зависимости крутильной деформации  $X$  для образца  $z$ -ориентации в режиме нагрев-охлаждение. Стрелки показывают направление изменения температуры.

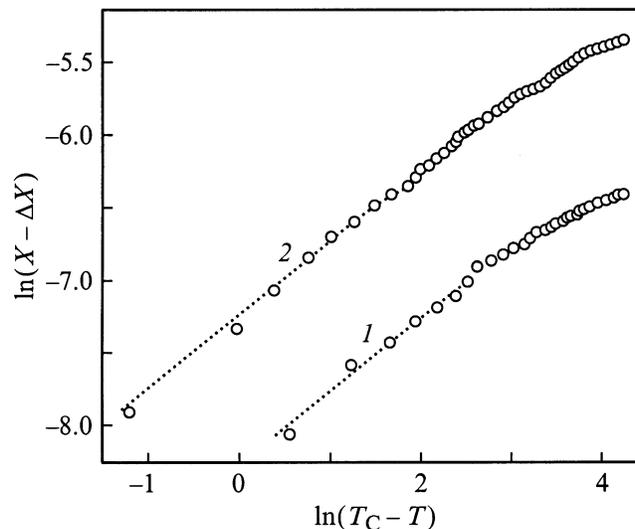


Рис. 3. Зависимости  $\ln(X - \Delta X)$  от  $\ln(T_C - T)$  для образцов  $y$ - (1) и  $z$ -ориентаций (2).

и  $X_z(T)$  наблюдается плавное увеличение крутильных деформаций при охлаждении в сегнетоэлектрическую фазу. Наибольшее значение деформации  $X$  наблюдалось для образцов  $z$ -ориентации, а наименьшее — для образцов  $x$ -ориентации. Для образцов  $z$ - и  $y$ -ориентаций эти скачки деформации  $\Delta X$  в  $T_C$  оказались равными  $\Delta X_z = 3 \cdot 10^{-3}$  и  $\Delta X_y = 1.2 \cdot 10^{-3}$  соответственно. Температурные зависимости спонтанного закручивания образцов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , записанные в режимах нагрева и охлаждения, демонстрируют качественно одинаковое поведение (рис. 2). Поскольку зависимости  $\ln(X - \Delta X)$  от  $\ln(T_C - T)$ , показанные на рис. 3, линейны в интервале  $\Delta T = T_C - T \approx 20 \text{ K}$ , экспериментальные кривые  $X(T)$  в этом температурном интервале были

аппроксимированы степенной функцией

$$(X - \Delta X) = A(T_C - T)^n, \quad (1)$$

где  $A$  — температурно-независимый множитель,  $n$  — показатель степени.

Наклон линейных частей графиков  $\ln(X - \Delta X) = f\{\ln(T_C - T)\}$  одинаков для образцов  $y$ - и  $z$ -ориентаций. Угол этого наклона позволил оценить показатель степени  $n$  в выражении (1), который оказался равным  $\approx 0.5$ .

Для понимания причины кручения образца в крутильном маятнике вначале найдем связь между углом закручивания образца и характеристиками кристалла, полагая, что к образцу приложен вращающий момент  $M$ . Поскольку один конец образца неподвижно закреплен в маятнике и вращающий момент  $M$  приложен к другому концу образца, при крутильных колебаниях в образце возникает неоднородная деформация. Очевидно, что она изменяется как вдоль длины образца, так и в любом его поперечном сечении по мере удаления от оси кручения. Сдвиговая деформация в любом сечении образца максимальна на периферии во внешних слоях, а деформация центральной части образца вдоль оси кручения отсутствует.

Заметим, что для образцов  $x$ -,  $y$ - и  $z$ -ориентаций в крутильном маятнике упругие крутильные жесткости  $C_x$ ,  $C_y$  и  $C_z$  являются функциями различных компонент сдвиговой жесткости, т.е.  $C_x = f(C_{55}; C_{66})$ ,  $C_y = f(C_{44}; C_{66})$  и  $C_z = f(C_{44}; C_{55})$ .

В случае анизотропного образца (например,  $z$ -ориентации) прямоугольного сечения при линейной связи между напряжением  $\sigma$  и деформацией  $X$  выражение для угла закручивания имеет вид

$$\varphi_z = Ml/C_z, \quad (2)$$

где  $l$  — длина образца,  $C_z$  — крутильная жесткость.

Для простоты предположим, что мы имеем чистый сегнетоэластический кристалл с новой компонентой сдвиговой деформации  $X_5$ , спонтанно возникающей в  $T_C$ . В этом случае сдвиговая компонента  $\sigma_5$  внешнего напряжения связана с деформацией  $X_5$  следующим образом:

$$\sigma_5 = C_{55}X_5. \quad (3)$$

Тогда можно записать момент сил, вызывающий закручивание образца вокруг оси  $z$ , в форме

$$M = 2 \int \sigma z dS = 2a \int_0^{a/2} C_{55}X_5 z dz = C_{55}X_5 \frac{a^3}{4}, \quad (4)$$

где  $a$  — поперечный размер образца.

Крутильная жесткость  $C_z$  для образца  $z$ -ориентации может быть записана согласно [16]

$$C_z = \frac{64a^2}{\pi^4} \sum_k \sum_n \frac{1}{kn} \frac{\int_0^a \sin \frac{kx\pi}{a} dx \int_0^a \sin \frac{ny\pi}{a} dy}{\frac{k^2}{C_{44}} + \frac{n^2}{C_{55}}} = \frac{256a^2}{\pi^6 l} \sum_k \sum_n \frac{1}{kn} \frac{1}{\frac{k^2}{C_{44}} + \frac{n^2}{C_{55}}}, \quad (5)$$

где коэффициенты  $n$  и  $k$  принимают значения  $n = 1, 3, 5, \dots$ ;  $k = 1, 3, 5, \dots$  в температурном интервале вблизи  $T_C$ . Если, например, компонента  $C_{55}$  становится "мягкой" ( $C_{55} \ll C_{44}$ ) при приближении температуры к  $T_C$ , то уравнение (5) принимает вид

$$C_z = \frac{256a^4}{\pi^6} C_{55} \sum_1 \sum_2, \quad (6)$$

где

$$\sum_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{8}, \quad \sum_2 = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^4} = \frac{\pi^4}{96}. \quad (7)$$

Таким образом, можно найти

$$C_z = C_{55}a^4/3. \quad (8)$$

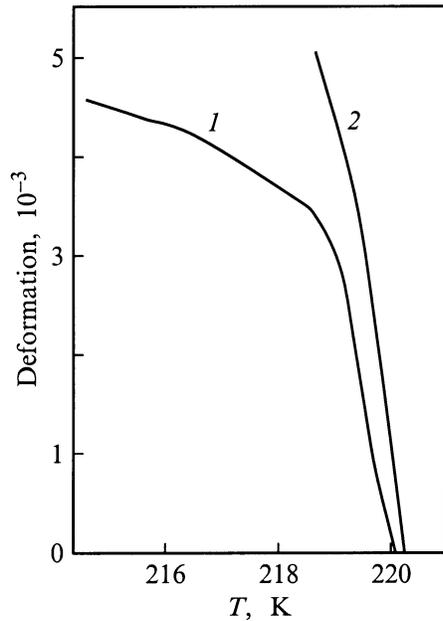
Подставив (4) и (8) в (2), имеем

$$\varphi_z = \frac{3l}{4a} X_5. \quad (9)$$

Видно, что в окрестности точки Кюри угол закручивания образца  $\varphi$  в крутильном маятнике пропорционален сдвиговой деформации  $X$  собственного сегнетоэлектрического кристалла, а коэффициент пропорциональности в (9) зависит только от геометрии образца и не зависит от упругих свойств кристалла. Можно предположить, что это выражение справедливо и для случая спонтанной деформации образцов в отсутствие внешних сил. Тогда, согласно (9), образец будет поворачиваться на некоторый угол, если в результате ФП возникает какая-либо компонента сдвиговой деформации  $X$ , т.е. в случае сегнетоэлектрического ФП. Однако кристалл  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  не является собственным сегнетоэластиком. Поэтому спонтанное закручивание образцов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в крутильном маятнике при  $T \leq T_C$  является довольно неожиданным, и его нельзя объяснить только изменением симметрии  $mmm \rightarrow mm2$  при ФП.

Учтем, однако, что, хотя в точке Кюри не происходит "смягчения" ни одной из компонент упругой жесткости кристалла, тем не менее было обнаружено скачкообразное изменение как продольных, так и сдвиговых компонент матрицы упругих податливостей [8], что может быть причиной закручивания образцов в маятнике при изменении температуры.

Реализуемое в условиях экспериментов сложное напряженное состояние образца характеризуется модулем сдвига при кручении  $G$ , который определяется как



**Рис. 4.** Температурные зависимости крутильной деформации  $X$  для образца  $z$ -ориентации вблизи  $T_C$  при нулевом внешнем напряжении (1) и при внешнем растягивающем напряжении  $\sigma = 3 \cdot 10^5$  Па, приложенном вдоль оси кручения (2).

соответствующими сдвиговыми компонентами тензора упругой податливости, так и продольной компонентой податливости вдоль оси кручения [17], которые взаимно связаны. В этом можно убедиться, сравнивая температурные зависимости вблизи  $T_C$  крутильной деформации образца  $z$ -ориентации, к которому вдоль оси  $c$  приложено внешнее механическое растягивающее напряжение  $\sigma_t$ , и того же образца в отсутствие растягивающей нагрузки (рис. 4). Хорошо видно, что растягивающее напряжение  $\sigma_t = 3 \cdot 10^5$  Па вызывает более резкое изменение  $X_z$  вблизи  $T_C$ , т. е. крутильные и растягивающие деформации монокристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  тесно связаны между собой.

Поскольку в структуре  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при охлаждении из параэлектрической фазы через  $T_C$  начинают происходить повороты тетраэдров  $\text{SO}_4$ , и угол их поворота имеет явно выраженную температурную зависимость в сегнетоэлектрической фазе, можно предположить, что поворот тетраэдров  $\text{SO}_4$  связан с крутильной деформацией и спонтанным закручиванием образца, а перемещение групп  $\text{SO}_4$  в процессе ФП вносит вклад в деформацию растяжения–сжатия (продольные деформации). Другими словами, крутильные деформации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  обусловлены микроскопическим механизмом сегнетоэлектрического ФП, а спонтанное закручивание образцов связано со спонтанной поляризацией кристалла.

Очевидно, что в случае крутильных колебаний в образце возникает неоднородная деформация вдоль его радиуса, которая характеризуется градиентными членами  $\partial X_{12}/\partial u$  и  $\partial X_{13}/\partial z$  для образцов  $x$ -ориентации,

$\partial X_{21}/\partial x$  и  $\partial X_{23}/\partial z$  для образцов  $y$ -ориентации,  $\partial X_{31}/\partial x$  и  $\partial X_{32}/\partial u$  для образцов  $z$ -ориентации.

Известно, что тензор  $n$ -го ранга преобразуется по тому же неприводимому представлению, что и произведение  $n$  его координат. В частности, поляризация  $P_3$ , являясь тензором первого ранга, преобразуется так же, как его координата  $z$ . Деформация  $X_{31}$  (тензор второго ранга) преобразуется по тому же неприводимому представлению, что и произведение его координат  $zx$ . Поэтому в случае образцов  $z$ -ориентации неоднородные деформации  $\partial X_5/\partial x$  и  $\partial X_4/\partial u$  преобразуются так же, как поляризация  $P_3$ . Следовательно, если в образцах  $z$ -ориентации в  $T_C$  скачком возникает спонтанная поляризация  $P_3$ , то одновременно скачком возникают и неоднородные деформации  $\partial X_5/\partial x$  и  $\partial X_4/\partial u$ , вызывающие вращение. Вследствие обратного пьезоэффекта скачок поляризации  $P_3$  в  $T_C$  должен приводить к скачкообразному изменению деформаций  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ , связанных с  $P_3$  через пьезомодули  $d_{31}$ ,  $d_{32}$  и  $d_{33}$  [6]. Отметим, что скачкообразное изменение продольных и сдвиговых компонент упругой податливости было экспериментально обнаружено в  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при сегнетоэлектрическом ФП первого рода [8].

## Список литературы

- [1] S.A. Gridnev, V.I. Kudrjash, B.N. Prasolov, L.A. Shuvalov. *Ferroelectrics* **26**, 669 (1980).
- [2] L.A. Shuvalov, S.A. Gridnev, B.N. Prasolov, V.G. Sannikov. *Ferroelectrics Lett.* **1**, 85 (1983).
- [3] S.A. Gridnev, S.A. Kravchenko. *Ferroelectrics* **186**, 313 (1996).
- [4] S.A. Gridnev, A.A. Khodorov. *Ferroelectrics* **199**, 279 (1997).
- [5] С.А. Гриднев, А.В. Бирюков, О.Н. Иванов. *ФТТ* **41**, 10, 1848 (1999).
- [6] Дж. Най. *Физические свойства кристаллов*. Мир, М. (1967). 361 с.
- [7] Н.А. Романюк, В.М. Габа, З.М. Урсул. *УФЖ* **33**, 9, 1381 (1988).
- [8] T. Ikeda, K. Fujibayashi, T. Nagai, J. Kobayashi. *Phys. Stat. Sol. (a)* **16**, 279 (1973).
- [9] С.А. Гриднев, Л.П. Сафонова, О.Н. Иванов, Т.Н. Давыдова. *ФТТ* **40**, 12, 2202 (1998).
- [10] T. Yamaguchi, T. Tomita, N. Ikarashi. *Ferroelectrics* **169**, 173 (1995).
- [11] М.В. Белоусов, В.А. Камышев, А.А. Шултин. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **39**, 744 (1975).
- [12] H.G. Unruh. *Solid State Commun.* **8**, 23, 1951 (1970).
- [13] А.К. Таганцев, И.Г. Синий, С.Д. Прохорова. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **1**, 12, 2082 (1985).
- [14] V. Dvorak, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **41**, 2, 548 (1976).
- [15] С.А. Гриднев, В.И. Кудряш, Л.А. Шувалов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **43**, 1718 (1979).
- [16] С.Г. Лехницкий. *Кручение анизотропных и неоднородных стержней*. Наука, М. (1971).
- [17] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. *Основы кристаллофизики*. Наука, М. (1975). 355 с.