

05

Особенности электромеханических свойств кристаллов ТМА–CuBr₄ в области полярной фазы

© С.Н. Каллаев, И.К. Камилов, А.А. Амирова

Институт физики Дагестанского Научного Центра РАН, Махачкала

E-mail: analit@dinet.ru

Поступило в Редакцию 20 мая 2002 г.

Обнаружены anomalно большие изменения электрических свойств кристаллов $\{N(CH_3)_4\}_2CuBr_4$, обусловленные эффектом исчезновения спонтанной поляризации (сегнетоэлектричества) под действием малых одноосных механических напряжений. Эффект обратим и имеет нелинейный характер.

Известно, что механические напряжения могут активно влиять на состояние и физические свойства сегнетоэлектриков благодаря пьезоэлектрическому эффекту. Например, выбирая компоненту тензора напряжения, линейно связанную с поляризацией, можно переводить кристалл из полидоменного состояния в монодоменное и при этом получить максимальные изменения диэлектрических свойств [1]. Ранее [2] нами обнаружен эффект гигантского изменения диэлектрических свойств кристаллов ТМА–ZnCl₄ при воздействии малого одноосного механического давления, которое не изменяет симметрии кристалла и в отличие от обычного пьезоэффекта приводит к обратимому исчезновению сегнетоэлектричества в кристалле.

В настоящем сообщении приводятся результаты обнаружения и исследования эффекта исчезновения полярной (сегнетоэлектрической) структуры кристаллов $\{N(CH_3)_4\}_2CuBr_4$ (ТМА–CuBr₄) при малых одноосных давлениях. Кристаллы тетраметиламмония — ТМА–CuBr₄ при атмосферном давлении имеют фазовые переходы при температурах 271, 241, 237 К, которые ограничивают четыре температурные фазы. Высокотемпературная фаза имеет ромбическую ячейку $Rm\bar{c}2$, фаза в области $271\text{ К} > T > 241\text{ К}$ имеет несоразмерную сверхструктуру, фаза в области $241\text{ К} > T > 237\text{ К}$ — полярная (сегнетоэлектрическая) $P2_1cn$ и фаза в области $T < 237\text{ К}$ — неполярная соразмерная [3].

В единственной сегнетоэлектрической фазе $P2_1cp$ (C_{2v}^9) спонтанная поляризация направлена вдоль оси $a(x)$ [4].

Исследования проводились на монокристаллах, выращенных из раствора. Образцы представляли собой прямоугольные бруски размером $3 \times 2.5 \times 5$ mm, ребра которых ориентированы вдоль кристаллофизических осей координат X, Y, Z ромбической ячейки высокотемпературной фазы. На грани образцов, перпендикулярных полярной оси $a(x)$, наносились электроды из серебряной пасты. Диэлектрическая проницаемость ϵ измерялась на частоте 1.6 КГц с помощью стандартного емкостного моста, а спонтанная поляризация P_s — по петлям диэлектрического гистерезиса зависимости P_a от электрического поля E_a на частоте 50 Hz. Оценка P_a контролировалась также по петлям диэлектрического гистерезиса, полученным электрометрическим методом в сильном квазистатическом поле, а при измерении ϵ_{aa} использовалось добавочное поляризующее постоянное электрическое поле, превышающее коэрцитивное значение E_k , которое, согласно данным электрометрических измерений, практически полностью монодоменизируют кристалл.

Соблюдение отмеченных выше предосторожностей при экспериментальном определении значений ϵ_{aa} и P_a , близких к истинным значениям для монодоменного кристалла, является особенно важным для правильного заключения о причинах гигантских изменений ϵ_{aa} и P_a , поскольку их уменьшение могло быть следствием не только исчезновения сегнетоэлектричества, но и аномально большого уменьшения подвижности доменных стенок в поле E_a (возрастания электрической жесткости) при одноосном давлении.

На рис. 1 представлены температурные зависимости P_a и ϵ_{aa} в области сегнетоэлектрической фазы для различных значений напряжения сжатия σ_{zz} . Видно, что при сжатии кристалла напряжениями σ_{zz} резко уменьшаются значения P_a , ϵ_{aa} и температурный интервал существования полярной фазы с ростом σ_{zz} .

На рис. 2 приведены значения P_a для различных напряжений σ_{zz} в полярной фазе кристалла. Петля диэлектрического гистерезиса с ростом σ_{zz} существенно трансформируется (рис. 2, *a*): ее амплитуда и ширина постепенно уменьшаются, и при $\sigma_{zz} > 10$ kg/cm² петля практически вырождается в прямую линию — спонтанная поляризация P_s исчезает (рис. 2, *b*).

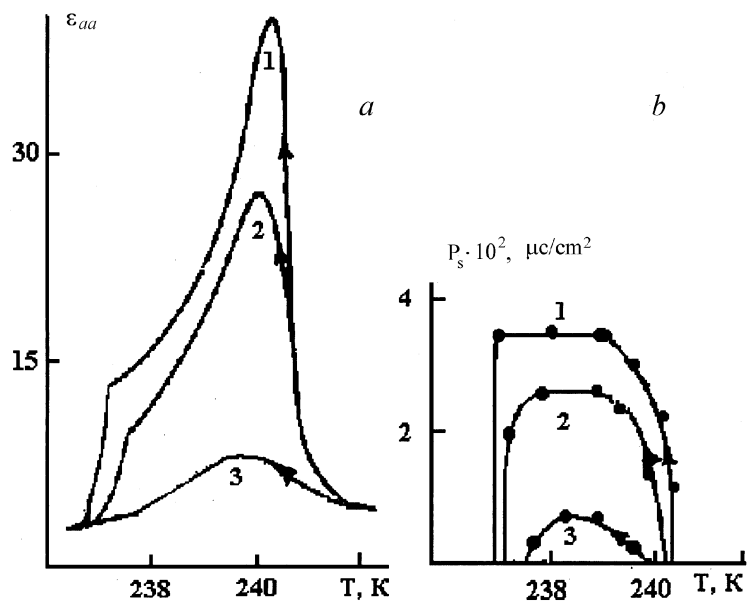


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{aa} и спонтанной поляризации P_s кристалла TMA-CuVg₄ при одноосных деформациях σ_{zz} : 1 — 0, 2 — 4, 3 — 9 kg/cm².

Аномально большие изменения ϵ_{aa} и P_s наблюдаются при сжатии кристалла одноосными напряжениями σ_{zz} . Напряжение σ_{xx} ($x \parallel P_s$) приводит лишь к небольшому уменьшению ϵ_{aa} и P_s , по-видимому связанное с обычным пьезоэлектрическим эффектом. (Пьезокоэффициент $d_{111} = \Delta P_s / \sigma_{xx}$ равен $2.5 \cdot 10^{-8}$ CGSE).

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.

Напряжение σ_{zz} , как и всестороннее давление p , не изменяет симметрию кристалла ни в исходной высокотемпературной фазе Rmcp, ни в полярной P₂₁cp. Поэтому в соответствии с теоретико-групповым анализом коэффициенты перед инвариантными комбинациями различ-

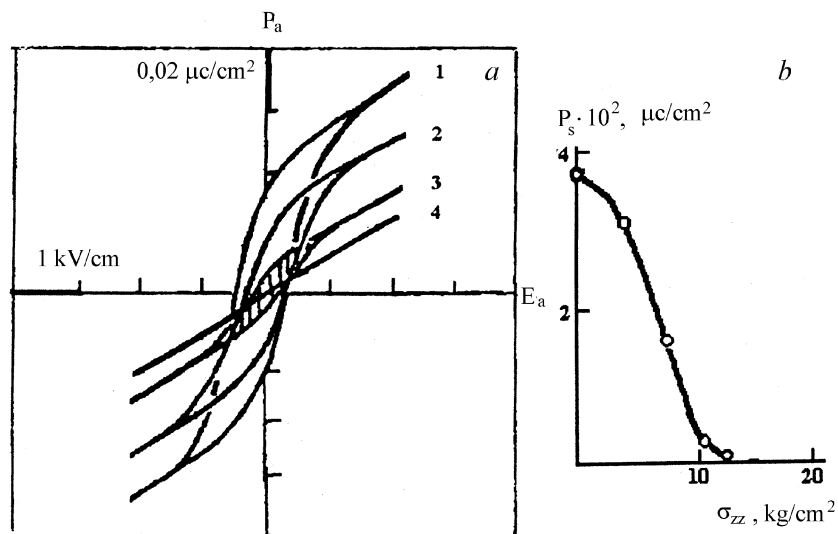


Рис. 2. Трансформация петли диэлектрического гистерезиса $P_a(E_a)$ под действием одноосного механического напряжения сжатия σ_{zz} : 1 — 0, 2 — 4, 3 — 9, 4 — 12 kg/cm^2 (a) и зависимость спонтанной поляризации P_s кристалла ТМА- CuBr_4 от σ_{zz} (b) при $T = 239 \text{ K}$.

ных величин в термодинамическом потенциале, описывающем всю последовательность фазовых переходов в кристалле, могут зависеть от σ_{zz} (σ_{xx}, σ_{yy}). Тот факт, что полярная фаза является неустойчивой по отношению к малым σ_{zz} , свидетельствует о том, что состояние кристалла находится близко к критической точке на $\sigma_{zz}T$ -диаграмме, в которой сходятся линии трех различных фаз [2].

Обращают на себя внимание чрезвычайно большие изменения диэлектрических характеристик кристалла во всем интервале существования полярной фазы при сжатии его сравнительно небольшим напряжением. Так, $\sigma_{zz} \geq 10 \text{ kg/cm}^2$ приводит к уменьшению ϵ_a в шесть-семь раз (рис. 1) и к изменению P_s от $0,04 \mu\text{C/cm}^2$ практически до нуля (рис. 2). Коэффициенты, определяющие чувствительность (среднюю) к напряжению, соответственно равны $K_\epsilon = (\Delta\epsilon/\epsilon)/\sigma_{zz} \approx 0,8 \text{ kg}^{-1}\text{cm}^2$, $D = \Delta P_s/\sigma_{zz} = 4 \cdot 10^{-3} \mu\text{C/kg} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ C/N} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ CGSE}$. Коэф-

коэффициент D по величине близок к известным максимальным значениям пьезоэлектрических коэффициентов сегнетоэлектриков. Например, пьезокоэффициент для титаната бария равен $0.5 \cdot 10^{-10}$ C/N, для кварца — $0.02 \cdot 10^{-10}$ C/N, для ниобата лития — $0.2 \cdot 10^{-10}$ C/N, для SbSJ — $8 \cdot 10^{-10}$ C/N, для керамики ЦТС — $5 \cdot 10^{-10}$ C/N [5]. Заслуживает внимание и тот факт, что емкость кристалла при небольших внешних одноосных давлениях, которые можно создавать небольшим усилием пальца руки, можно изменять почти на порядок.

Таким образом, результаты исследований демонстрируют возможность управления структурой и свойствами кристаллов малыми одноосными давлениями.

Авторы признательны В. Пахомову за кристаллы, предоставленные для исследований.

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН и поддержана РФФИ № 00–05–72031 и ФЦП „Интеграция“ № 3.2–0096 (2201).

Список литературы

- [1] Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 420 с.
- [2] Каллаев С.Н., Гладкий В.В., Кириков В.А. и др. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. В. 5 (11). С. 1804.
- [3] Hasebe K., Mashiyama H. and et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1982. V. 51. P. 1045.
- [4] Gesi K. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. P. 269.
- [5] Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. М.: Радио и связь, 1989. С. 287.