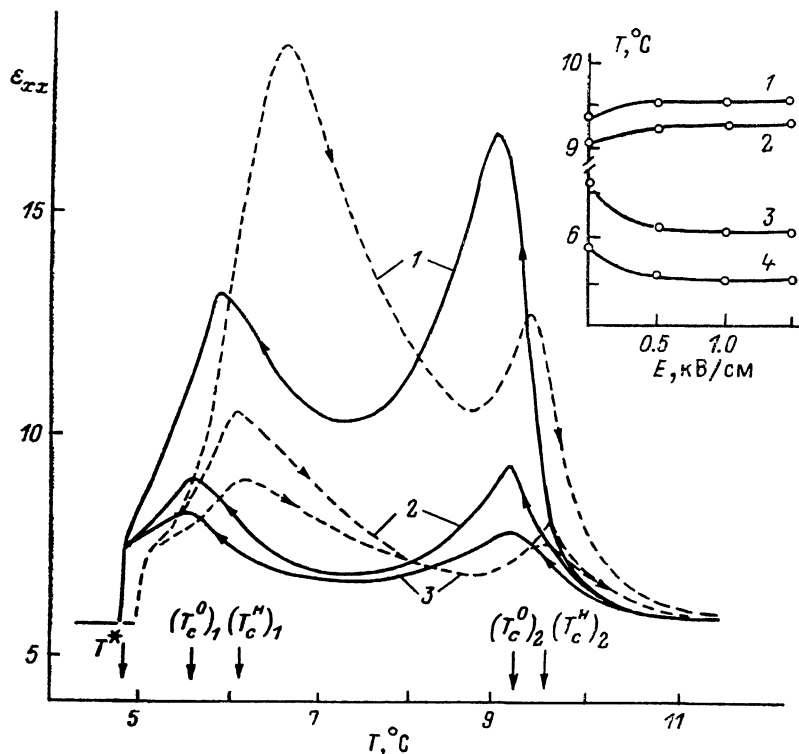


ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА АНОМАЛИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛЯРНУЮ ФАЗУ В КРИСТАЛЛЕ ТМА— CoCl_4

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

При исследовании структурных фазовых переходов часто используются данные измерения диэлектрических свойств кристаллов. При этом, как правило, возникает вопрос о достоверном отождествлении точек температурных аномалий диэлектрической проницаемости ϵ с точками переходов в полярные фазы, поскольку из-за вклада в ϵ колебаний доменных стенок



Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_{xx} кристалла ТМА— CoCl_4 при $E_x=0$ (1), 0.5 (2), 1.5 кВ/см (3).

в электрическом поле температурная зависимость ϵ существенно изменяется и эти точки часто не совпадают. В этом случае для определения точек фазовых переходов по данным измерения ϵ обычно используют дополнительное поляризующее (смещающее) электрическое поле, которое переводит кристалл из полидоменного в монодоменное состояние.

В настоящем сообщении приводятся результаты измерения влияния постоянного поляризующего поля на аномалии ϵ_{xx} кристалла $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2 \cdot \text{CoCl}_4$ (ТМА— CoCl_4) в области полярной фазы. Точки фазовых переходов определялись по данным измерения спонтанной поляризации P_s .

Измерения проводились на кристалле, выращенном из водного раствора. Образцы представляли собой пластины полярного X-среза кристалла размером $1.5 \times 3 \times 3$ мм. Электроды наносились серебряной пастой. Диэлектрическая проницаемость ϵ_{xx} измерялась на частоте 1 кГц, а P_s — по петлям диэлектрического гистерезиса на частоте 50 Гц стандартным методом.

Решетка кристалла TMA—CoCl₄, так же как и других представителей группы TMA—MeX₄, легко теряет устойчивость относительно различных искажений. С этим связаны множество структурных переходов в фазы разнообразной симметрии, включая фазы с несоразмерной сверхструктурой, и радикальные изменения в последовательности переходов при внешних воздействиях, например при гидростатическом давлении [1, 2]. В TMA—CoCl₄ при атмосферном давлении идут структурные фазовые переходы $Pm\bar{3}n (D_{2h}^{16}) \rightarrow$ несоразмерная фаза $\rightarrow P112_1/(C_{2v}^9) \rightarrow$ несоразмерная фаза и др. соответственно при температурах 20, 7.1, 4.6, 3.0, —81, —151 °C. Полярная фаза C_{2v}^9 реализуется в узкой температурной области $4.6^\circ\text{C} < T < 7.1^\circ\text{C}$ со спонтанной поляризацией $P_s \approx 3 \cdot 10^{-3}$ мкКл/см², направленной вдоль кристаллографической оси a (X) [1, 2].

Результаты измерений приведены на рисунке. Форма кривых ϵ_{xx} (T) с двумя температурными максимумами, снятых при охлаждении и нагревании образца, такая же, как и в [3]. Точки структурных переходов из полярной фазы в несоразмерные ($T_c^{\text{охл}}$)₁, ($T_c^{\text{охл}}$)₂ (при охлаждении) и ($T_c^{\text{нагр}}$)₁, ($T_c^{\text{нагр}}$)₂ (при нагревании), где P_s обращается в нуль, а также точка T^* перехода несоразмерная—сегнетоэластическая фаза отмечены стрелками. Видно, что максимумы ϵ_{xx} при $E_x = 0$ смещены внутрь полярной фазы относительно точек фазовых переходов как для охлаждения, так и нагревания образца. Смещение для левого на температурной шкале максимума ϵ_{xx} больше, чем для правого.

Влияние постоянного электрического поля E_x проявляется в следующем. Резко уменьшается значение ϵ_{xx} в области полярной фазы, и температурные максимумы ϵ_{xx} становятся практически одинаковыми по величине. Оба максимума ϵ_{xx} сначала смещаются с полем E_x по направлениям к точкам переходов в несоразмерные фазы так, что температурный интервал между ними увеличивается. Смещение максимумов практически прекращается тогда, когда их температуры совпадают с точками фазовых переходов (T_c)₁ и (T_c)₂, определенных по данным измерения P_s . На вставке к рисунку показана зависимость температур максимумов ϵ_{xx} от E_x при нагревании (1, 3) и охлаждении (2, 4) образца.

Значение поля $E_x = 0.5$ кВ/см, при котором температуры максимумов ϵ_{xx} совпадают с точками фазовых переходов и практически прекращается их смещение в поле E_x , больше коэрцитивного поля $E_k \approx 0.4$ кВ/см, определенного из петель диэлектрического гистерезиса зависимости поляризации P_x от E_x . Это означает, что максимумы ϵ_{xx} можно отождествлять с точками фазовых переходов только для монокристалла (при $E_x > E_k$), а в полидоменном кристалле (при $E_x < E_k$) максимумы смещены к центру полярной фазы из-за существенного вклада в величину ϵ_{xx} колебаний доменных стенок. В различных образцах величины смещений различны. Смещение же точек фазовых переходов для TMA—CoCl₄ в поле E_x (определенное по наклону кривых на вставке к рисунку) мало ($dT_c/dE_x < 0.02$ КкВ⁻¹·см) (в масштабе рисунка смещение практически отсутствует), так же как для TMA—ZnCl₄ в [4]. Отметим также, что характер изменения температурных зависимостей ϵ_{xx} при включении поляризующего поля $E_x > E_k$ в основном такой же, как и в других кристаллах со структурными переходами несоразмерная—соразмерная полярная фаза [4, 5].

Таким образом, результаты измерений показывают, что при исследовании фазовых диаграмм кристаллов группы TMA—MeX₄ для точного определения границ полярных фаз по данным диэлектрических измерений полидоменного образца необходимо принимать во внимание возможное несоответствие температур фазовых переходов и аномалий диэлектрической проницаемости.

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

- [1] Axe J. D., Iizumi M., Shirane G. *Incommensurate Phases in Dielectrics*. 2. Materials / R. Blinc, A. P. Levanyuk. Amsterdam, North-Holland, 1986. P. 1—48.
 [2] Cesi K. // *Ferroelectrics*. 1986. V. 66. N 1/2/3/4. P. 269—286.
 [3] Sawada S., Yamaguchi T., Suzuki H., Shimizu F. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1985. V. 54. N 8. P. 3136—3142.
 [4] Струков Б. А., Куруленко Е. П. // *Вестник МГУ*, сер. 3. 1986. Т. 29. № 1. С. 58—62.
 [5] Hamano K., Ikeda Y., Fujimoto T., Ema K., Hiratsu S. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1980. V. 49. N 6. P. 2278—2286.

Институт кристаллографии
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
4 июня 1990 г.

© Физика твердого тела, том 32, № 11, 1990
Solid State Physics, vol 32, N 11, 1990

СЖИМАЕМОСТЬ ДЕЙТЕРИДОВ Ni И Pd

И. Н. Гончаренко, С. П. Беседин, В. П. Глазков, В. А. Соменков

Анализ экспериментальных данных по координации водорода в *d*-металлах [1], объемных эффектов, возникающих при внедрении водорода в ниобий, палладий и сплавы на их основе [2], и результатов исследования фазовых диаграмм Pd—H и Nb—H [3] дает основание утверждать [4], что водород в металле может быть описан как решеточный газ ван-дер-ваальсовского типа, причем несжимаемый объем $4v_0$ в уравнении Ван-дер-Ваальса составляет примерно 2.9 \AA^3 , что соответствует радиусу атомов водорода, близкому к боровскому. Для объяснения поведения гидридов других *d*-металлов [4, 5] была предложена модель решеточного газа, помещенного в электронный газ металла, с помощью которой удалось сделать выводы относительно сжимаемости гидридов металлов, в частности объяснить экспериментальные кривые сжатия гидридов V, Nb и Zr [4]. Представляет интерес выяснить, в какой мере эти теоретические положения имеют универсальный характер. Этому способствовало бы экспериментальное определение изменений объема различных металлических гидридов при приложении внешнего давления.

В настоящей работе проведено нейтронографическое измерение кривых сжатия дейтеридов металлов VIII-B группы никеля и палладия при давлениях до 7.5 ГПа. Особенностью эксперимента являлось то, что внедрение дейтерия в металл проводилось непосредственно в камере высокого давления с алмазными наковальнями, которая затем использовалась для нейтрон-дифракционных исследований.

Металл помещался в рабочий объем камеры (0.25 мм^3), после чего последний заполнялся газообразным дейтерием при давлении 0.25 ГПа. Отношение объемов металла и газа (при данном давлении) подбиралось таким, чтобы обеспечить некоторый избыток дейтерия по отношению

Модули сжатия при линейной интерполяции B'
и интерполяции уравнением Мурнагана—Берча
с $B'_0 = 4.0 (B_0)$

	NiD _x	Ni	PdD	Pd
B , ГПа	194 ± 20	201 ± 20	212 ± 20	—
B_0 , ГПа	172 ± 20	181 ± 20	189 ± 20	212 [11]