

05

## Особенности электромеханических свойств кристаллов $\text{TMA-CuVBr}_4$ 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  $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CuVBr}_4$ , 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  $\text{TMA-ZnCl}_4$  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  $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CuVBr}_4$  ( $\text{TMA-CuVBr}_4$ ) при малых одноосных давлениях. Кристаллы тетраметиламмония —  $\text{TMA-CuVBr}_4$  при атмосферном давлении имеют фазовые переходы при температурах 271, 241, 237 К, которые ограничивают четыре температурные фазы. Высокотемпературная фаза имеет ромбическую ячейку  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ , фаза в области  $271 \text{ K} > T > 241 \text{ K}$  имеет несоразмерную сверхструктуру, фаза в области  $241 \text{ K} > T > 237 \text{ K}$  — полярная (сегнетоэлектрическая)  $\text{P}2_1\text{cn}$  и фаза в области  $T < 237 \text{ K}$  — неполярная соразмерная [3].

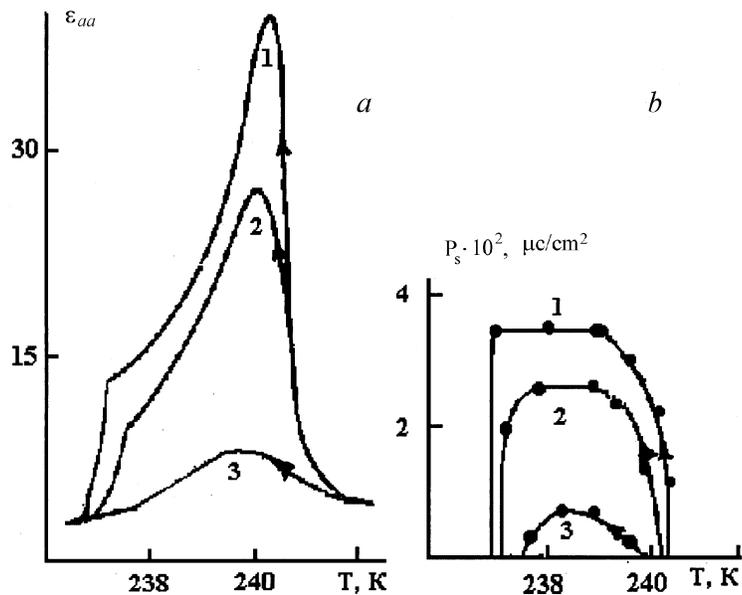
В единственной сегнетоэлектрической фазе  $P2_1cp$  ( $C_{2v}^9$ ) спонтанная поляризация направлена вдоль оси  $a(x)$  [4].

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  $\epsilon$  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  $\epsilon_{aa}$  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  $\epsilon_{aa}$  и  $P_a$ , близких к истинным значениям для монодоменного кристалла, является особенно важным для правильного заключения о причинах гигантских изменений  $\epsilon_{aa}$  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  $\epsilon_{aa}$  в области сегнетоэлектрической фазы для различных значений напряжения сжатия  $\sigma_{zz}$ . Видно, что при сжатии кристалла напряжениями  $\sigma_{zz}$  резко уменьшаются значения  $P_a$ ,  $\epsilon_{aa}$  и температурный интервал существования полярной фазы с ростом  $\sigma_{zz}$ .

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

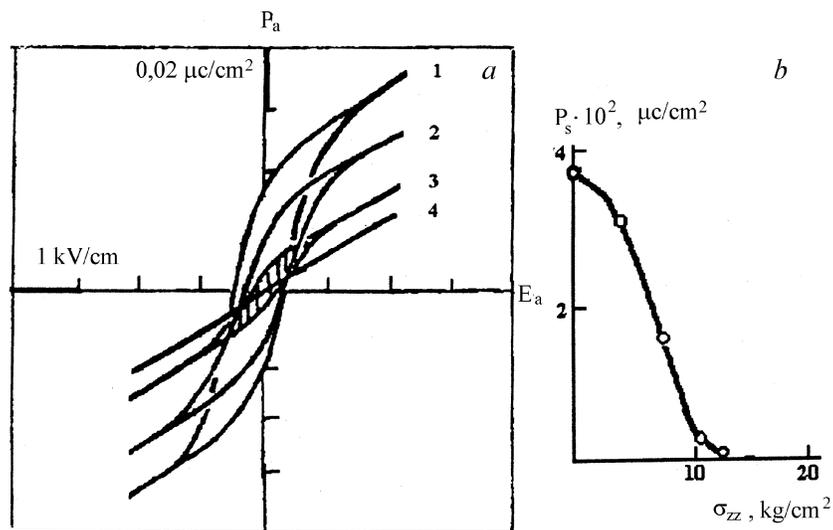


**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{aa}$  и спонтанной поляризации  $P_s$  кристалла TMA-CuVg<sub>4</sub> при одноосных деформациях  $\sigma_{zz}$ : 1 — 0, 2 — 4, 3 — 9 kg/cm<sup>2</sup>.

Аномально большие изменения  $\epsilon_{aa}$  и  $P_s$  наблюдаются при сжатии кристалла одноосными напряжениями  $\sigma_{zz}$ . Напряжение  $\sigma_{xx}$  ( $x \parallel P_s$ ) приводит лишь к небольшому уменьшению  $\epsilon_{aa}$  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  $\sigma_{zz}$  все диэлектрические характеристики практически (с точностью до 10%) восстанавливают свои прежние значения. Время установления равновесных значений не превышает 1 с.

Напряжение  $\sigma_{zz}$ , как и всестороннее давление  $p$ , не изменяет симметрию кристалла ни в исходной высокотемпературной фазе Rmcp, ни в полярной P<sub>21</sub>cp. 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  $\sigma_{zz}$ : 1 — 0, 2 — 4, 3 — 9, 4 — 12  $\text{kg}/\text{cm}^2$  (a) и зависимость спонтанной поляризации  $P_s$  кристалла ТМА- $\text{CuBr}_4$  от  $\sigma_{zz}$  (b) при  $T = 239 \text{ K}$ .

ных величин в термодинамическом потенциале, описывающем всю последовательность фазовых переходов в кристалле, могут зависеть от  $\sigma_{zz}$  ( $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}$ ). Тот факт, что полярная фаза является неустойчивой по отношению к малым  $\sigma_{zz}$ , 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,  $\sigma_{zz} \geq 10 \text{ kg}/\text{cm}^2$  приводит к уменьшению  $\epsilon_a$  в шесть-семь раз (рис. 1) и к изменению  $P_s$  от  $0,04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  практически до нуля (рис. 2). Коэффициенты, определяющие чувствительность (среднюю) к напряжению, соответственно равны  $K_\epsilon = (\Delta\epsilon/\epsilon)/\sigma_{zz} \approx 0,8 \text{ kg}^{-1}\text{cm}^2$ ,  $D = \Delta P_s/\sigma_{zz} = 4 \cdot 10^{-3} \mu\text{C}/\text{kg} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ C}/\text{N} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ CGSE}$ . 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.