

О проявлении в линейных пьезоэлектриках ортогональной компоненты спонтанной поляризации в области низких температур

В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет
Воробьевы горы, 119899, г. Москва, Россия
E-mail: novikmp@orc.ru*

Статья поступила в редакцию 14 июля 2000 г., после переработки 19 сентября 2000 г.

Проявление ортогональных компонент спонтанной поляризации при отсутствии признаков сегнетоэлектричества не нарушает принципа Кюри–Неймана. Эти компоненты формируются при выращивании линейного пьезоэлектрика, присущи ему всегда, но их величины на несколько порядков меньше, чем спонтанная поляризация по выделенной полярной оси. Низкотемпературное проявление компонент обусловлено только особенностью механизма их пьезоэлектричества — разупорядочением заряженных структурных единиц в асимметричных потенциальных ямах.

Прояв ортогональних компонент спонтанної поляризації при відсутності ознак фероелектрики не порушує принципу Кюрі–Неймана. Ці компоненти формуються при вирощуванні лінійного піроелектрика, вони притаманні йому завжди, але їх величини на декілька порядків менші, ніж спонтанна поляризація у напрямку виділеної полярної осі. Низькотемпературний прояв компонент обумовлюється тільки особливістю механізму їх піроелектрики — розупорядкуванням заряджених структурних одиниць в асиметричних потенціальних ямах.

PACS: 77.70.+a

Введение

Принцип Кюри–Неймана — обобщенный принцип взаимного соответствия кристаллических форм (симметрии), свойств кристалла и его реакции на воздействие — реализуется в кристаллах с выделенной полярной осью (линейные пьезоэлектрики) наглядным гемиморфизмом (различие кристаллических форм) на «+» и «-» концах этой оси (принцип Неймана). В некоторых неполярных кристаллах при изменении температуры (скалярное воздействие) в элементарной кристаллической ячейке возникает спонтанная поляризация (сегнетоэлектрический фазовый переход), но вследствие антипараллельного электрического двойникования (доменная структура) кристалл остается макроскопически неполярным (принцип Кюри), сохраняющим прежнюю кристаллическую форму (принцип Неймана). При наложении электрического поля (векторное воздействие), ориентирующего элементарные диполи в едином направлении, кристалл становится макроскопически полярным (принцип Кюри), демонстриру-

ющим заметный гемиморфизм (принцип Неймана) [1]. Появление полярной компоненты при изменении температуры (сегнетоэлектричество) в ранее неполярной матрице или ортогонально уже имеющейся поляризации точно соответствует принципу Кюри–Неймана. К настоящему времени накоплен ряд экспериментальных фактов проявления в области низких температур ортогональной компоненты спонтанной поляризации $\bar{P}_{si}(T)$ в полярной матрице линейных пьезоэлектриков. Это явление, которое наблюдалось в бескислородных кристаллах Ag_3AsS_3 [2], сульфатах $LiKSO_4$ [3,4], селенатах NH_4HSeO_4 [5], кристаллогидратах $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ [6], является, по-видимому, достаточно общим, чтобы оправдать его краткое обсуждение.

В перечисленных исследованиях обнаружено как возникновение сегнетоэлектрической ортогональной компоненты [2–5], так и компоненты, не проявляющей типичных признаков сегнетоэлектричества [6]: четко выраженного фазового перехода, пиков диэлектрических и пьезоэлектрических аномалий, доменной структуры и т.д. Таким

образом, если результаты экспериментов [2–5] можно объяснить исходя из аргументов работы [1], то в случае монокристалла $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LSM) [6] соблюдение принципа Кюри–Неймана должно быть обосновано в рамках каких-то других аргументов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Принято считать, что монокристалл LSM принадлежит при комнатной температуре к точечной группе 2, и связывать кристаллографическую ось Y с полярной осью, а ортогональные оси X и Z рассматривать в левой установке [7]. В этих обозначениях нами будут проанализированы данные [6], несколько уточненные по исходным экспериментальным материалам. На рис. 1, *a, б, в* представлены результаты измерений пьезокоэффициентов $\gamma_i^\sigma(T) = \partial \mathbf{P}_{si} / \partial T$ высокосовершенных образцов левого энантиomorфа монокристалла LSM по трем кристаллографическим осям [6]. Нетрудно видеть, что величина пьезокоэффициента $\gamma_y^\sigma(T)$ на два–три порядка превышает значения пьезокоэффициентов по осям X и Z . В связи с этим процедура определения зависимостей $\gamma_x^\sigma(T)$ и $\gamma_z^\sigma(T)$ сопряжена с вычитанием из экспериментально определенных зависимостей $[\gamma_x^\sigma(T)]_{\text{meas}}$ и $[\gamma_z^\sigma(T)]_{\text{meas}}$ проекции на оси X и Z зависимости $\gamma_y^\sigma(T)$, обусловленной погрешностью среза образцов. Проекция имеет порядок $\sim 10^{-2} \gamma_y^\sigma(T)$, а ее точная величина определяется по отношениям $[\gamma_x^\sigma(T)]_{\text{meas}} / \gamma_y^\sigma(T)$ и $[\gamma_z^\sigma(T)]_{\text{meas}} / \gamma_y^\sigma(T)$ при $T \geq 180$ К, где собственный вклад $\gamma_x^\sigma(T)$ и $\gamma_z^\sigma(T)$ соответственно в $[\gamma_x^\sigma(T)]_{\text{meas}}$ и $[\gamma_z^\sigma(T)]_{\text{meas}}$ исчезающе мал по сравнению с проекцией $\gamma_y^\sigma(T)$. Такая вынужденная процедура позволяет определить зависимости $\gamma_x^\sigma(T)$ и $\gamma_z^\sigma(T)$ с приемлемой ошибкой лишь при $T \leq 150$ К.

При $T = 1,5$ К величина спонтанной поляризации по оси Y составляет $|\mathbf{P}_{sy}| \cong 4,4 \cdot 10^{-6}$ Кл·см $^{-2}$ [8]. Величины $|\mathbf{P}_{sx}| \cong 3 \cdot 10^{-10}$ Кл·см $^{-2}$ и $|\mathbf{P}_{sz}| \cong 2 \cdot 10^{-10}$ Кл·см $^{-2}$, рассчитанные для $T = 1,5$ К интегрированием по температуре зависимостей $\gamma_x^\sigma(T)$ и $\gamma_z^\sigma(T)$, на четыре порядка меньше, чем величина $|\mathbf{P}_{sy}|$. Компоненты \mathbf{P}_{sx} и \mathbf{P}_{sz} не имеют никаких признаков электрического двойникования (сегнетоэлектрических доменов), а температурная область начала их экспериментального проявления ($T \approx 150$ К) не демонстрирует следов какой-либо сингулярности диэлектрической проницаемости. Экспериментальный факт появления компонент макроскопической поляризации при скалярном воздействии без приложения электрического поля и без различимого гемиморфизма по

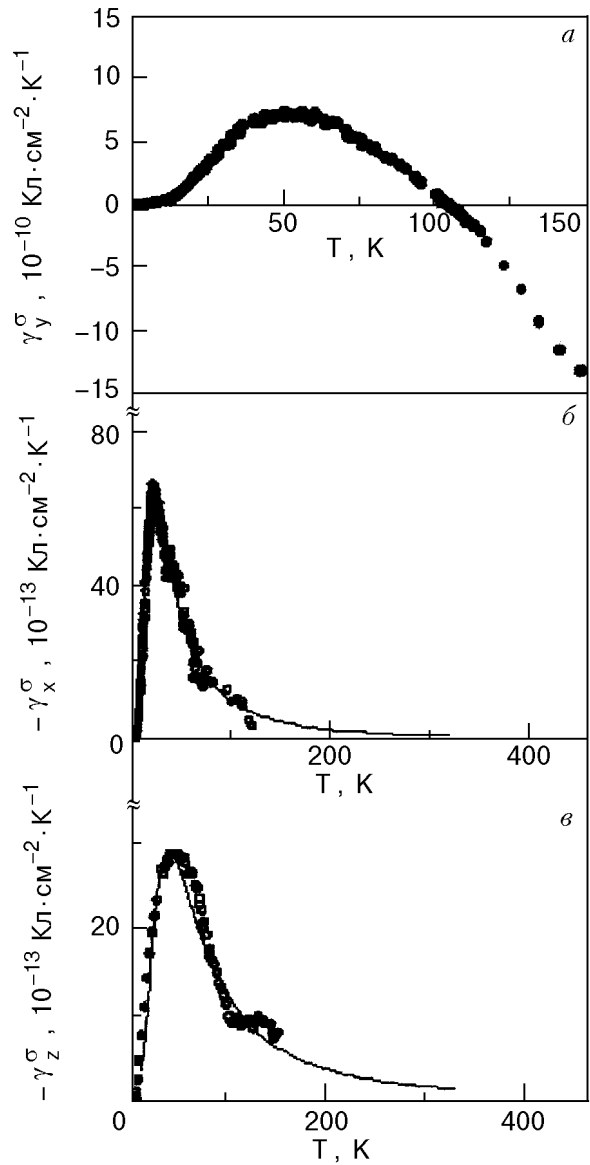


Рис. 1. Температурные зависимости пьезокоэффициентов монокристалла $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по кристаллографическим осям Y (*a*), X (*б*) и Z (*в*): экспериментальные точки (●), аппроксимация согласно (1) (—).

осям X и Y можно представить как парадокс — «нарушение» принципа Кюри–Неймана. Объяснение парадокса должно следовать из теории, адекватно описывающей температурные зависимости пьезокоэффициентов $\gamma_x^\sigma(T)$ и $\gamma_z^\sigma(T)$. Как показано в [9], температурное изменение спонтанной поляризации (пьезоэффект) вне областей фазовых переходов реализуется посредством двух механизмов: а) ангармонизма акустических и оптических мод; б) упорядочения заряженных структурных единиц в асимметричных потенциальных ямах. Там же обосновано, что экспериментально определяемый пьезокоэффициент $\gamma^\sigma(T)$ пропорционален первичному пьезокоэффициенту $\gamma^E(T)$.

Для описания проявлений второго механизма была использована модель Изинга в приближении среднего поля [10]. В рамках этого приближения была рассчитана зависимость первичного пирокоэффициента $\gamma^{\mathcal{E}}(T)$ для элементов структуры, упорядочивающихся в двухъямном потенциале с энергетическим зазором (разностью глубин ям) $\delta(T)$, с дипольным моментом элемента p , составляющим углы ξ_1 и ξ_2 с направлением спонтанной поляризации матрицы P_s в минимумах 1 и 2 соответственно, при разности S энергий связи элемента с кристаллическим каркасом в положениях 1 и 2:

$$\gamma^{\mathcal{O}}(T) \equiv \gamma^{\mathcal{E}}(T) = Np(\cos \xi_1 - \cos \xi_2) \times \frac{\ln^2 [(1-w)/w]}{b \ln [(1-w)/w] + [(bw-a)/w(1-w)]}, \quad (1)$$

где

$$a = \frac{1}{k_B} \times \left[\frac{8\pi}{3} p(\cos \xi_1 - \cos \xi_2) [Np \cos \xi_2 \pm P_s(T=0 \text{ К})] + S \right];$$

$$b = \frac{8\pi}{3k_B} Np^2(\cos \xi_1 - \cos \xi_2)^2;$$

$$T = (bw - a) / \ln [(bw - a) / w];$$

$$w(T) = [1 + \exp(-\delta(T)/k_B T)]^{-1};$$

$$\delta(T) = k_B [a - bw(T)];$$

k_B — постоянная Больцмана; $w(T)$ — вероятность заполнения позиции 1: $w = 1$ при $T = 0$ и $w = 0,5$ при $T \rightarrow \infty$; N — число упорядочивающихся элементов в единице объема. Если бы представлялось возможным определить значения a и b по микроскопическим величинам δ , N , p , ξ_1 , ξ_2 , S , P_s , то можно было бы получить зависимость $\gamma^{\mathcal{E}}(T) \equiv \gamma^{\mathcal{O}}(T)$ в явном виде. К сожалению, экспериментальное определение значений такого набора величин весьма затруднительно. Поэтому при сопоставлении теории с экспериментом значения величины $A = Np(\cos \xi_1 - \cos \xi_2) = \text{const}$, параметров a и b считаются подгоночными. Как нетрудно заключить из рассмотрения рис. 1, б, при значениях $A = 8 \cdot 10^{-10}$ Кл·см⁻², $a = 62$ К, $b = 12$ К теория [10] вполне успешно согласуется (сплошная линия) с результатами определения зависимости $\gamma_x^{\mathcal{O}}(T)$: линия прекрасно ложится на передний фронт и спадающую часть эксперимен-

тальных точек, описывает пик и температуру пика. Для темы статьи принципиален вывод из этого анализа: зависимость $\gamma_x^{\mathcal{O}}(T)$ должна иметь малые, но конечные, значения пирокоэффициента вплоть до температуры деструкции ($\cong 350$ К), связанной с потерей кристаллизационной воды.

Иными словами, поляризация \mathbf{P}_{sx} всегда присутствует в структуре LSM, но ее величина $|\mathbf{P}_{sx}|$ в области комнатных температур приблизительно на пять порядков меньше поляризации $|\mathbf{P}_{sy}|$ по оси Y , признаваемой единственно полярной. Теория [10] с тех же позиций хорошо описывает (рис. 1, в) экспериментальные данные о зависимости $\gamma_z^{\mathcal{O}}(T)$, но уже при других значениях параметров: $A = 6,5 \cdot 10^{-10}$ Кл·см⁻², $a = 108$ К, $b = 15$ К. Заключение то же: поляризация \mathbf{P}_{sz} всегда присутствует в структуре LSM, хотя ее величина $|\mathbf{P}_{sz}|$ даже меньше, чем $|\mathbf{P}_{sx}|$.

Очевидно объяснение парадокса. Кристалл LSM принадлежит к точечной группе 1 с очень малым отличием комплекса свойств от характерных для точечной группы 2, которая, строго говоря, была некорректно установлена [7] лишь по рентгеноструктурным данным и морфологии кристалла при комнатной температуре.

Соотношения модулей полярных компонент $|\mathbf{P}_{sy}|$, $|\mathbf{P}_{sx}|$ и $|\mathbf{P}_{sz}|$ указывают и на крайне малый гемиморфизм по осям X и Z , хотя с принципиальных позиций весьма желательно, чтобы он был экспериментально оценен. Весьма интересно было бы проследить за температурным изменением кристаллических форм в этих направлениях подобно тому, как это было сделано с сегнетовой солью [1]. Тем более что такой эксперимент имел бы самое общее значение для линейных пироэлектриков с многочисленными аномалиями зависимости $\gamma^{\mathcal{O}}(T)$ (см., например, случай кристалла $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11]), в которых возможно такое же особое полярное состояние.

Микроскопика формирования полярных компонент по осям X и Z и, соответственно, объяснение различия в значениях подгоночных параметров вытекают из данных [8]. Как показано в работе [8], в интервале температур 20–298 К происходит изменение в плоскости YZ дипольного момента и угловое смещение молекулы воды и изменение дипольного момента в плоскости XZ и угловое смещение диполя сульфатного иона SO_4^{2-} .

Успешное приложение теории [10] доказывает, что вклад этих смещений в зависимости $\gamma_x^{\mathcal{O}}(T)$ и $\gamma_z^{\mathcal{O}}(T)$ связан именно с температурным разупорядочением ансамбля этих диполей, т.е. с изменением их статистически усредненного расположения. По этим причинам формирование компоненты

$\bar{\mathbf{P}}_{sx}$ представляется обоснованным связать с сульфатным ионом SO_4^{2-} , а компоненты $\bar{\mathbf{P}}_{sz}$ — преимущественно с изменением состояния молекул воды, хотя не исключен и частичный вклад сульфатного иона. Возможно, именно этим объясняется более сложный вид кривой $\gamma_z^\sigma(T)$ и ее несколько худшая аппроксимация теорией [10].

Участие различных элементов решетки в формировании $\bar{\mathbf{P}}_{sx}$ и $\bar{\mathbf{P}}_{sz}$ непротиворечиво объясняет и различие значений подгоночных параметров a и b (см. выражение (1)), поскольку величины δ , N , p , ξ_1 , ξ_2 , S отличны для молекул H_2O и ионов SO_4^{2-} .

Заключение

1. Принцип Кюри—Неймана при формировании несегнетоэлектрических ортогональных компонент сохраняется вследствие рассмотренного механизма, который должен быть достаточно общим (если не единственным) для линейных пироэлектриков, поскольку только для этого механизма характерен монотонный *спад* зависимости $\gamma^\sigma(T)$ с повышением температуры.

2. Достоверность определения при комнатной температуре симметрии (и соответствующих видов и компонент тензоров) линейных пироэлектриков должна контролироваться посредством исследования полярных свойств по всем кристаллографическим направлениям, во всем температурном диапазоне их проявления начиная с гелиевых температур. Только в этом случае будет известно, каким же уровнем проявлений свойств, связанных с утверждением данной симметрии, пренебрегают в каждом конкретном случае.

1. H. Mueller, *Phys. Rev.* **57**, 829 (1940).
2. N. D. Gavrilova, V. A. Koptsik, V. K. Novik, and T. V. Popova, *Ferroelectrics* **20**, 199 (1978).
3. R. Cach, P. Tomaszewski, P. Bastie, and J. Bornarel, *Ferroelectrics* **53**, 337 (1984).
4. R. C. de Sousa, J. A. C. de Paiva, J. M. Filho, and A. S. B. Sombra, *Solid State Commun.* **87**, 959 (1993).
5. R. Poprawski, J. Dziedzic, and J. V. Shaldin, *Solid State Commun.* **55**, 39 (1985).
6. A. B. Esengaliev, V. K. Novik, V. N. Novikov, and N. D. Gavrilova, *Sov. J. Low Temp. Phys.* **18**, 268 (1992).
7. A. Bechmann, *Proc. Phys. Soc. (London)* **B65**, 375 (1952).
8. M. Karppinen, R. Liminga, A. Kivick, and S. C. Abrahams, *J. Chem. Phys.* **88**, 351 (1988).
9. В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова, *ФТТ* **42**, 961 (2000).
10. В. Ю. Галицкий, *ФТТ* **23**, 815 (1981).
11. R. Poprawski and Yu. V. Shaldin, *Solid State Commun.* **68**, 487 (1988).

On the manifestation of spontaneous polarization orthogonal component in linear pyroelectrics in low-temperature region

V. K. Novik and N. D. Gavrilova

The manifestation of orthogonal spontaneous polarization components in the absence of any sign of ferroelectricity does not violate the Curie-Neumann principle. These components are formed during the linear pyroelectric growth, they are always present, but their values are several orders of magnitude lower than the spontaneous polarization along the polar axis. The low-temperature manifestation of these components is caused only by the peculiarity of their pyroelectricity mechanism — disordering of the charged structure units in asymmetric potential wells.