

Письма редактору

LiCoPO₄ — пьезоэлектрик?

М.П. Колодяжная, Г.А. Звягина, И.В. Билыч, К.Р. Жеков, Н.Ф. Харченко, В.Д. Филь

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: fil@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 12 июля 2017 г., опубликована онлайн 27 августа 2017 г.

Изучена акустоэлектрическая трансформация в монокристалле LiCoPO₄. В области температур, соответствующей парамагнитной фазе, наблюдается пьезоотклик на продольную упругую деформацию, параллельную кристаллографической оси *a*. Приведены аргументы, позволяющие, в отличие от общепринятой точки зрения, относящей это соединение к центросимметричному кристаллическому классу, определить его как пьезоэлектрик.

Вивчено акустоелектричну трансформацію у монокристалі LiCoPO₄. В області температур, відповідній до парамагнітної фази, спостережено п'єзовідгук на поздовжню пружну деформацію, паралельну кристаллографічній осі *a*. Наведено аргументи, що дозволяють, на відміну від загальноприйнятої точки зору, яка відносить цю сполуку до центросиметричного кристалічного класу, визначити його як пієоелектрик.

PACS: 77.65.-j Пьезоэлектричество и электромеханические эффекты;
77.84.-s Диэлектрики, пьезоэлектрики, ферроэлектрики и антиферроэлектрики.

Ключевые слова: пьезоэлектрический эффект, литиевые фосфаты переходных металлов.

Антиферромагнитные литиевые фосфаты переходных элементов длительное время находятся в зоне повышенного внимания научного сообщества. Причина заключается не столько в востребованности этих соединений при изготовлении элементов питания мобильных устройств, сколько в трудной совместимости определяемой экспериментально магнитной структуры с утвердившимися представлениями об их кристаллическом строении.

Рентгенографические [1,2] и нейтронографические [3] данные, полученные на поликристаллических образцах, относят LiCoPO₄ к центросимметричной ромбической системе класса *mmm* (*D*_{2h}) с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке. Температура Нееля по разным данным 21–22 К. Симметрично все магнитные ионы должны находиться в кристаллографически эквивалентных позициях, давая в результате полностью скомпенсированное антиферромагнитное состояние. Ранние нейтронные исследования [3] казалось бы подтвердили это, определив его как четырехподрешеточную коллинеарную структуру со спинами, направленными вдоль оси *b*. Более тщательные эксперименты [4] выявили небольшое (~ 4°)

однородное отклонение вектора антиферромагнетизма от этой оси. В [4] также обращено внимание, что «приготовить» однодоменное состояние в LiCoPO₄ можно охлаждением в магнитном поле **H** || **b** без наложения дополнительного электрического смещения. Возможность такой монодоменизации предполагает существование магнитного момента, параллельного приложенному полю. Прямые измерения намагниченности [5] подтвердили этот вывод. Фактически LiCoPO₄ оказался слабым ферримагнетиком с очень небольшим нескомпенсированным моментом (~10⁻⁵ Тл), ориентированным вдоль оси *b*.

Объяснить появление нескомпенсированного момента, оставаясь в рамках принятого кристаллического класса, можно только в предположении многокомпонентности параметра порядка при магнитном переходе и наличии не менее двух антиферромагнитных мод [6,7]. Но подтверждения их существования те же нейтронные данные [4] не дают. Разрешение указанного противоречия выглядело бы намного проще при отказе от отнесения LiCoPO₄ к классу *D*_{2h}, однако высокая степень доверия к результатам дифрактометрической идентификации структуры не допускала такого вольнодумства.

Несмотря на проблемы с интерпретацией результатов магнитных исследований, LiCoPO₄ вследствие своей предполагаемой симметрии представлялся удобным объектом для поиска предсказанного более полувека назад [8], но до сей поры не обнаруженного, пьезомагнитоэлектрического эффекта (ПМЭ). Напомним, взаимодействие, ответственное за ПМЭ, представлено в термодинамическом потенциале слагаемыми типа $\epsilon_{iklm} E_i H_k u_{lm}$. (Здесь E , H , u_{lm} — электрическое и магнитное поля, и поле деформаций соответственно). Под ПМЭ понимается возникновение в образце одного из этих полей при одновременном наложении двух других. Симметрия по отношению к обращению времени предполагает, что этот эффект возможен только в объектах с магнитной структурой. На принципиальную возможность существования ПМЭ в Sr₂O₃ было указано в [8], однако там он не был обнаружен. Позднее попытка обнаружения ПМЭ в LiCoPO₄ была предпринята в [9], однако и она оказалась безуспешной. Настоящая работа также была инициирована поиском ПМЭ в LiCoPO₄. Детальное изложение соответствующих успешных результатов будет опубликовано в отдельном сообщении. Здесь же мы приводим факты, свидетельствующие о существовании в LiCoPO₄ в парамагнитном состоянии пьезоотклика, позволяющие усомниться в принадлежности литий кобальт фосфата к centrosymmetric кристаллическому классу.

Исследовалась нерезонансная акустоэлектрическая трансформация, т.е. регистрировался электрический потенциал, возникающий в образце при возбуждении в нем упругой волны ($f \sim 55$ МГц). Подробное описание методики приведено в [10]. Для простоты восприятия кратко воспроизведем его, снабдив дополнительными комментариями, важными для обсуждения излагаемых ниже результатов. Все измерения проводятся в импульсном режиме (длительность огибающей радиоимпульсов $\sim 0,5$ мкс). Ультразвуковая волна вводится в образец через линию задержки, разделяющую во времени анализируемый сигнал и наводку от возбуждающего радиоимпульса. Упругая деформация на входном интерфейсе кроме звуковой волны возбуждает также и электрическое поле. Его источниками, в принципе, могут быть объемный пьезоэффект, в том числе и спин-зависимого происхождения, поверхностный пьезоэффект и флексоэлектричество [11]. В случае пьезоэлектрика это поле возбуждает поляризационную волну, распространяющуюся в кристалле с электромагнитной скоростью. В пьезонеактивной среде в образце возбуждается электромагнитное поле, которое при $\epsilon > 1$ (ϵ — диэлектрическая проницаемость) также можно определить как поляризационное (запаздывающий потенциал). Электрический потенциал на выходном интерфейсе, связанный с этими волнами, регистрируется электродом, нагруженным на близкий к согласованию фидер с волновым сопротивлением ~ 50 Ом. Исследуются дос-

точно массивные образцы (акустическая задержка $\geq 0,15$ мкс), так что приемная система позволяет хотя бы частично разделить во времени быстрый и медленный сигналы. Все излагаемые ниже результаты относятся к поведению быстрой поляризационной моды, электрическое поле которой ориентировано параллельно волновому вектору.

Оценим величину регистрируемого электрического потенциала ϕ_r . Представляющий интерес неполный термодинамический потенциал имеет вид [12] $\tilde{F} = -\epsilon E_i^2 / 8\pi + e_{iki}^{\text{eff}} E_i u_{ki}$ (эффективный пьезомодуль e_{iki}^{eff} включает все возможные вклады в пьезоэффект, в том числе и ПМЭ). Из условий стационарности имеем $D_i = -4\pi \partial \tilde{F} / \partial E_i = 0$, т.е. $\phi = 4\pi e_{iki}^{\text{eff}} u_k / \epsilon$. Потенциал, появившийся на входном интерфейсе, через дифференцирующую цепочку, образованную пропорциональной ϵ емкостью образца (доли пикофарады), нагруженную на волновое сопротивление передающего фидера, поступает на приемную систему. В результате зависимость ϕ_r от ϵ выпадает, и регистрируемый потенциал пропорционален пьезомодулю и смещению в упругой волне.

Линия задержки сама по себе не должна быть источником пьезоотклика. По этой причине нельзя было использовать в качестве материала задержки монокристаллический германий, в котором электрический отклик на упругую деформацию оказался относительно сильным из-за поверхностного пьезоэффекта. Выбор был остановлен на монокристалле достаточно загрязненного Mo. Строго говоря, в проводящих средах распространяющаяся упругая волна даже в отсутствие магнитного поля также сопровождается электрическим потенциалом, который, однако, имеет ощутимую величину только в сверхчистых материалах [13] и в нашем случае он был неразличим на фоне шумов.

Важной для нас характеристикой является фаза электрического потенциала. Поверхностный пьезоотклик формируется на расстояниях атомного масштаба, поэтому его фаза совпадает с фазой упругого смещения u на входном интерфейсе. Область формирования объемного пьезоотклика любой природы (в том числе и ПМЭ) распространяется на расстояния, сравнимые с длиной звуковой волны, поэтому он отстает от u на конечную долю периода возбуждающего сигнала. В работе [14] зафиксировано такое отставание, близкое к $\pi/2$ (но не равное ему). Флексоэлектрическое поле пропорционально градиенту упругой деформации, поэтому флексопотенциал принципиально сдвинут относительно u точно на 90° .

Исследовался монокристалл, на котором ранее были проведены измерения намагниченности [5,6]. Основные результаты представлены на рис. 1(a). Будем придерживаться принятой при описании LiCoPO₄ орторомбической индикацией осей ($x \parallel a$, $y \parallel b$, $z \parallel c$). При возбуждении u_{xx} пьезоотклик существует практически без изменений от самых низких температур вплоть до

150 К. Его величина при используемых нами амплитудах упругих смещений ($\sim 10^{-8}$ см) хотя и небольшая, но, по крайней мере, на порядок превышает уровень шумов (уровень последних обозначен на рис. 1(а) пунктиром). При более высоких температурах наблюдаемый спад сигнала связан с увеличением потерь в связующей смазке (кремнийорганическая жидкость 136-41 (ГКЖ-94)), вызванных уменьшением ее вязкости. Тем не менее пьезоотклик уверенно наблюдается вплоть до 200–220 К. Процесс размягчения гистерезисный. На этом же рисунке 1(б) представлен отклик от нерезонансного пьезопреобразователя на основе LiNbO_3 — классического пьезоэлектрика, не имеющего каких-либо особенностей поведения в обсуждаемом температурном интервале. Совпадение масштабов изменения потенциала и качественное подобие поведения в обоих случаях очевидно, хотя точного совпадения гистерезисных петель при примерно равных скоростях захлаживания и отогрева (~ 5 К/мин) не наблюдалось. Этот результат позволяет думать, что соответствующий пьезомодуль в LiCoPO_4 во всем изученном интервале от температуры практически не зависит. Наблюдаемое на всех приведенных на рис. 1 зависимостях небольшое уменьшение величины отклика ниже 25 К связано с развитием не полностью подавленного электронного вклада в затухание возбуждающего звука в молибденовой задержке. Подчеркнем, что используемое связующее полностью твердеет при температурах ~ 120 – 130 К. Это означает, что при более высоких температурах вследствие малой сдвиговой вязкости связующего исследуемый образец находится в ненапряженном состоянии, и приписывать наблюдаемый пьезоотклик несвободности кристалла не следует.

Иная картина имеет место в случае возбуждения u_{yy} (рис. 1(а)). При охлаждении пьезоотклик отсутствует

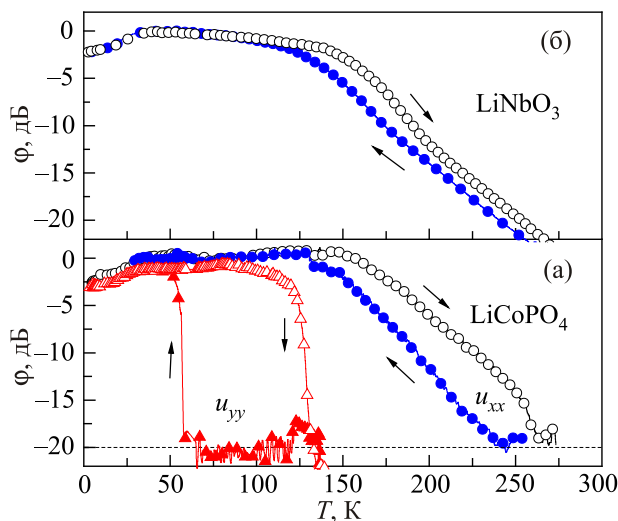


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости пьезооткликов: LiCoPO_4 (а), LiNbO_3 (б). Темные символы — охлаждение, светлые — отогрев, кружки — деформация u_{xx} , треугольники — u_{yy} .

вплоть до температур $T_0 \sim 60$ К, при которых он скачком появляется. Предположительно из-за несовпадения коэффициентов теплового расширения образца и линии задержки ниже 120 К в области стыка развиваются напряжения, приводящие к возникновению новой структуры с ненулевым пьезомодулем e_{yyy} , не меняющимся при дальнейшем охлаждении. При отогреве отклик обнуляется, и прежняя структура восстанавливается в достаточно узком температурном интервале размягчения связующего ($T \sim 120$ – 130 К), однако сам возврат идет непрерывно, без скачков. В некоторых случаях, по видимому, из-за частичного растрескивания акустической склейки и уменьшения термических напряжений, процесс структурной трансформации не реализовывался.

При возбуждении u_{zz} пьезоотклик не наблюдался.

Предположим, что наблюдаемый пьезоотклик обусловлен традиционным объемным пьезоэффектом и отвлечемся от описанной выше структурной трансформации, считая, что она не произошла (либо в процессе охлаждения мы остановились выше T_0). Тогда существует лишь единственная, отличная от нуля тензорная компонента типа e_{iii} при $i = x$. Это возможно, если только исследуемый образец относится к пироэлектрическому классу $2mm$ (C_{2v}), либо 2 (C_2) [12], с осью второго порядка, параллельной оси a .

Какие же аргументы позволяют считать, что наблюдаемый при деформации u_{xx} отклик определяется классическим объемным пьезоэффектом, а не вызван поверхностными явлениями, либо флексэлектрическим взаимодействием?

1. *Качественный аргумент.* Действие последних двух механизмов практически не связано с симметричными ограничениями, поэтому трудно было бы ожидать столь резкой анизотропии их проявления.

2. *Фазовые характеристики.* На рис. 2 представлена магнитолевая зависимость пьезоотклика при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ на деформацию u_{xx} в антиферромагнитном состоянии (напомним, что при этом измеряется потенциал, соответствующий полю $E(x)$). В [8] показано, что уже при симметрии mmm в такой геометрии должен существовать ПМЭ. При понижении симметрии это заключение остается, конечно же, в силе. Интерпретация данных рис. 2 вполне очевидна — на пьезоотклик, не зависящий от поля и существующий в том числе и при $H = 0$ (а это и есть обсуждавшийся ранее эффект) накладывается действие ПМЭ механизма, линейно изменяющего свою интенсивность с магнитным полем. Фазы двух откликов с точностью до 180° совпадают (на языке векторных диаграмм — имеет место коллинеарность). Существует точка их взаимной компенсации, переход через которую сопровождается изменением на 180° фазы суммарного сигнала, что и демонстрирует рис. 2. Поскольку, как указывалось выше, ПМЭ отклик представляет собой объемный эффект, то и наблюдающийся при $H = 0$ пьезоэлектрический эффект также следует ассоциировать с классическим.

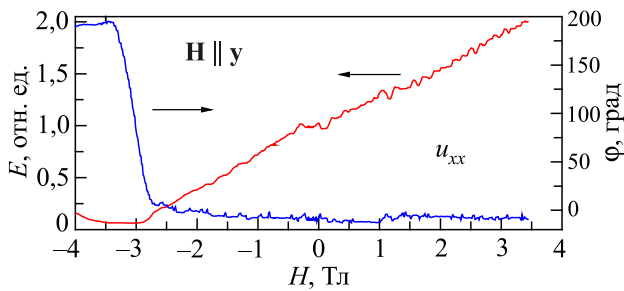


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Магнитополевые зависимости ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$) амплитуды и фазы пьезоотклика на деформацию u_{xx} в LiCoPO₄, находящемся в антиферромагнитном состоянии ($T = 1,7$ К). В поле около 3 Тл происходит компенсация вкладов пьезомагнитоэлектрического и классического пьезоэффектов, сопровождающаяся изменением фазы суммарного сигнала приблизительно на 180°.

Величину e_{xxx} в парафазе мы оценили, сравнив отклик от LiCoPO₄ с откликом от α -кварца x -среза, для которого значение пьезомодуля хорошо известно [15]. С учетом геометрических факторов и отличия акустических импедансов (в LiCoPO₄ скорость C_{11} моды $7,27 \cdot 10^5$ см/с) было определено, что интенсивность пьезоотклика от LiCoPO₄ примерно в 30 раз меньше отклика от SiO₂, т.е. $e_{xxx} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Кул/м².

Сформулируем в заключение вытекающие из проведенных экспериментов выводы.

1. Главный результат — показано, что в монокристалле LiCoPO₄ в парамагнитном состоянии под действием акустической деформации возникает электрическое поле, т.е. наблюдается пьезоэффект. Его характерная черта — из набора эффективных пьезомодулей типа e_{iii} отлична от нуля лишь компонента с $i = x$. Приведена аргументация, позволяющая с большой долей вероятности ассоциировать наблюдаемые явления с классическим объемным пьезоэффектом. Ее принятие позволяет отнести литий кобальт фосфат к пьезоэлектрическому классу C_{2v} , либо C_2 , с осью второго порядка, направленной вдоль оси a . Мы надеемся, что этот результат стимулирует дополнительные дифрактометрические исследования монокристаллов LiCoPO₄.

2. При жесткой связи двух монокристаллических тел, обладающих различающимися коэффициентами теплового расширения, развивающиеся в области стыка термически стимулированные напряжения могут привести к структурному превращению по типу фазового перехода I рода. В настоящем исследовании этот процесс фиксировался по появлению новой ненулевой компоненты тензора пьезомодулей. Возможность подобного рода эффектов следует всегда иметь в виду при проведении акустических экспериментов, зачастую имеющих дело именно с такими жесткими связями.

1. R.E. Newnham and M.J. Redman, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 547 (1965).
2. F. Kubel, *Z. Kristallogr.* **209**, 755 (1994).
3. R.P. Santoro, R.E. Newnham, and S. Nomura, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 655 (1966).
4. D. Vaknin, J.L. Zarestky, L.L. Miller, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev. B* **65**, 224414 (2002).
5. Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, Г. Шмид, *ФНТ* **27**, 1208 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 895 (2001)].
6. Н.Ф. Харченко, В.А. Десненко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, *ФНТ* **28**, 896 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 646 (2002)].
7. I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A.G.M. Jansen, and P. Wyder, *Phys. Rev. B* **62**, 12247 (2000).
8. G.T. Rado, *Phys. Rev.* **128**, 2546 (1962).
9. J.-P. Rivera and H. Schmid, *Ferroelectrics* **161**, 91 (1994).
10. T.N. Gaydamak, I.A. Gudim, G.A. Zvyagina, I.V. Bilych, N.G. Burma, K.R. Zhekov, and V.D. Fil, *Phys. Rev. B* **92**, 214428 (2015).
11. P. Zubko, G. Catalan, and A. Tagantsev, *Annu. Rev. Mater. Res.* **43**, 387 (2013).
12. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
13. Ю.А. Авраменко, Е.В. Безуглый, Н.Г. Бурма, И.Г. Колобов, В.Д. Филь, О.А. Шевченко, В.М. Гохфельд, *ФНТ* **28**, 469 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 328 (2002)].
14. М.П. Колодяжная, Г.А. Звягина, И.А. Гудим, И.В. Билыч, Н.Г. Бурма, К.Р. Жеков, В.Д. Филь, *ФНТ* **43**, 1151 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, No. 8 (2017)].
15. *Акустические кристаллы*, М.П. Шаскольская (ред.), Наука, Москва (1982).

Is LiCoPO₄ a pyroelectric?

M.P. Kolodyazhnaya, G.A. Zvyagina, I.V. Bilych, K.R. Zhekov, N.F. Kharchenko, and V.D. Fil

The acoustoelectric transformation in a LiCoPO₄ single crystal was studied. In the temperature range corresponding to the paramagnetic phase, a piezo response to a longitudinal elastic deformation parallel to the crystallographic a axis was observed. We gave the arguments, which, unlike the generally accepted point of view that this compound relates to a centrosymmetric crystalline class, define it as a pyroelectric.

PACS: **77.65.-j** Piezoelectricity and electromechanical effects;
77.84.-s Dielectric, piezoelectric, ferroelectric, and antiferroelectric materials.

Keywords: piezoelectric effect, lithium phosphates of transition metals.