

Спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект в несобственных сегнетоэлектриках-сегнетоэластиках $Gd_2(MoO_4)_3$ и $Tb_2(MoO_4)_3$ в области низких температур

S. Matyjasik

*International Laboratory of High Magnetics Fields and Low Temperatures
95 Gajowicka Str., Wroclaw 53-421, Poland*

Ю.В. Шалдин

*Институт кристаллографии РАН, Ленинский пр., 59, г. Москва, 119333, Россия
E-mail: yuri1999@rambler.ru*

Статья поступила в редакцию 3 июля 2012 г., после переработки 24 мая 2013 г.

Приведенные в статье экспериментальные зависимости изменения спонтанной поляризации $\Delta P_s(T)$ и пьезоэлектрического коэффициента $\gamma_s(T)$ для $Gd_2(MoO_4)_3$ (GMO) и $Tb_2(MoO_4)_3$ (TMO) в области низких температур отличны от известных, характерных для собственных сегнетоэлектриков. Выявлено принципиальное различие в поведении образцов GMO и TMO при их переполяризации при фиксированных температурах 300 и 4,2 К. Если в случае TMO величина температуры монодоменизации практически не влияет на результаты измерений, то в GMO обнаружено принципиальное отличие: монодоменизация последнего при 4,2 К приводит к возрастанию на порядок величины ΔP_s при $T > 85$ К, а на зависимости $\gamma_s(T)$ наблюдаются четко выраженные аномалии, для одной из которых максимум пьезокоэффициента достигает рекордного значения $3 \cdot 10^{-4}$ Кл/(м²·К) ($T = 25$ К). При $T = 200$ К значения пьезокоэффициентов равны $-1,45$ и $-1,8$ в единицах 10^{-6} Кл/(м²·К). По этим результатам с учетом известных данных о трансформации структуры в плоскости (001) типа вращения и соображений симметрии предложена кристаллофизическая модель несобственного сегнетоэлектрика типа GMO, образованная четырьмя мезотетраэдрами, каждый из которых собран из трех разнотипных (a, b, c) координационных тетраэдров MO_4 . В рамках этой модели придан физический смысл коэффициенту псевдодевиатора Q_{12}^* , инициирующему фазовый переход при $T > 433$ К из одной нецентросимметричной фазы ($mm2$) в другую ($\bar{4}2m$).

Експериментальні залежності зміни спонтанної поляризації $\Delta P_s(T)$ та пієоелектричного коефіцієнта $\gamma_s(T)$ щодо $Gd_2(MoO_4)_3$ (GMO) та $Tb_2(MoO_4)_3$ (TMO), які приведено в статті, в області низьких температур відмінні від відомих, характерних для власних сегнетоелектриків. Виявлено принципову відмінність в поведінці зразків GMO та TMO при їх переполяризації при фіксованих температурах 300 та 4,2 К. Якщо у разі TMO величина температури монодомінізації практично не впливає на результати вимірів, то в GMO виявлено принципову відмінність: монодомінізація останнього при 4,2 К призводить до зростання на порядок величини ΔP_s при $T > 85$ К, а на залежності $\gamma_s(T)$ спостерігаються чітко виражені аномалії, для однієї з яких максимум пієоефіцієнта досягає рекордного значення $3 \cdot 10^{-4}$ Кл/(м²·К) ($T = 25$ К). При $T = 200$ К значення пієоефіцієнта дорівнюють $-1,45$ та $-1,8$ в одиницях 10^{-6} Кл/(м²·К). За цими результатами з урахуванням відомих даних щодо трансформації структури в площині (001) типу обертання та міркувань симетрії запропоновано кристаллофізичну модель невластного сегнетоелектрика типу GMO, яка утворена чотирма мезотетраедрами, кожен з яких зібраний з трьох різнотипних (a, b, c) координаційних тетраедрів MO_4 . У рамках цієї моделі надано фізичний сенс коефіцієнту псевдодевіатора Q_{12}^* , що ініціює фазовий перехід при $T > 433$ К з однієї нецентросиметричної фази ($mm2$) в іншу ($\bar{4}2m$).

PACS: **77.70.+a** Пьезоэлектрический и электрокалорический эффекты;

77.84.-s Диэлектрик, пьезоэлектрик, сегнетоэлектрик и антисегнетоэлектрические материалы.

Ключевые слова: нехарактерный ферроэлектрик-ферроэластик, кристаллическая структура, пьезоэффект.

Монокристаллы $Gd_2(MoO_4)_3$ (GMO) и $Tb_2(MoO_4)_3$ (TMO) относятся к представительной группе соединений редкоземельных молибдатов $Re_2(MoO_4)_3$, где Re — Gd, Tb, Er, Sm, Nd и т.д. При температуре ниже температуры фазового перехода T_c GMO и TMO переходят из нецентросимметричной (пространственная группа $P\bar{4}2m$) в полярную (пространственная группа $Pba2$) фазу [1–6]. Такой переход сопровождается рядом аномалий физических свойств [7–9], не укладывающихся в рамки обычного сегнетоэлектрического перехода, когда параметром порядка выступает спонтанная поляризация P_s . В таких сложных по составу соединениях полярное состояние может возникнуть за счет эффектов следующего порядка малости. Полярные соединения подобного типа принято относить к классу несобственных сегнетоэлектриков (НС).

Из всех редкоземельных молибдатов наиболее детально изучены монокристаллы GMO [4–6] и TMO [5], которые одновременно следует рассматривать как несобственные сегнетоэлектрики [7], так и сегнетоэластики [8]. Как установлено в цитированных выше работах, их основное отличие от собственных сегнетоэлектриков (например, $BaTiO_3$) обусловлено рядом факторов: удвоением объема элементарной ячейки при фазовом переходе, малым значением спонтанной поляризации P_s , отсутствием ясных представлений о роли сегнетоэластических доменов при монодоменизации образцов и так далее.

Основываясь на результатах экспериментальных исследований [1–8], в ряде теоретических работ [7, 10–14] была развита феноменологическая теория, позволившая описать аномалии центросимметричных свойств НС типа GMO в области фазового перехода путем введения в разложение термодинамического потенциала двумерного параметра порядка без конкретизации физического смысла последнего. Если рассматривать введенный параметр как деформацию сдвига, на что указывают данные измерений спонтанной деформации кристаллической решетки, описываемой симметричной частью тензора 2-го ранга σ_{ij} [4], то с помощью этого центросимметричного параметра порядка можно описать только сегнетоэластический переход, как это, например, имеет место в кристалле Li_2TiGeO_5 [15] при фазовом переходе из одной центросимметричной фазы в другую.

В нецентросимметричных кристаллах типа GMO, кроме деформации «чистого» сдвига, описываемого симметричной частью тензора 2-го ранга σ_{ij} , при фазовом переходе необходимо учесть деформацию кручения [16], для описания которой мы вводим в рассмотрение антисимметричную часть этого тензора. Во всех теоретических работах последняя во внимание не принималась.

Понижение симметрии монокристаллов типа GMO при фазовом переходе из высокотемпературной в низкотемпературную ($T < 433$ К) фазу можно описать толь-

ко нецентросимметричным (согласно принципу Неймана) двумерным параметром, в качестве которого могут выступать коэффициенты полярного псевдотензора 2-го ранга, точнее, псевдодеватора [16]. Тогда поведение спонтанной поляризации $P_s(T)$ в области фазового перехода несобственного сегнетоэлектрика должно отличаться от классической зависимости вида $(T_c - T)^{1/2}$. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные по измерению пирозффекта от 100 К до точки фазового перехода [5, 6]. Поэтому в этой ситуации следует обратить внимание на мультипольные взаимодействия, которые в несобственных сегнетоэлектриках должны выходить на первый план.

В настоящей работе приводятся данные измерений спонтанной поляризации и пирозлектрического коэффициента GMO и TMO в интервале 4,2–300 К. Решается весьма трудная задача перевода НС в практически монодоменное состояние во всем широком интервале температур. Обнаружены аномалии в области низких (< 90 К) и высоких (> 270 К) температур. По результатам эксперимента предложена кристаллофизическая модель НС, переход которой из точечной группы $\bar{4}2m$ в точечную группу $mm2$ описывается инвариантом вида Q_{12}^* , являющегося коэффициентом псевдотензора второго ранга и ответственного за дисторсию элементов структуры в плоскости $\langle 001 \rangle$. По данным обработки результатов измерений в сильном электрическом поле установлен экспериментальный факт возникновения в GMO (в отличие от TMO, обладающего орбитальным моментом) термоэлектрического состояния, образованного слабосвязанными с мезоструктурой ионами Gd^{3+} .

Некоторые особенности измерений НС в области низких температур

Объектом исследований служили монокристаллы GMO и TMO, выращенные в ИК РАН методом Чохральского на ориентированную затравку со скоростью вытягивания от 3 до 9 мм/ч. Исходные кристаллы объемом ~ 15 см³ имели тетрагонально-призматический габитус. Отобранные монокристаллы обладали достаточно хорошей спайностью. В отличие от GMO, образцы TMO были слегка окрашены в желто-бурые тона, что говорило о наличии в объеме ассоциатов типа $(V^{*}, 2e')$. Предварительные исследования доменной структуры электрооптическим методом показали, что все кристаллы немонодоменные [17]. Из представленного материала отбирали оптически однородные образцы, из которых приготавливали квадратные пластинки z -среза, ориентированные по плоскостям спайности с точностью примерно 1°. В качестве электродов, наносимых на предварительно очищенные поверхности образца, использовали серебряную пасту, которая применялась также для монтажа токоподводов к кристаллодержателю.

Как установлено в ряде работ [1–4], в образцах ГМО и ТМО наблюдается весьма интересная зависимость величины коэрцитивного поля E_c от геометрии образцов и их реальной структуры. Авторы наблюдали «насыщенную» петлю гистерезиса $D(E)$ даже в случае неполной монодоменности образца ГМО. Более того, в [18] на основе теоретико-групповых соображений было указано на возможность существования четырех типов доменов как сегнетоэлектрических, так и сегнетоэластичных и двух типов доменных и антифазных границ в ГМО. По-видимому, от соблюдения условий выращивания зависят макроскопические особенности переполяризации реальных НС. Поэтому следует с особой осторожностью подходить к оценкам значений спонтанной поляризации по данным аппроксимации петель гистерезиса. Попытки перевести образцы данных кристаллов в монодоменное состояние, сохраняющееся в широком интервале температур, нам не известны.

После предварительных экспериментов монодоменность образцов происходила в самом криостате: в первом случае (далее М.1) поле $\sim 10^4$ В/см снималось при 300 К, а во втором (М.2) — при 4,2 К. Процесс монодоменности занимал примерно 30 мин. Затем в течение 60 мин проводился контроль дрейфа нуля всей измерительной системы, включая и образец, смонтированный на вставке и размещенный в криостате. В первом приближении полученные данные аппроксимировались как линейная функция времени дрейфа, которая вводилась в программу компьютера, используемую при обработке данных эксперимента. Для ГМО был выбран второй вариант (М.2), в случае образца ТМО подходили оба варианта монодоменности: как М.1, так и М.2.

Экспериментальные исследования пьезоэлектрического изменения спонтанной поляризации образцов, проводились квазистатическим методом [19,20], модифицированным нами. Применялся проточный гелиевый криостат, температура в котором в интервале 4,2–300 К поддерживалась с точностью $\pm 0,01$ К (4–10 К), $\pm 0,02$ К (10–30 К), $\pm 0,05$ К (30–100 К), а свыше 100 К — соответственно $\pm 0,1$ К. Образец монтировался в кристаллодержателе, размещенном на конце вставки на уровне термометра типа Сетох-1050СД. Величина заряда Q в указанном интервале температур регистрировалась универсальным электрометром типа 617 фирмы Keithly, имеющим цифровой выход. Точность измерений самой величины $\Delta P_s(T) = Q/S$ определялась в основном погрешностью измерений площади электродов S .

Все измерения зависимостей $\Delta P_s(T)$ проведены в процессе повышения температуры образца от 4,2 до 300 К. Длительность прохождения выбранного интервала (от 4,2 до 300 К) составляла примерно 300 мин.

Скорость нагрева образцов подбиралась экспериментально и не превышала $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Приводимые ниже данные экспериментов соответствуют измерению $\Delta P_s(T)$ в образцах, находящихся в механически свободном состоянии.

В процессе измерений пьезоэлектрического заряда Q не исключена возможность возникновения систематических ошибок, связанных, во-первых, с униполярностью реальных образцов ГМО и ТМО и, во-вторых, возникновением термоэлектрического состояния образцов в процессе перезарядки дефектов при выбираемом нами варианте М.2.

При квазистатическом методе измерений изменение спонтанной поляризации образцов следует описать следующим выражением:

$$\Delta P_s(T) = P_0 - \sum \gamma_s(T_i) \Delta T_{i+1} \quad (1)$$

при развертке температуры T_i образцов с шагом ΔT_{i+1} . В области $T < 10$ К величина последнего не превышала 0,5 К, свыше 10 К — 1 К. В этом выражении P_0 — спонтанная поляризация образца при $T = 0$, а $\gamma_s(T_i)$ — пьезоэлектрический коэффициент.

Несомненно, в реальных образцах ситуация значительно усложняется из-за влияния внешних воздействий на зарядовые состояния дефектов и их способности к образованию ассоциатов. С учетом этих соображений суммарный заряд образца может быть записан в виде

$$\begin{aligned} Q'(T_i) &= S \Delta P_s(T_i) \pm CU = S \{ \Delta P_s(T_i) \pm \epsilon_{33}(T_i) E_3 \} = \\ &= S \{ \Delta P_s(T_i) \pm D(T_i) \}, \end{aligned} \quad (2)$$

где C — емкость образца, U — приложенное напряжение к образцу, соответствующее условию монодоменности, $\epsilon_{33}(T_i)$ — его абсолютная диэлектрическая проницаемость, E_3 — напряженность электрического поля, соответствующая монодоменирующему напряжению, $D(T_i)$ — электрическая индукция, равная вкладу дефектной подсистемы в суммарный заряд Q' . В дальнейшем мы не будем делать различия между $Q'(T_i)$ и $Q(T_i) = S \Delta P_s(T_i)$, так как любое отклонение от монотонной зависимости изменения спонтанной поляризации можно будет трактовать как проявление вклада дефектов $\pm D(T_i)/S$, измеряемого в тех же единицах.

Ошибка измерений величин $\Delta P_s(T_i)$ в основном определяется погрешностями измерений площади образцов, не превышающими $\pm 1\%$. Ситуация с оценкой погрешности расчетов $\gamma_s(T_i) = \Delta P_s(T_i)/\Delta T_{i+1}$ усложняется, так как приходится принимать во внимание разброс интервалов значений ΔT_{i+1} , достигающих $\pm 0,03$ К ($T < 10$ К), $\pm 0,1$ К ($T > 10$ К).

Результаты экспериментов

Все измерения интересующих нас параметров, характеризующих поведение спонтанной поляризации и пироккоэффициентов НС в области от 4,2 до 300 К, были выполнены на образцах, при монодоменизации которых использовались поля, превышающие значения коэрцитивных E_c при $T \sim 300$ К. Попытки оценить значения последних для наших образцов показали, что они зависят не только от дефектности образцов, но также и от их геометрических размеров [4–6]. Одним из критериев устранения униполярности образцов в условиях нашего эксперимента можно считать подобие (с точностью до знака) температурных зависимостей ΔP_s и γ_s при изменении знака монодоменизирующего поля.

Молибдат гадолия. Температурные зависимости ΔP_s и γ_s изучались в образцах, поляризация которых проходила при температуре 300 и 4,2 К в полях не менее ± 10 кВ/см. При выборе первого способа монодоменизации были получены экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 1–3. Обращает на себя внимание их различие, обусловленное небольшой униполярностью образца, которое нам так и не удалось устранить. Наиболее сильное различие имеет место для пироккоэффициента в интервале 4,2–50 К (рис. 3), т. е. в той области температур, где должна быть, как правило, наиболее сильная зависимость линейных размеров образца от температуры. Данные по дилатометрии ГМО, учет которых в условиях возникновения сегнетоэластических доменов крайне важен, не известны.

При монодоменизации образца ГМО, когда поле снималось при 4,2 К, были получены экспериментальные зависимости для ΔP_s и γ_s , представленные на рис. 4. При сравнении данных о величинах $\Delta P_s(T)$ получается значительное расхождение, зависящее от условий мо-

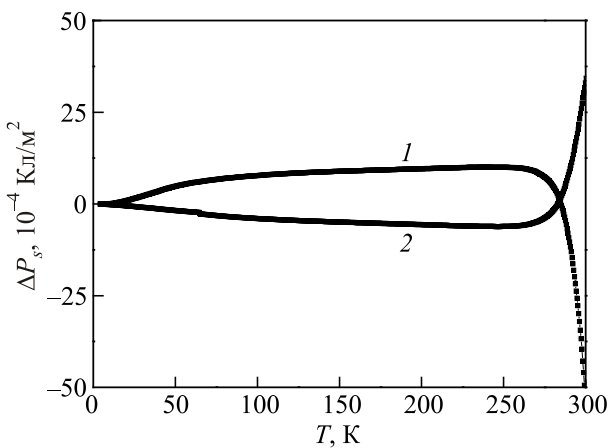


Рис. 1. Температурная зависимость изменения эффективных значений спонтанной поляризации реального образца ГМО, поляризованного в поле ± 10 кВ/см при 300 К: +E (1), -E (2).

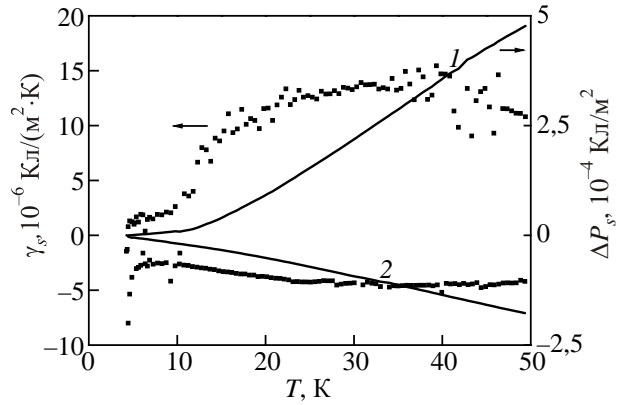


Рис. 2. Температурные зависимости (ниже 50 К) изменения эффективных значений спонтанной поляризации и пироккоэффициента реального образца ГМО, поляризованного в поле ± 10 кВ/см при 300 К: +E (1), -E (2).

нодоменизации. К нашему удивлению, оказалось, что наиболее информативны (по сравнению с зависимостями $\Delta P_s(T)$) данные о поведении пироккоэффициента в области T от 4,2 до 175 К. Здесь обнаружены три аномалии: при 25, 80 и 170 К, зависящие от знака внешнего воздействия. Представленные результаты для реального образца ГМО носят нетривиальный характер и принципиально отличаются, как будет показано ниже, от подобных зависимостей, характеризующих поведение $\Delta P_s(T)$ и $\gamma_s(T)$ в другом представителе этого семейства — ТМО.

Молибдат тербия. В отличие от кристаллов ГМО выбор температуры монодоменизации ТМО практически не влияет на результаты измерений зависимостей $\Delta P_s(T)$ и $\gamma_s(T)$. Данные экспериментальных исследований приведены на рис. 5 для образца, монодоменизи-

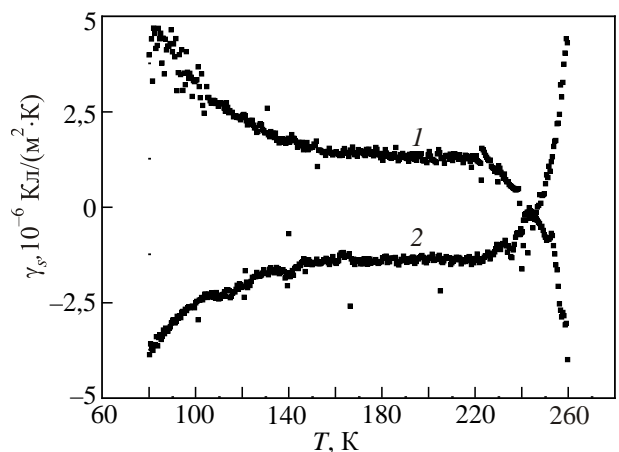


Рис. 3. Температурные зависимости (80–260 К) изменения эффективных значений пироккоэффициента реального образца ГМО, поляризованного в поле ± 10 кВ/см при 300 К: +E (1), -E (2).

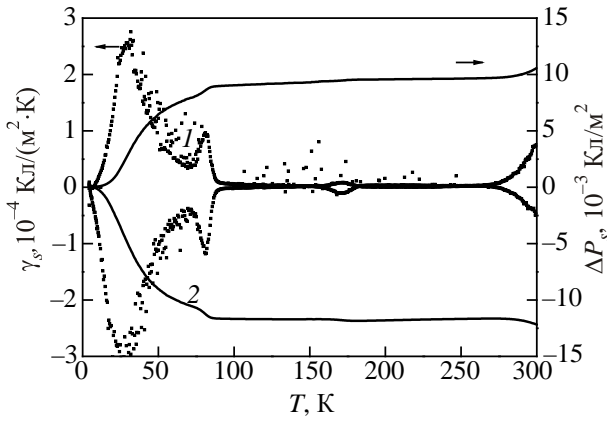


Рис. 4. Температурные зависимости изменения эффективных значений спонтанной поляризации и пьезоэлектрического коэффициента реального образца ГМО, поляризованного в поле ± 10 кВ/см при 4,2 К: +E (1), -E (2).

рованного при $T = 4,2$ К в поле $E \sim 10$ кВ/см. В этих случаях эксперимент указывает на практически линейный характер зависимости $\Delta P_s(T)$. Исключение составляют области T ниже 10 К и выше 275 К. Аномалии $\gamma_s(T)$ при T ниже 10 К (рис. 6) характеризуются изменением знака величины пьезокоэффициента в противоположность аномалии в поведении $\gamma_s(T)$ свыше 275 К, не зависящей от знака монодоменизирующего поля.

Результаты измерений кристаллов ГМО и ТМО показывают, что зависимости $\Delta P_s(T)$ и $\gamma_s(T)$ имеют свои специфические особенности. Однако вне областей аномалий величины пьезокоэффициентов, например при $T = 200$ К, практически совпадают: $(1,45 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$ Кл/(м²·К) (ГМО) и $(1,80 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$ Кл/(м²·К) (ТМО). Как нам представляется, это первые надежные оценки пьезокоэффициентов реальных образцов НС, выращенных одним методом.

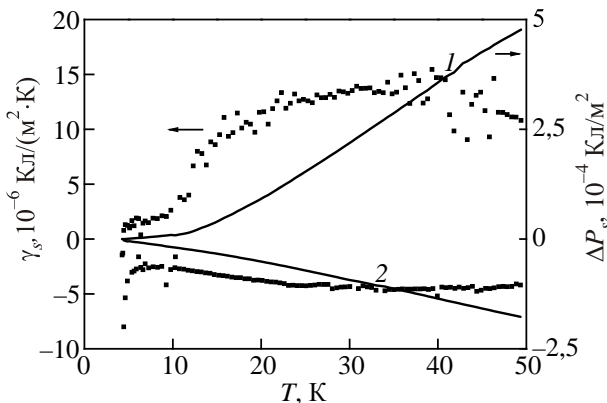


Рис. 5. Температурные зависимости изменения эффективных значений спонтанной поляризации и пьезоэлектрического коэффициента реального образца ТМО, поляризованного в поле ± 8 кВ/см при 4,2 К: +E (1), -E (2).

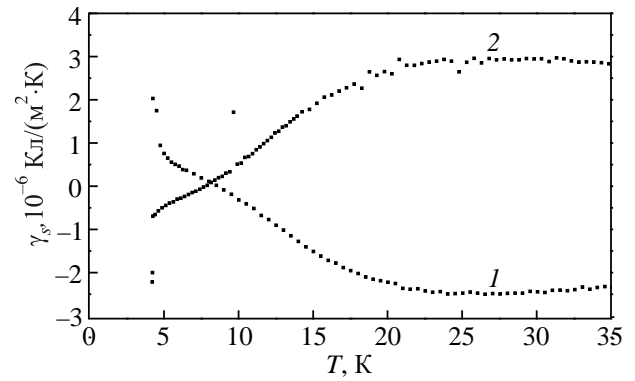


Рис. 6. Температурные зависимости в области 4,2–35 К изменения эффективных значений пьезоэлектрического коэффициента реального образца ТМО, поляризованного в поле ± 8 кВ/см при 4,2 К: +E (1), -E (2).

Обсуждение результатов

Представленные выше данные измерений $\Delta P_s(T)$ и $\gamma_s(T)$ реальных образцов несобственных сегнетоэлектриков ГМО и ТМО в области температур от 4,2 до 300 К существенно отличаются от хорошо известных зависимостей, присущих собственным сегнетоэлектрикам [21,22]. Тем самым, в настоящей работе в дополнение к [23] представлены физически значимые результаты, указывающие на принципиальную разницу в поведении спонтанной поляризации и пьезокоэффициента НС в области 4,2–300 К по сравнению с одномерным классом сегнетоэлектрических кристаллов по классификации Abrahams'a и Keve [24].

Как и в случае собственных сегнетоэлектриков [25–28], отклонение соединений типа ГМО от центральной симметрии можно описать в рамках кристаллофизического подхода [29,30], позволяющего ввести некие инварианты, которые вытекают из разложения полярного тензора 3-го ранга на тензорные подпространства векторов \mathbf{P} ($L = 1$), псевдодевяторов \mathbf{Q}^* ($L = 2$) и полностью симметричного тензора 3-го ранга (далее септора) \mathbf{S} ($L = 3$) [16]. Так, для сегнетофазы (точечной группы $mm2$) должны быть отличны от 0 два вектора $\mathbf{P}_{s,1}$ и $-\mathbf{P}_{s,2}$, один коэффициент псевдодевятера Q_{12}^* и два коэффициента септора S_{232} и S_{131} . Тогда суммарная поляризация данных НС будет пропорциональна сумме их вкладов

$$P_s \sim \{P_{s,1} - P_{s,2}\} + q_{321}^* : Q_{21}^* + q_{3232} S_{232} + q_{3131} S_{131} + o(w), \quad (3)$$

где q_{321}^* — отличный от 0 коэффициент центросимметричного псевдотензора 3-го ранга, q_{3i3i} ($i = 1, 2$) — коэффициенты центросимметричного тензора 4-го ранга [31], $o(w)$ — вклад следующего порядка малости. При этом мы полагаем, что все вклады в спонтанную поляризацию аддитивны. В зависимости от соотноше-

ния величин слагаемых можно говорить как о собственных, $P_s \sim \{P_{s,1} - P_{s,2}\} + q_{321}^* : Q_{21}^*$, так и несобственных, $\{P_{s,1} - P_{s,2}\} = 0$, сегнетоэлектриках.

Формально введенным выше параметрам должны соответствовать некоторые характерные особенности строения кристаллов типа ГМО. Поэтому при исследовании нецентросимметричных кристаллов следует отойти от кристаллохимического представления структуры (рис. 7(а)) к ее кристаллофизической модели (рис. 7(б)). В рамках этой модели можно образовать четыре мезотетраэдра, собранных нами из трех тетраэдров MoO_4 (а, б, с) и образующих две подрешетки А и В, поляризованные в общем случае в двух противоположных направлениях. Однако по условиям симметрии низкотемпературной фазы все четыре мезотетраэдра должны быть эквивалентны друг другу, что выполнимо лишь при условии $P_{s1} = |P_{s2}| = 0$. В этом случае спонтанная поляризация в кристаллах типа ГМО прежде всего должна индуцироваться двумерной дисторсией Q_{12}^* в плоскости x - y , т.е. разворотом оснований мезотетраэдров в противоположных направлениях при их переполяризации. В предлагаемой кристаллофизической модели атомам редких земель отводится вспомогательная роль, что подтверждается экспериментальными данными, свидетельствующими о пренебрежимо малом влиянии изоморфных замещений не только на величины T_c и P_s обоих соединений, но и на их линейные [32] и нелинейные свойства [33]. По-видимому, основное различие в поведении молибдатов редких земель в области низких температур будет определяться степенью взаимодействия f -орбиталей ионов редких земель с ближайшим кислородным окружением.

Представленная на рис. 7(б) кристаллофизическая модель структуры в первом приближении достаточно наглядно демонстрирует возникновение спонтанной поляризации за счет разворота мезотетраэдров, сконструированных нами из трех типов координационных

тетраэдров MoO_4 , в плоскости (001) на угол $\sim 10'$, величина которого зависит от знака монодоменирующего поля. Более того, температурные зависимости $P_s(T)$ и угла разворота подобны [34,36]. Таким образом, в отличие от существующих теорий [10–13], в рамках предлагаемой кристаллофизической модели придается определенный физический смысл параметру перехода, описывающему фазовый переход ГМО и ТМО при $T \sim 433$ К. Данное предположение качественно подтверждается авторами [14], указавшими на прямую связь дисторсии кристаллической решетки с «мягкой» оптической модой при температуре выше T_c . Однако в области $T \leq T_c$ при стандартной геометрии эксперимента данные, к большому сожалению, отсутствуют. Здесь следует заметить, что такого типа (2) мультипольный вклад $q_{321}^* Q_{12}^*$ в суммарную поляризацию кристалла KN_2PO_4 был обнаружен при аналогичном фазовом переходе: $\bar{4}2m \rightarrow mm2$ [36].

Структурные исследования кристаллов типа ГМО указывают, что переориентация спонтанной поляризации происходит за счет более значительных смещений координационных тетраэдров MoO_4 в плоскости (001). Менее значительные смещения происходят и в других кристаллофизических плоскостях, что неизбежно сопровождается перенормировкой параметров октаэдрического момента, описываемого коэффициентами полностью симметричного тензора 3-го ранга S_{ijk} [16]. Полагая, что основной вклад в спонтанную поляризацию вносит псевдоквадрольный момент, НС типа ГМО следует отнести к сегнетоэлектрикам двумерного класса, в которых переориентация P_s связана с вращением атомных групп относительно оси 2-го порядка.

Как для собственных сегнетоэлектриков, так и для НС должна существовать область низких температур, в которой основной вклад вносят только акустические типы колебаний решетки. В этом случае кристалл следует рассматривать как анизотропный континуум, для

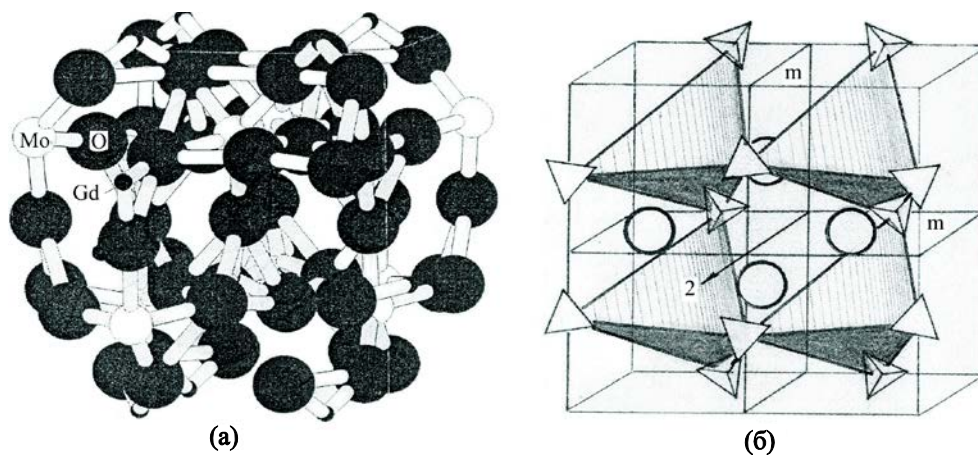


Рис. 7. Кристаллографическая (а) и кристаллофизическая (б) модели несобственного сегнетоэлектрика типа ГМО. Последняя представлена в виде четырех однотипных мезотетраэдров, каждый из которых собран соответственно из трех типов координационных тетраэдров MoO_4 (а, б, с), отличающихся друг от друга размерами и ориентацией относительно системы координат.

которого зависимость спонтанной поляризации должна описываться степенной функцией вида T^4 [37]. Если в случае ГМО этот закон справедлив вплоть до ~ 15 К, то в ТМО из-за наличия вклада в P_s дефектов, обладающих дипольными моментами, наблюдается отклонение от подобной зависимости (рис. 6).

Представленные на серии рисунков результаты температурных измерений спонтанной поляризации и пьезокоэффициента в кристаллах ГМО и ТМО указывают на их нетривиальный характер. Если для ТМО поведение $\Delta P_s(T)$ не зависит от условий монодоменизации, то для ГМО наблюдается другая тенденция. Так, в интервале от 4,2 до 200 К спонтанная поляризация ТМО уменьшается на величину $(3,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ Кл/м². В ГМО имеет место существенное различие при разных способах монодоменизации: в первом случае $P_s(T)$ уменьшается на величину $(7,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ Кл/м², а во втором достигает значений $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ Кл/м², что сопоставимо с самой величиной P_s в ГМО, равной $2,4 \cdot 10^{-3}$ Кл/м² при 200 К [6]. Два факта, указывающие на достоверность полученных результатов, заслуживают внимания: для ГМО зависимости $\Delta P_s(T)$ (при первом способе монодоменизации) в интервале от 80 до 250 К практически линейны от T , а при втором способе монодоменизации от 100 до 250 К $\Delta P_s(T)$ почти неизменны из-за преобладающего вклада термоэлектрета. В образцах ТМО независимо от условий монодоменизации зависимости $\Delta P_s(T)$ практически линейны от 50 до 250 К. Аналогичное поведение уже для $P_s(T)$ наблюдается от 70 до 300 К [5,38].

Возрастание $\Delta P_s(T)$ в ГМО по сравнению с данными, полученными при первом способе монодоменизации, и ее независимость от T позволяет высказать предположение о возникновении в ГМО термоэлектрического состояния, изучение которого выходит за рамки настоящей работы.

В области свыше 280 К аномальный характер зависимостей как $P_s(T)$, так и $\gamma_s(T)$ в ГМО связан с проявлением катионной проводимости, зависящей от знака монодоменизирующего поля и обусловленной дрейфом межзельных заряженных дефектов. В кристаллах ТМО наблюдается обычная омическая проводимость за счет ионизации центров окраски, образованных вакансиями кислорода.

Наиболее кардинальные изменения найдены для температурной зависимости пьезокоэффициента в молибдате гадолиния. Зависимость немонотонна, обнаружены аномалии при 30, 83 и 173 К, установление природы которых потребует постановки дальнейших экспериментов. Экспериментально выявленное нами различие в поведении γ_s следует связать с рядом обстоятельств: с очевидным — дефектностью ГМО, наиболее ярко проявляющейся в области температур ~ 83 К, и впервые высказанным нами предположением о возможной роли спин-орбитального взаимодействия

ионов Re^{3+} с ближайшим кислородным окружением [34]. Его эффективность, прежде всего, связана с орбитальным моментом редкоземельных ионов.

Как известно [39], вероятность распределения электронной плотности оболочек атомов описывается функциями, которые именуется орбиталями. Их аналитический вид дается решением уравнений Шредингера. Рассматривая ближайшее окружение Re^{3+} [21], можно убедиться, что локальная симметрия позиций редкоземельных ионов в полиэдре ReO_7 отлична от симметрии кристаллов в целом и соответствует самой примитивной точечной группе 1. Тогда в общем случае все семь f -орбиталей Re^{3+} должны ориентироваться относительно кислородного окружения таким образом, чтобы связь с $2p$ -орбиталями семи ионов O^{2-} была энергетически выгодна. Это произойдет в том случае, когда взаимодействие электронных облаков Re^{3+} и O^{2-} будет наибольшим, стабилизируя тем самым положение, например, иона тербия относительно мезотетраэдров (рис. 7(б)). В ГМО из-за нулевого орбитального момента связь с кислородным окружением будет существенно ослаблена, что в условиях сильного внешнего воздействия может привести к преимущественной ориентации гадолиниевого подрешетки вдоль полярной оси. Вследствие этого возможно образование термоэлектрета, термодинамическое состояние которого является функцией внешних воздействий. Их изменение приводит к дрейфу ионов Gd^{3+} вдоль существующих «каналов» структуры. Таким образом, при определенных условиях будет возникать катионная проводимость, что и наблюдается только в кристаллах ГМО.

Заключение

Переход от кристаллографической модели НС к их кристаллофизическому представлению являет собой значительный шаг на пути понимания природы спонтанной поляризации кристаллических сред.

Во-первых, введенная Абрагамсом и Кивой структурная классификация сегнетоэлектриков на одно-, двух- и трехмерные классы находит свое подтверждение в руководствах по тензорному анализу, которое базируется на разложении полярного тензора 3-го ранга на одномерное ($L = 1$), двумерное ($L = 2$) и трехмерное ($L = 3$) подпространства тензоров. Все эти инварианты накладывают ограничения на конструирование кристаллофизической модели, представляемой нами в виде мезотетраэдров, что и продемонстрировано на примере НС типа ГМО.

Во-вторых, опубликованные нами результаты нетипичных температурных зависимостей ΔP_s отличаются друг от друга как вследствие условий монодоменизации (ГМО), так и за счет дефектов типа центров окраски (ТМО) и приводят практически к постоянству ве-

личин пироккоэффициентов вне обнаруженных аномалий (только в ГМО) от 70 до 280 К.

В-третьих, результаты исследований ГМО и ТМО коррелируют с ранее опубликованными экспериментальными данными о малости величин (по сравнению с СЭ) спонтанной поляризации $P_s \sim 10^{-2}$ Кл/м², дупреломления $\Delta n_{xy} \sim 10^{-4}$ и пироккоэффициентов $\sim 10^{-6}$ Кл/(м²·К) при $T \sim 300$ К.

В-четвертых, учет несимметричной части тензора суммарной деформации при фазовом переходе прямо указывает на несобственный характер фазового перехода в ГМО и ТМО.

В-пятых, экспериментально показана справедливость степенного закона T^4 для спонтанной поляризации в ограниченном интервале температур даже и в НС.

Авторы выражают признательность коллективу Международной лаборатории за содействие в постановке эксперимента.

1. H.I. Dorchart and P.E. Bierstedt, *J. Appl. Phys.* **38**, 2057 (1967).
2. L.E. Gross, A. Fouskova, and S.E. Cummins, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 812 (1968).
3. A.W. Smith and G. Burns, *Phys. Lett.* **28A**, 501 (1969).
4. S.E. Cummins, *Ferroelectrics* **1**, 11 (1970).
5. E. Keve, S. Abrahams, K. Nassau, and A. Glass, *Solid State Commun.* **8**, 1517 (1970).
6. E. Sawaguchi and L. Gross, *J. Appl. Phys.* **44**, 2541 (1973).
7. V. Dvorak, *J. Phys. Soc. Jpn., Suppl.* **28**, 252 (1970).
8. K. Aizu, A. Kumada, H. Yumoto, and S. Ashida, *J. Phys. Soc.* **27**, 511 (1969).
9. L.H. Brixner, J.R. Barklay, and W. Jeitschko, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Nord-Holland, Amsterdam (1979), Ch. 30, p. 609.
10. E. Pytte, *Solid State Commun.* **8**, 2101 (1971).
11. D. Axe, D. Dorrer, and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 519 (1971).
12. K. Aizu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 519 (1971).
13. А.П. Леванюк, Д.Г. Санников, *УФН* **112**, 561 (1974).
14. J. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 83 (1974).
15. R. Poprawski, J. Przeslawski, V.V. Kireev, Yu.V. Shaldin, and M. Just, *Phys. Status Solidi* **183**, R7 (2001).
16. J.A. Schouten, *Tensor Analysis for Physicists*, Clarendon Press, Oxford (1951).
17. Ю.В. Шалдин, Д.А. Белогуров, Т.М. Полховская, *ФТТ* **15**, 1383 (1973).
18. R. Poprawski, A. Liber, and Yu. Shaldin, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, 247 (1998).
19. С. Матьясик, Ю.В. Шалдин, *ФТТ* **43**, 1405 (2001).
20. Ю.В. Шалдин, А.А. Буш, С. Матьясик, М.Х. Рабаданов, *Кристаллография* **50**, 884 (2005).
21. М. Лайнс, А. Глас, *Сегнетоэлектрики и родственные им соединения*, Мир, Москва (1981).
22. Г. Максимов, *УФН* **179**, 639 (2009).
23. Ю.В. Шалдин, С. Матьясик, *ДАН* **425**, 477 (2009).
24. S.E. Abrahams and T. Keve, *Ferroelectrics* **2**, 129 (1971).
25. Ю.В. Шалдин, С. Матьясик, М.Х. Рабаданов, *Тр. Международной конф. «Магнитные фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах»*, Махачкала (2007).
26. Ю.В. Шалдин, *ФТТ* **19**, 1580 (1977).
27. Yu.V. Shaldin, S. Matyjasik, and M.Kh. Rabadanov, *Phys. Status Solidi* **48**, 912 (2006).
28. Yu.V. Shaldin, S. Matyjasik, M. Tseitlin, and M. Roth, *Phys. Solid State* **50**, 1315 (2008).
29. Yu.V. Shaldin, S. Matyjasik, N.E. Novikova, M. Tseitlin, E. Mozhaev, and M. Roth, *Crystallogr. Rep.* **53**, 896 (2008).
30. Yu.V. Shaldin, S. Matyjasik, M. Tseitlin, E. Mojaev, and M. Roth, *Phys. Status Solidi B* **246**, 452 (2009).
31. Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики*, Наука, Москва (1979).
32. L. Gross, A. Fouskova, and S. Cummins, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 812 (1968).
33. S. Kojima and T. Nakamura, *Phys. Rev. B* **18**, 453 (1978).
34. E.T. Keve, S. Abrahams, and S.C. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **54**, 3185 (1971).
35. W. Jeitschko, *Acta Crystallog. B* **28**, 60 (1972).
36. Ю.В. Шалдин, *ДАН* **364**, №1, 49 (1999).
37. M. Born and K. Hyang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford (1954).
38. R. Poprawski, F. Lider, and Yu. Shaldin, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, 247 (1998).
39. К.П. Белов, *Редкоземельные магнетики и их применение*, Наука, Москва (1980).

Spontaneous polarization and pyroelectric effect in improper ferroelectrics-ferroelastics Gd₂(MoO₄)₃ and Tb₂(MoO₄)₃ at low temperature

S. Matyjasik and Yu.V. Shaldin

Experimental dependencies for spontaneous polarization $\Delta P_s(T)$ and pyroelectric coefficient $\gamma_s(T)$ for Gd₂(MoO₄)₃ (GMO) and Tb₂(MoO₄)₃ (TMO) reported here differs from those for intrinsic ferroelectrics. We found fundamental distinction in GMO and TMO samples behavior at their repolarization at the fixed temperatures 300 and 4.2 K. In TMO monodomainization temperature does not affect experimental data, while in GMO monodomainization at 4.2 K results in increase of $\Delta P_s(T)$ by order of magnitude at 85 K and $\gamma_s(T)$ dependence shows well-defined anomalies, reaching a record magnitude of $3 \cdot 10^{-4}$ C/(m²·K) at $T = 25$ K. At $T = 200$ K the pyroelectric coefficients values are $-1.45 \cdot 10^{-6}$ C/(m²·K) and $-1.8 \cdot 10^{-6}$ C/(m²·K). Taking into account our data, results related to transformation of structure in (001) plane and symmetry reasons we suggested crystallographic model of GMO type improper ferroelectric. It is formed by four mesotetrahedrons constructed of three coordination tetrahe-

drons MO_4 (a, b and c types). In the framework of this model we discuss the physical meaning of pseudodeviator Q_{12}^* , coefficient, that initiate the phase transition at $T > 433$ K from noncentrosymmetric phase ($mm2$) to another one ($\bar{4}2m$).

PACS: **77.70.+a** Pyroelectric and electrocaloric effects;

77.84.-s Dielectric, piezoelectric, ferroelectric, and antiferroelectric materials.

Keywords: improper ferroelectric-ferroelastic, crystal structure, pyroeffect.