

Фазовый переход в кристаллах дисеринсульфата моногидрата

© В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 26 декабря 2005 г.)

В результате исследования температурных зависимостей действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости и электрического отклика кристаллов дисеринсульфата моногидрата на изменение температуры в различных кристаллографических направлениях подтверждено наличие в этих кристаллах фазового перехода первого рода в интервале температур 260–270 К. Высказано предположение о том, что фазовый переход обусловлен замораживанием ориентационных степеней свободы молекул кристаллизационной воды в составе этих кристаллов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16012), Программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-2168.2003.2) и Программы ОФН РАН.

PACS: 64.70.Kb, 77.22.-d, 77.84.Jd

1. Введение

В работе [1] сообщалось о синтезе нового соединения дисеринсульфата моногидрата $((\text{Ser})_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ — DSSM). Было установлено, что кристаллы принадлежат к дифракционному классу $D_{2h}(mmm)$ ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки при комнатной температуре $a = 21.260 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $b = 10.580 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 5.8470 \pm 0.0006 \text{ \AA}$. Была обнаружена сильно анизотропная пьезоэлектрическая активность этого материала в интервале температур 250–340 К и на основе измерений температурной зависимости пьезоотклика высказано предположение о наличии в этом кристалле фазового перехода первого рода при температуре около 255 К.

В последовавшей затем работе [2] был установлен слоистый характер структуры кристаллов DSSM, в которых слои молекул серина, параллельные направлению c , чередуются со слоями, содержащими анионы SO_4^{2-} и молекулы кристаллизационной воды H_2O . Кроме того, было найдено, что при температурах выше (293 К) и ниже (233 К) температуры предполагаемого фазового перехода кристалл остается ромбическим (пр. гр. симметрии $P2_12_12_1$), но при 233 К структура является несоразмерно-модулированной.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальной проверке наличия в кристаллах DSSM фазового перехода и выяснении его физической природы.

2. Методика эксперимента

Кристаллы DSSM выращивали на затравках из водного раствора DL-серина и концентрированной серной кислоты при молярном соотношении компонентов 2:1 методом испарения при температурах 30–35°C и методом медленного охлаждения от 25 до 8°C со скоростью около 1 К в сутки; при этом в обоих случаях

размеры, форма и свойства кристаллов были практически идентичными. Образцы для исследований вырезались из монокристаллов в форме пластинок толщиной 0.1–0.2 mm и площадью 5–10 mm², ориентированных большей плоскостью перпендикулярно кристаллографическим осям **a**, **b** и **c** (далее ориентации a^* , b^* и c^* соответственно). Проводящие электроды наносились из суспензии на основе мелкодисперсного серебра. Измерения проводились в вакууме 10^{-5} bar. Исследуемые образцы подвешивались на токоподводах диаметром 50 μm и подсоединялись к операционному усилителю с входным сопротивлением $10^{10} \Omega$ [3].

Диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ измерялись в интервале температур 140–300 К на частоте 1 MHz при амплитуде измерительного напряжения 100 mV с помощью моста E7-12. Измерения компонент импеданса образцов (модуля полного комплексного сопротивления и фазы) осуществлялись при комнатной температуре в диапазоне частот 0.5–110 MHz на приборе BM-508. Зависимости поляризации кристаллов от напряженности электрического поля измерялись с использованием обычной схемы Сойера–Тауэра при частоте измерительного напряжения 50 Hz.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости относительных значений действительной ($\epsilon' = \epsilon$) и мнимой ($\epsilon'' = \epsilon' \text{tg } \delta$) частей диэлектрической проницаемости кристаллов DSSM в интервале температур 250–280 К при измерительном поле E_{ac} , параллельном кристаллографическим направлениям **a**, **b** и **c**. Из этих рисунков следует, что при всех трех ориентациях кристаллов в указанном интервале температур имеют место существенные изменения величин ϵ' и ϵ'' , сопровождаю-

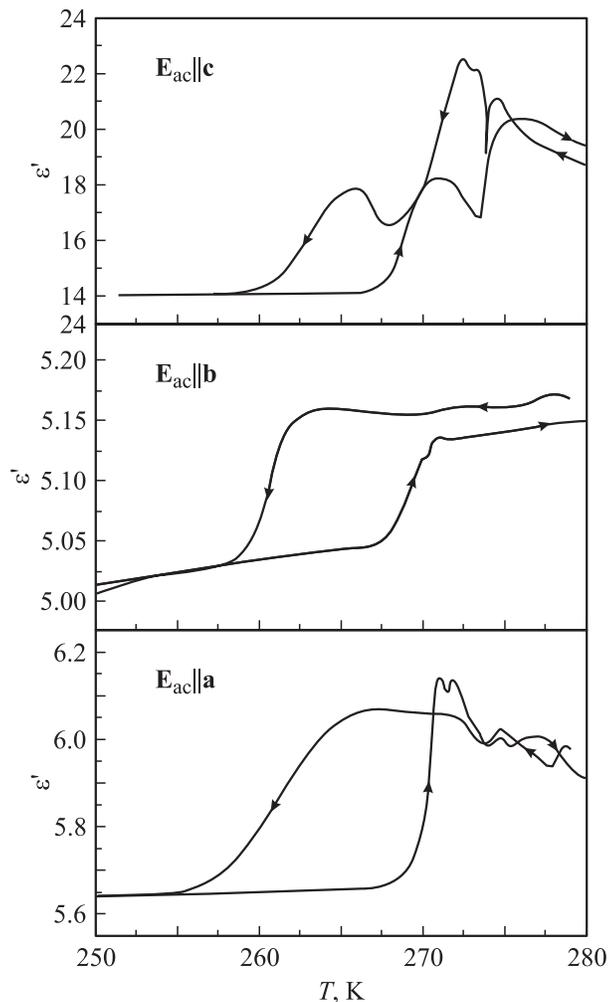


Рис. 1. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов DSSM вдоль различных кристаллографических направлений при охлаждении и нагревании.

щиеся осцилляциями, а при циклах нагрева и охлаждения наблюдается выраженный гистерезис, указывающий на наличие в интервале температур 260–270 К фазового перехода первого рода. При этом максимальные значения ε' , ε'' и их наибольшее изменение наблюдаются в области фазового перехода при измерениях вдоль оси *c*. Снижение температуры от 250 до 140 К не сопровождалось сколько-нибудь заметным изменением значений ε' и ε'' . Измерения зависимости поляризации от напряженности электрического поля в диапазоне значений 0–10 кВ/см показали отсутствие петель диэлектрического гистерезиса, что свидетельствует о несегнетоэлектрической природе кристаллов DSSM.

При изменении температуры в области фазового перехода (260–270 К) на образцах ориентации *c** было обнаружено появление электрического сигнала (рис. 3). Величина этого сигнала и его положение по шкале температур зависели как от направления изменения температуры (охлаждение/нагревание), так и от скорости

изменения температуры (при уменьшении последней от ~ 15 до ~ 1.5 К/мин величина сигналов убывала при сохранении их формы почти на порядок, а температурный гистерезис уменьшался от ~ 10 до ~ 6 К). При этом, как показало исследование кинетики изменения температуры кристаллов при изменении температуры в измерительной камере по линейному закону, фазовый переход сопровождается выделением тепла при охлаждении кристаллов DSSM и его поглощением при нагревании, причем продолжительность (т.е. и температурный интервал) каждого из переходов составляет приблизительно 1/2 от продолжительности наблюдаемых сигналов электрического отклика (рис. 3).

Следует отметить, что качественно подобное поведение наблюдалось и в кристаллах BaTiO_3 при изменении температуры в области имеющихся у них сегнетоэлектрических фазовых переходов первого рода. В качестве иллюстрации на рис. 4 представлены сигналы электрического отклика на изменение температуры кристалла BaTiO_3 , измеренные вдоль направления [001], при фазовом переходе из ромбической фазы в тетрагональную в

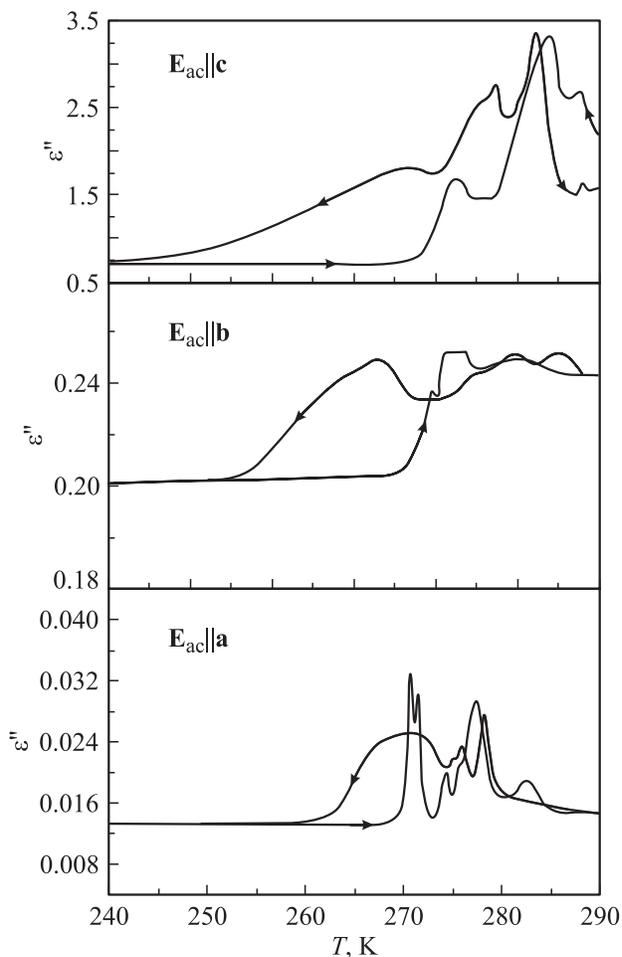


Рис. 2. Температурные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов DSSM вдоль различных кристаллографических направлений при охлаждении и нагревании.

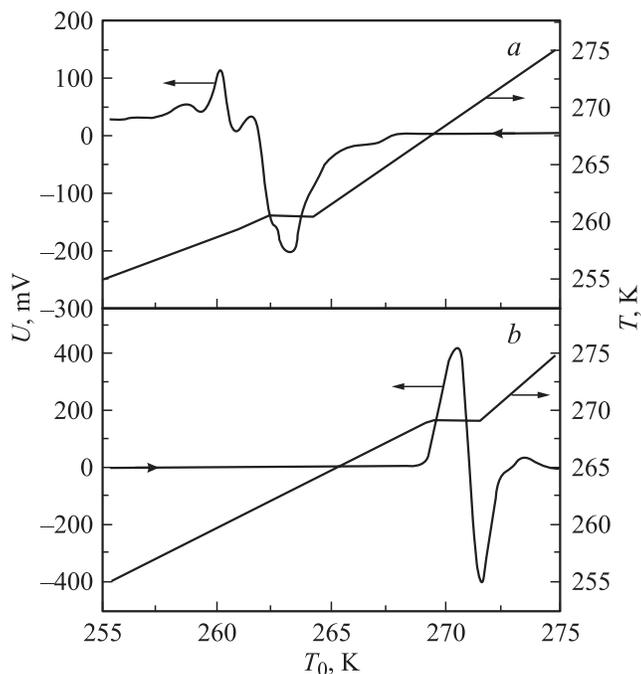


Рис. 3. Зависимости электрического отклика кристаллов DSSM вдоль оси c и их температуры от температуры в измерительной камере T_0 при охлаждении (a) и нагревании (b) в области фазового перехода нормальная (соразмерная) фаза—несоразмерная фаза. Скорость изменения температуры 15 K/min.

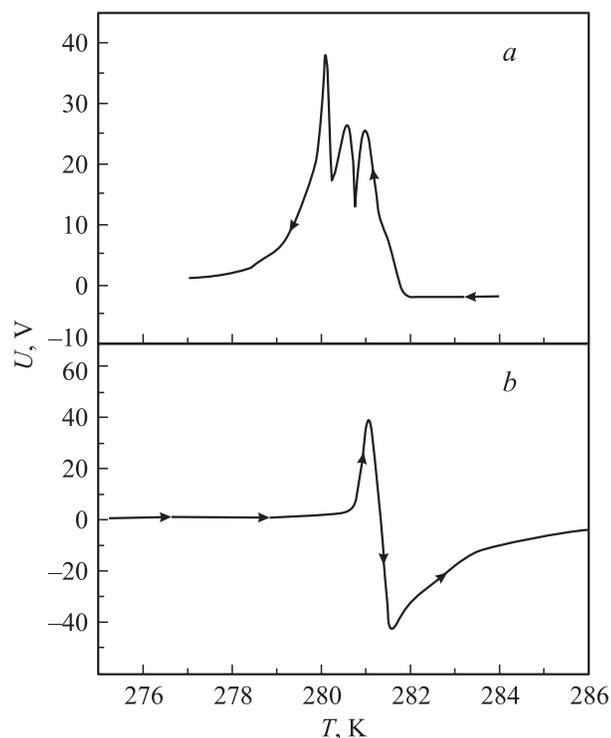


Рис. 4. Температурные зависимости электрического отклика на изменение температуры кристалла BaTiO_3 вдоль направления $[001]$ при охлаждении (a) и нагревании (b) в области фазового перехода из ромбической фазы (при $T < 281$ K) в тетрагональную (при $T > 281$ K). Скорость изменения температуры 15 K/min.

интервале температур 275–285 K. Несмотря на значительное (более чем на два порядка) отличие величины этих сигналов от соответствующих сигналов отклика кристаллов DSSM (рис. 3), общими для кристаллов DSSM и BaTiO_3 являются существование гистерезиса и различие формы сигналов, полученных при охлаждении (с характерной для них „тонкой“ структурой) и нагревании. Причины указанных особенностей рассмотрены далее. Здесь следует лишь отметить наблюдавшееся после термоциклирования кристаллов DSSM изменение их внешнего вида (от прозрачных в исходном состоянии до молочно-белых, пронизанных сеткой микротрещин после охлаждения ниже температуры фазового перехода). Кроме того, как показали измерения, температура замерзания (плавления) маточного раствора, из которого выращивались кристаллы (температура плавления $T_m = 265$ K), совпадает с серединой температурного интервала (260–270 K) фазового перехода в кристаллах DSSM.

Измерения при комнатной температуре частотных зависимостей модуля полного сопротивления кристаллов DSSM вдоль различных кристаллографических направлений показали наличие четко выраженного пьезоэлектрического резонанса в образцах ориентации c^* и отсутствие резонанса для других ориентаций. Это свидетельствует о значительной анизотропии пьезоэлектрических свойств кристаллов DSSM, наиболее сильно выраженных в направлении оси c , что согласуется с выводами работы [1].

4. Обсуждение результатов

Явно выраженный гистерезис как в температурных зависимостях действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 1, 2), так и в электрическом отклике на изменение температуры (рис. 3) однозначно указывает на наличие фазового перехода первого рода в исследуемых кристаллах в интервале температур 260–270 K, что является убедительным доказательством высказанного в [1] предположения о существовании такого фазового перехода.

Совпадение температуры замерзания маточного раствора с серединой температурного интервала фазового перехода делает возможным предположение о том, что электрический отклик кристаллов DSSM на изменение температуры в области фазового перехода связан с захватом кристаллами в процессе их выращивания включений маточного раствора, что наблюдается на практике при определенных условиях выращивания из раствора различных кристаллов [4] и детально описано в работе [5]. В таком случае замораживание маточного раствора во включениях, сопровождающееся увеличением его объема, могло бы явиться причиной возникновения в кристалле механических напряжений и вызываемых ими сигналов пьезоэлектрического отклика. Однако отсутствие видимых включений в исследованных кри-

сталлах делает такое предположение маловероятным, тем более что специально отобранные кристаллы DSSM, содержащие видимые невооруженным глазом включения маточного раствора со средним диаметром около $50 \mu\text{m}$ при суммарном объемном содержании включений порядка 10%, обнаружили электрический отклик на изменение температуры в области фазового перехода, в 2–3 раза меньший, чем кристаллы, не содержащие включений.

Это обстоятельство делает более вероятными возникновение и релаксацию механических напряжений в кристаллах DSSM в результате изменения параметров их элементарной ячейки при переходе из соразмерной фазы в несоразмерно-модулированную и обратно [2] при охлаждении и нагревании соответственно. В этом случае гистерезис и специфическая форма сигналов электрического отклика кристаллов DSSM при изменении температуры (рис. 3), так же как и кристаллов BaTiO_3 (рис. 4), могут быть объяснены особенностями процессов образования зародышей новой фазы и движения межфазных границ, характерных для всех фазовых переходов первого рода. В пользу возникновения механических напряжений в кристаллах DSSM при их охлаждении свидетельствует образование в них микротрещин после проведения термоциклов. Эти же процессы возникновения и релаксации механических напряжений могут являться причиной отмеченной в [1] зависимости пьезоэлектрических свойств кристаллов DSSM от их предыстории.

Отличительной особенностью рассматриваемого фазового перехода в кристаллах DSSM является резкое уменьшение значений ϵ' и ϵ'' при охлаждении кристаллов ниже температуры фазового перехода, что может быть объяснено (в случае преобладающего механизма дипольной ориентации поляризации в этих кристаллах) резким увеличением времени релаксации соответствующих диполей (например, обладающих большим дипольным моментом молекул кристаллизационной воды в кристаллах DSSM) в результате замораживания их ориентационных степеней свободы. Близость температурного интервала фазового перехода (260–270 К) к температуре замерзания маточного раствора ($T_m = 265 \text{ К}$) может свидетельствовать о близком характере межмолекулярных взаимодействий в кристаллах DSSM и маточном растворе.

Отмеченная выше анизотропия значений ϵ' и ϵ'' (как и анизотропия пьезоэлектрических свойств) является, по-видимому, следствием резко выраженной анизотропной структуры кристаллов DSSM, установленной в работе [2].

5. Заключение

Результаты проведенного исследования диэлектрических свойств кристаллов дисеринсульфата моногидрата и электрического отклика этих кристаллов на изменение температуры в различных кристаллографических

направлениях позволяют сделать вывод о наличии в этих кристаллах в интервале температур 260–270 К фазового перехода первого рода. Высказано предположение о том, что рассматриваемый фазовый переход обусловлен замораживанием ориентационных степеней свободы молекул кристаллизационной воды в составе кристаллов.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зайцевой за проведение рентгеновских исследований кристаллов.

Список литературы

- [1] В.В. Леманов, С.Н. Попов, В.В. Бахурин, Н.В. Зайцева. ФТТ **43**, 7, 1283 (2001).
- [2] Ю.И. Смолин, А.Е. Лапшин, Г.А. Панкова. ФТТ **44**, 10, 1881 (2002).
- [3] В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, Г.А. Панкова, В.В. Леманов. ФТТ **47**, 11, 2047 (2005).
- [4] Современная кристаллография. Наука, М. (1980). Т. 3. 407 с.
- [5] М.О. Клия, И.Г. Соколова. Кристаллография **3**, 219 (1958).