

О фазовом переходе во включениях в кристаллах CsH_2AsO_4 , KD_2PO_4 и KH_2PO_4

© С.А. Гриднев, С.А. Кравченко

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

E-mail: gridnev@nsl.vstu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2000 г.)

Методом обращенного крутильного маятника изучены низкочастотное внутреннее трение Q^{-1} и модуль сдвига G в параэлектрической фазе сегнетоэлектриков CsH_2AsO_4 , KD_2PO_4 и KH_2PO_4 . На зависимостях $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ выше точек Кюри этих кристаллов обнаружены аномалии при температурах 308, 253 и 293 К соответственно, которые связываются с фазовым переходом 1-го рода ($42m \rightarrow mm2$), происходящим во включениях другой фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 98-02-16055).

В кристаллах семейства KH_2PO_4 многими исследователями обнаружены выше точки Кюри (T_C) аномалии различных физических свойств (электропроводности, диэлектрических, акустических, тепловых, оптических и др. свойств), расположенные, как правило, при температурах вблизи термического разложения кристаллов [1–4]. Наличие аномалий интерпретировалось либо как следствие высокотемпературных структурных фазовых переходов в твердой фазе, связанных с вращением групп H_2PO_4 вокруг кристаллографических осей и изменениями, происходящими в водородных связях и в группах PO_4 [3,5–7], либо как следствие химического разложения кристаллов [4,8]. Результаты исследования низкочастотных упругих и неупругих свойств кристаллов этой группы показали [9,10], что температурный спектр внутреннего трения Q^{-1} имеет довольно сложный вид и что на температурных зависимостях Q^{-1} наряду с пиками Q^{-1} , соответствующими точкам Кюри и высокотемпературным фазовым переходам, наблюдаются также пики Q^{-1} в параэлектрической фазе несколько выше T_C , природа которых не установлена.

Поэтому целью данной работы являлось исследование природы аномалий низкочастотного внутреннего трения и модуля сдвига кристаллов CsH_2AsO_4 (CDA), KD_2PO_4 (DKDP) и KH_2PO_4 (KDP) в параэлектрической фазе при различных внешних воздействиях.

1. Методика эксперимента и образцы

Исследуемые монокристаллы были выращены динамическим методом из перенасыщенных водных растворов при регулируемом понижении температуры. Для измерений использовались образцы в форме прямоугольных брусков размером $20 \times 2 \times 2$ мм, вырезанные из однородных участков кристаллических буль с последующей полировкой на влажной ткани. Образцы были ориентированы так, чтобы их длинная сторона была направлена вдоль кристаллографической оси X или Z (соответственно образцы X - или Z -ориентации).

Внутреннее трение Q^{-1} и модуль сдвига G измеряли с помощью установки, сконструированной на основе обращенного крутильного маятника [11], на частоте ~ 20 Hz при амплитуде деформации $\sim 5 \cdot 10^{-5}$. В качестве меры внутреннего трения был выбран логарифмический декремент колебаний, деленный на π . Погрешность измерения Q^{-1} была не более 10% и модуля сдвига — не более 5%. Установка позволяла также измерять угол φ закручивания образца в крутильном маятнике при изменении температуры и автоматически записывать кривые $\varphi(T)$ с помощью двухкоординатного самописца. При измерениях образцы помещались в термостат, где температура поддерживалась и измерялась с погрешностью не более 0.3 К в интервале от 90 до 370 К.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} (кривые 1) и модуля сдвига G (кривые 2) для образцов X -ориентации кристаллов CDP, DKDP и KDP представлены на рис. 1–3 соответственно. Для всех кристаллов в исследованном диапазоне температур на зависимостях $Q^{-1}(T)$ наблюдается два явно выраженных пика Q^{-1} , которым соответствуют изменения (смягчение) в температурном поведении модуля сдвига G при температурах T_C и T^* . Что касается механических потерь в окрестности T_C , то механизм затухания низкочастотных упругих колебаний при фазовом переходе 1-го рода, ответственный за пик Q^{-1} , подробно рассмотрен в [9,12] и в данной работе обсуждаться не будет.

Для выяснения природы аномалий Q^{-1} и G при температуре T^* были проведены измерения $Q^{-1}(T)$, $G(T)$ и $\varphi(T)$ при различной скорости изменения температуры, амплитуде внешних механических напряжений и др. Перед проведением каждого эксперимента образцы приводились к одному и тому же исходному состоянию, чтобы избежать влияния предыстории образца на измеряемые величины. Для этого после каждого изме-

рения проводилась изотермическая выдержка образца при комнатной температуре в вакууме около 10⁻² Торр в течение 12 часов.

Анализируя результаты, представленные на рис. 1–3, можно отметить, что аномалии Q^{-1} и G вблизи T^* наблюдаются для всех изученных кристаллов. Этот факт свидетельствует о том, что ответственный за них механизм является общим для кристаллов группы KH₂PO₄ и практически не зависит от дейтерирования и изоморфного замещения ионов, которые влияют лишь на температурное положение и величину обнаруженных аномалий.

Из рисунков видно, что пикам Q^{-1} при температурах T^* для разных кристаллов соответствует смягчение модуля сдвига G , имеющее такой же вид, что и при фазовых переходах в T_C , но несколько меньшее по величине. При

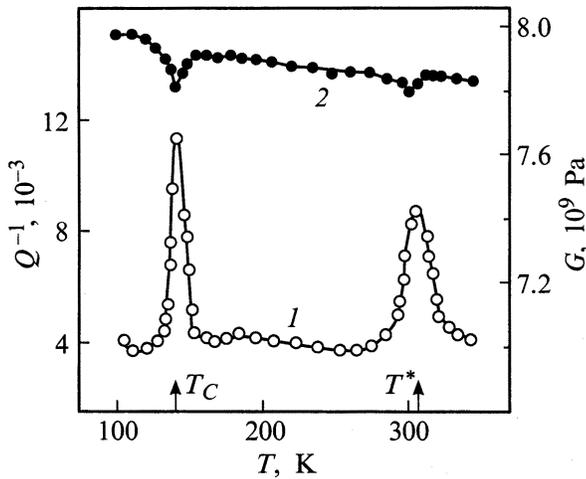


Рис. 1. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} (1) и модуля сдвига G (2) для кристалла CsH₂AsO₄ при скорости нагрева 0.5 K/min.

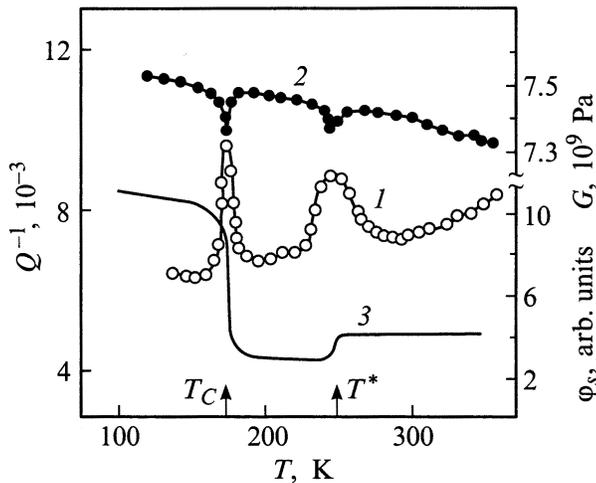


Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} (1), модуля сдвига G (2) и угла спонтанного закручивания φ_s для кристалла KD₂PO₄ (3).

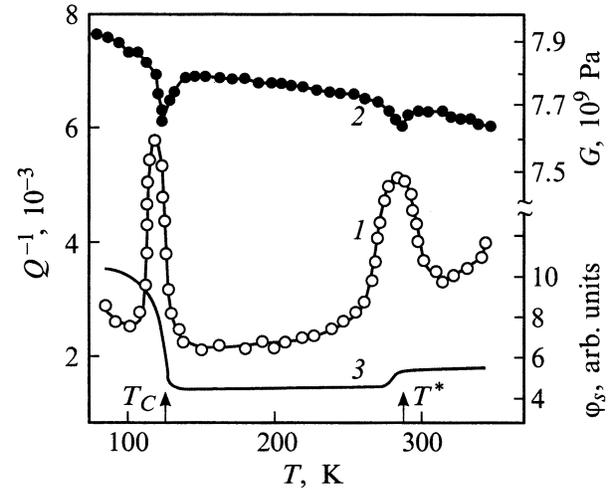


Рис. 3. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} (1), модуля сдвига G (2) и угла спонтанного закручивания φ_s для кристалла KH₂PO₄ (3).

измерениях Q^{-1} и G в режиме нагрева и последующего охлаждения наблюдается температурный гистерезис, составляющий 5 K при скорости изменения температуры 1 K/min. Изучение температурных зависимостей Q^{-1} на разных частотах в интервале от 6 Hz до 150 kHz показало, что высота пика в T^* изменяется обратно пропорционально частоте, в то время как существенного смещения пика Q^{-1} по температурной шкале при этом не происходит. Такое поведение пика внутреннего трения характерно для низкочастотных релаксационных процессов, связанных с фазовым превращением [12]. Однако в окрестности этого пика Q^{-1} не было обнаружено каких-либо особенностей в температурном ходе диэлектрической проницаемости ϵ_{33} на частоте 1.5 kHz и электропроводности. Причину этого обсудим несколько позже.

Если полагать, что пик механических потерь при T^* обусловлен флуктуационным механизмом зарождения новой фазы вещества и движением фазовой границы через систему стопоров [9,12], то для случая достаточно малых амплитуд колебаний образца высота пика Q_m^{-1} должна подчиняться следующему уравнению:

$$Q_m^{-1} = \frac{G\beta x_s^2}{kT} \cdot \frac{m}{\omega}, \quad (1)$$

где m — скорость фазового превращения, т.е. относительный объем вещества, претерпевающего фазовый переход в единицу времени; β — эффективный объем критического зародыша; G — модуль сдвига; x_s — скачок спонтанной деформации в точке фазового перехода, ω — частота, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Как видно из формулы (1), флуктуационный механизм Q^{-1} не только объясняет обратную зависимость высоты пика Q_m^{-1} от частоты, но и предсказывает линейную зависимость Q_m^{-1} от скорости изменения температуры

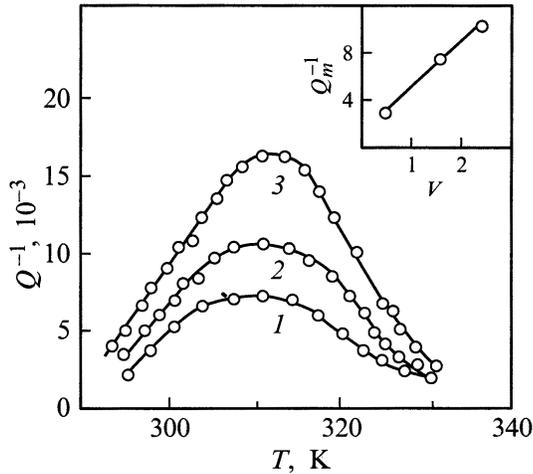


Рис. 4. Температурные зависимости Q^{-1} в окрестности T^* для кристалла $\text{CsH}_2\text{H}_2\text{AsO}_4$ при различных скоростях нагрева V : 1 — 0.5; 2 — 1; 3 — 2.5 K/min. На вставке — зависимость высоты пика Q_m^{-1} от скорости нагрева V .

V (которая пропорциональна m). Именно такие зависимости Q_m^{-1} от V были получены в эксперименте для всех изученных кристаллов (см., например, рис. 4 для кристалла CDA). Оценки показали, что наблюдаемые эффекты не связаны с выравниванием температуры по объему образца из-за его конечной теплопроводности и с влиянием термоупругих деформаций на измеряемые в эксперименте величины Q^{-1} и G . Действительно, величину наибольшего запаздывания температуры ΔT вдоль радиуса образца r , обусловленного теплопроводностью χ материала, можно оценить из следующего выражения:

$$\Delta T = \frac{Vr^2}{2\chi}. \quad (2)$$

Подставив в формулу (2) значения $r = 1 \text{ mm}$, $\chi = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ [13] и наибольшую в условиях эксперимента $V = 2.5 \text{ K/min}$, получаем $\Delta T = 0.1 \text{ K}$, что существенно меньше ширины пика Q^{-1} , равной $\cong 30 \text{ K}$. Такой перепад температур по толщине образца вызывает термоупругую деформацию

$$x_T = \alpha_T \Delta T / 2, \quad (3)$$

где α_T — коэффициент линейного расширения. Полагая $\alpha_T = 4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [13] для $T = 300 \text{ K}$ и $\Delta T = 0.1 \text{ K}$, получаем $x_T = 2 \cdot 10^{-6}$, что на порядок величины меньше тех амплитуд деформации, которые были использованы в эксперименте.

Формула (1) дает возможность оценить величину скачка спонтанной деформации x_s при фазовых переходах в T_C и T^* , исходя из экспериментальных данных по внутреннему трению. Полагая, что величина объема критического зародыша совпадает по порядку величины с размерами областей Кенцига $\beta \cong 10^{-19} \text{ cm}^3$ [14] и

подставляя в (1) необходимые данные из эксперимента, получаем для CDA, DKDP и KDP соответственно значения $x_s = 10 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ и $1.5 \cdot 10^{-3}$ при температуре T_C и $x_s = 3 \cdot 10^{-3}$, $9.8 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ при температуре T^* .

Согласно формуле (1), низкочастотное внутреннее трение при фазовом переходе 1-го рода определяется кинетикой фазового превращения и в случае изотермических измерений Q^{-1} при фиксированной температуре ($V \rightarrow 0$) должны наблюдаться временные зависимости Q^{-1} . Пример таких зависимостей для кристалла CDA показан на рис. 5. Аналогичные зависимости были получены также и для кристаллов KDP и DKDP. Установлено, что зависимости $Q^{-1}(t)$ достаточно хорошо аппроксимируются экспоненциальными функциями типа

$$Q^{-1}(t) = Q_\infty^{-1} + (Q_0^{-1} - Q_\infty^{-1}) \cdot \exp(-t/\tau), \quad (4)$$

где Q_0^{-1} — внутреннее трение в начальный момент времени, Q_∞^{-1} — внутреннее трение при $t \rightarrow \infty$, τ — время релаксации.

Возможность такой аппроксимации подтверждается тем, что в координатах $\lg \gamma = \lg(Q_0^{-1} - Q_\infty^{-1}) / (Q^{-1} - Q_\infty^{-1})$ от времени t экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на прямые линии (вставка на рис. 5). Оцененное по (4) время релаксации τ уменьшается с ростом температуры, а температурная зависимость τ подчиняется уравнению Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (5)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры, k — постоянная Больцмана, U — энергия активации.

Обработка экспериментальных результатов с помощью формулы (5) дает значение $\tau_0 = 1.6 \text{ min}$ и высоты барьера $U = 0.1 \text{ eV}$, которая близка к энергии взаимодействия межфазной границы с точечным дефектом [12]. Таким образом, временные зависимости Q^{-1} могут быть объяснены кинетикой межфазных границ, определяемой

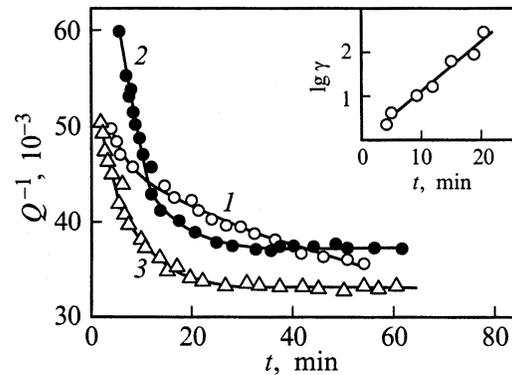


Рис. 5. Временные зависимости Q^{-1} в окрестности T^* кристалла $\text{CsH}_2\text{H}_2\text{AsO}_4$ при различных температурах: 1 — 298, 2 — 308, 3 — 318 K. На вставке — зависимость $\lg \gamma$ от времени для $T = 318 \text{ K}$.

диффузионным перераспределением точечных дефектов в процессе изотермического отжига и перемещением межфазных границ с течением времени в новые, энергетически более выгодные положения.

Физическая природа механической релаксации при фазовом переходе 1-го рода заключается в том, что скорость перемещения фазовой границы в процессе фазового превращения контролируется термофлуктуационным преодолением потенциальных барьеров, созданных стопорами (точечными дефектами). При этом роль перегрева (переохлаждения) в возникновении внутреннего трения сводится к уменьшению высоты потенциального барьера вследствие давления на межфазную границу со стороны термодинамически невыгодной фазы. Очевидно, что потенциальные барьеры для движущейся межфазной границы создает ее взаимодействие с точечными дефектами кристаллической решетки. В условиях эксперимента ширина пика Q^{-1} на температурной шкале определяется продолжительностью во времени процесса фазового перехода, а форма пика Q^{-1} отражает изменение скорости фазового превращения при изменении температуры.

Полученные экспериментальные данные позволяют считать, что особенности внутреннего трения и модуля сдвига в окрестности температуры T^* в исследованных кристаллах могут быть связаны с наличием выше T_C нового структурного фазового перехода 1-го рода. Этот вывод подтверждается также исследованиями температурной зависимости угла φ_s спонтанного закручивания образца в крутильном маятнике (кривые 3 на рис. 2 и 3). Видно, что параэлектрической фазе при температурах, близких к T^* , также как и при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в T_C , происходит скачкообразное изменение φ_s . Причем величина скачка в T^* заметно меньше, чем в окрестности T_C .

Известно [15], что в сегнетоэлектриках со сдвиговой спонтанной деформацией x_s , возникающей в T_C , появление скальвающих компонент деформации приводит в отсутствие внешнего механического напряжения к спонтанному закручиванию образца в крутильном маятнике при изменении температуры в окрестности точки фазового перехода на угол φ_s , равный

$$\varphi_s = \left(\frac{3l}{4a} \right) \cdot x_s. \quad (6)$$

Здесь l — длина образца, a — поперечный размер образца.

Оценка по (6) величины скачка деформации в точке Кюри кристалла KDP дала $x_{6s} = 1.4 \cdot 10^{-3}$, что близко к значению $x_{6s} = 1.5 \cdot 10^{-3}$, приведенному в [16]. Скачок деформации при температуре T^* , оцененный по измеренному углу закручивания, имеет существенно меньшую величину $x_6 = 3 \cdot 10^{-3}$, $8.5 \cdot 10^{-4}$ и $2.5 \cdot 10^{-4}$ для изученных кристаллов CDA, DKDP и KDP соответственно.

Несмотря на то, что кристаллы семейства KH_2PO_4 являются хорошо изученными объектами, в литературе отсутствуют сведения, которые могли бы на основе структурных исследований подтвердить наличие фазового перехода при температурах, близких к T^* . Поэтому маловероятно, что подобный фазовый переход, если он существует, происходит во всем объеме кристалла, по-видимому, он происходит лишь в некоторых локальных областях — включениях другой фазы. Такое предположение основывается на результатах исследования кристалла KDP методом просвечивающей электронной микроскопии [17,18], в котором было обнаружено, что при комнатной температуре (т.е. существенно выше T_C) в тетрагональной матрице (точечная группа симметрии $42m$) присутствуют включения ромбической фазы ($mm2$). Средний размер включений составляет величину порядка $500\text{--}4500 \text{ \AA}$, а общий объем включений невелик и составляет от 1.5 до 5% в разных кристаллах. Можно считать, что обнаруженные в работе аномалии Q^{-1} и G связаны со структурным фазовым переходом не в тетрагональной матрице, а во включениях, при этом макроскопическая симметрия матрицы не изменяется. Поскольку объемная доля включений мала, то диэлектрическая проницаемость такой микрогетерогенной системы определяется в основном диэлектрическими свойствами матрицы, а не включений, что объясняет отсутствие диэлектрических аномалий при температуре T^* .

Наличие фазового перехода при T^* во включениях фазы с орторомбической симметрией $mm2$ подтверждается также обнаруженной в экспериментах ориентационной зависимостью Q^{-1} и G . Пик внутреннего трения Q_m^{-1} и смягчение модуля сдвига G наблюдаются не при любой ориентации образцов относительно кристаллографических осей. Аномалии Q^{-1} и G явно выражены в окрестности T^* только в случае образцов X -ориентации и полностью отсутствуют для образцов Z -ориентации. Аномальное поведение упругих и неупругих свойств в случае образцов X -ориентации объясняется тем, что внешнее крутильное напряжение создает скальвающие компоненты σ_5 и σ_6 и, следовательно, сопряжено с параметром перехода x_6 . При кручении образцов Z -ориентации возникают компоненты σ_4 и σ_5 , которые не "зацеплены" с x_6 , поэтому аномалии Q^{-1} и G вблизи T^* отсутствуют.

Таким образом, совокупность полученных в данной работе экспериментальных фактов, таких как: наличие пика внутреннего трения Q^{-1} и характерное для фазовых переходов смягчение модуля сдвига G ; гистерезис Q^{-1} и G при циклическом изменении температуры; слабая зависимость положения пика Q^{-1} от частоты; ориентационная зависимость Q^{-1} и G ; долговременная механическая релаксация при изотермической выдержке образца в области пика Q^{-1} , а также скачкообразное изменение сдвиговой компоненты деформации x_6 , оцененное по внутреннему трению и по углу спонтанного закручивания образца в крутильном маятнике, позволяет заключить, что в изученных кристаллах при температуре T^* происходит фазовый переход во включениях с изменением

симметрии $\bar{4}2mm \rightarrow mm2$. Причины возникновения включений орторомбической фазы в тетрагональной матрице пока еще точно не установлены. Высказываются предположения [18], что небольшие концентрации неконтролируемых примесей (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+}) могут создавать локальные деформации, которые и приводят к орторомбическим искажениям кристаллической решетки. Вполне возможно, что роль таких примесей могут играть также различные фосфатные комплексы (HPO_4^{-2} , $H_5P_2O_8^-$, H_3PO_4), которые всегда присутствуют даже в тщательно очищенных насыщенных водных растворах KH_2PO_4 [19].

Список литературы

- [1] A.I. Baranov, V.P. Khiznichenko, L.A. Shuvalov. *Ferroelectrics* **100**, 135 (1989).
- [2] А.Т. Амандосов, И.А. Величко, Л.Н. Рашкович. *Кристаллография* **26**, 2, 406 (1981).
- [3] K. Itoh, T. Matsubayashi, E. Nakamura, H. Motegi. *J. Phys. Soc. Jap.* **39**, 3, 843 (1975).
- [4] J.-H. Park, K.-S. Lee, J.-N. Kim. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S1149 (1998).
- [5] R. Blinc, V. Dinic, D. Kolar, G. Lahajnar, J. Stepisnik, S. Zumer, N. Vene, D. Hafzi. *J. Chem. Phys.* **49**, 11, 4996 (1968).
- [6] В.Г. Гофман, М.Д. Ивченкова, А.В. Мищенко, Б.У. Шаймердинов. *Кристаллография* **22**, 5, 1107 (1977).
- [7] J.I. Eicholson, J. Soest. *J. Chem. Phys.* **60**, 2, 715 (1974).
- [8] В.-К. Choi, S.-С. Chung. *Ferroelectrics* **155**, 153 (1993).
- [9] S.A. Gridnev, В.М. Darinskii. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **47**, 379 (1978).
- [10] S.A. Gridnev, S.A. Kravchenko. *Ferroelectrics* **186**, 313 (1996).
- [11] С.А. Гриднев, В.И. Кудряш, Л.А. Шувалов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **43**, 8, 1718 (1979).
- [12] S.A. Gridnev. *Ferroelectrics* **112**, 107 (1990).
- [13] *Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской.* Наука, М. (1973). 632 с.
- [14] W. Kanzig. *Helv. Phys. Acta* **24**, 175 (1951).
- [15] С.А. Гриднев, А.В. Бирюков, О.Н. Иванов. *ФТТ* **41**, 10, 1848 (1999).
- [16] Ф. Иона, Дж. Ширане. *Сегнетоэлектрические кристаллы.* Мир, М. (1965). 555 с.
- [17] Е.И. Суворова, В.В. Клечковская. *Кристаллография* **36**, 3, 729 (1991).
- [18] E.I. Suvorova, V.V. Klechkovskaya. *Ferroelectrics* **144**, 245 (1993).
- [19] M.R. Cerreta, K.A. Berglund. *J. Crystal Growth* **84**, 577 (1987).