

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БОРАЦИТЕ $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{J}$

А.В.Ковалев, В.И.Плахтий, Г.Т.Андреева

В бораците $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{J}$ между параэлектрической (T_d^5) и сегнетоэлектрической (C_{2v}^5) фазами обнаружена промежуточная фаза (α). В области перехода $T_d^5 \leftrightarrow C_{2v}^5$ наблюдается сосуществование двух фаз, что является следствием внутренних напряжений, возникающих при двойниковании кристалла.

Считается надежно установленным, что спонтанная поляризация в борацитах возникает в результате фазового перехода $T_d^5 \rightarrow C_{2v}^5$ [1, 2]. Три особенности отличают этот переход: во-первых, C_{2v}^5 не является наивысшей полярной подгруппой параэлектрической фазы, во-вторых, диэлектрическая проницаемость ведет себя необычным для классических сегнетоэлектриков образом, в-третьих, значительно выше температуры перехода наблюдается анизотропия физических свойств [3]. Если первые две особенности находят теоретическое объяснение [4], то анизотропия кристалла в кубической фазе до сих пор остается непонятной [5].

О сегнетоэлектрическом переходе в $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{J}$ (CoJB) впервые сообщалось в работе [6]. Более детальные измерения выполнены Смутным и др. [7, 8]. Нами проведены рентгенографические исследования характера этого перехода. Измерения проводились на порошке полученном дроблением монокристаллов, а также на монокристалле иглообразной формы ($0,1 \times 0,1 \times 0,7 \text{ мм}^3$), который представлял собой пирамиду роста $\{110\}$. Направление $[110]$ совпадало с осью иглы.

На рис.1 показано изменение формы отражения 1240 (CoKa , порошок) в зависимости от температуры. Увеличение полуширины в низкотемпературной фазе (кривая 1), по сравнению с высокотемператур-

ной фазой (кривая 5) обусловлено расщеплением, связанным с понижением симметрии элементарной ячейки. Характерной особенностью перехода является наличие двухфазной области в широком температурном интервале. Измерение интенсивности в максимумах $K\alpha_1$ для низкотемпературной фазы и $K\alpha_2$ для высокотемпературной фазы позволяет получить температурные зависимости концентраций этих фаз (рис. 2). Резкие скачки $c(T)$ свидетельствуют о том, что наблюдаемая двухфазная область не является следствием различия свойств отдельных кристаллитов, или температурного градиента по образцу.

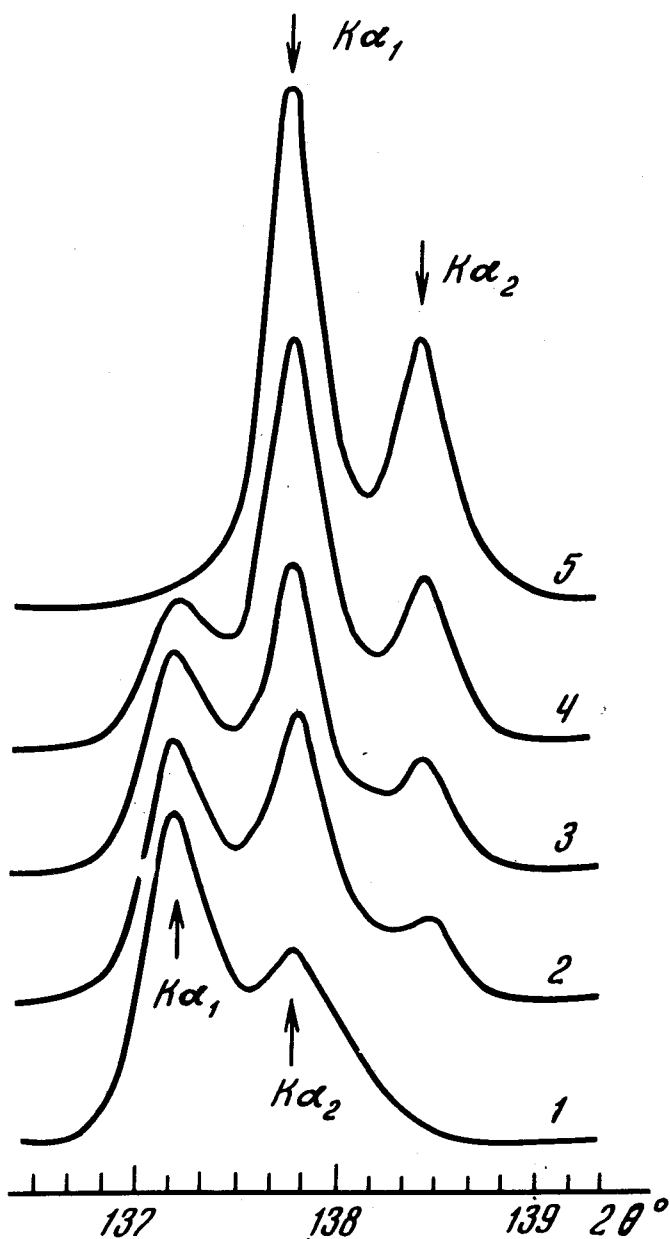


Рис. 1. Форма отражения 12 4 0 при температурах: 1 - 168,5K; 2 - 192,5K; 3 - 196,5K; 4 - 201K; 5 - 216 K

Механизм фазового перехода становится понятным после проведения измерений на монокристалле. Распределение интенсивности вблизи узлов обратной решетки 14 0 0, 10 10 0 и 888 свидетельствует о том, что высокотемпературная фаза (α) не является кубической.

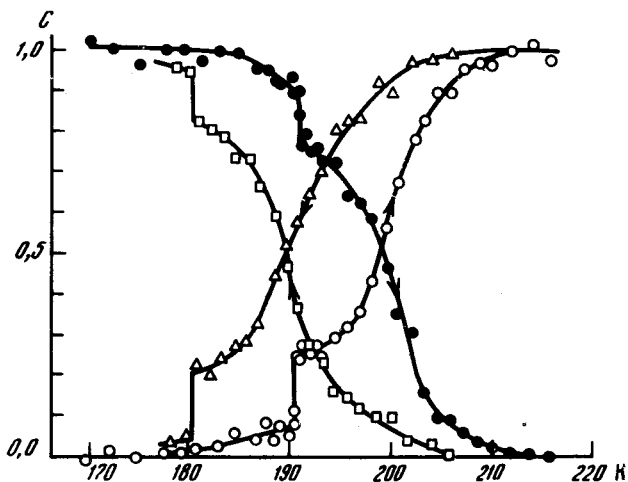


Рис. 2. Температурные зависимости концентраций α (Δ , \circ) и C_{2v}^5 (\square , \bullet) фаз

На рис. 3 приведены кривые качания для отражения 14 0 0. Наблюдаемое при 219К расщепление обусловлено двойникованием вследствие фазового перехода, который имеет место между 317 и 327К. При снижении температуры исходная кубическая ячейка непрерывным образом деформируется, что приводит к увеличению углов между двойниками. Измерения постоянных решетки при 219К показали, что $a \neq b \neq c$, однако их отличие составляет не более $0,001 \text{ \AA}$. Параметр "почти кубической" ячейки $a = 12,125(1) \text{ \AA}$. (При 327К $a_0 = 12,1360(5) \text{ \AA}$). Определение симметрии промежуточной фазы, которая может оказаться довольно своеобразной [9], требует дополнительных тщательных измерений. В области перехода $\alpha \leftrightarrow C_{2v}^5$ измерялась площадь под кривой качания, соответствующей α -фазе. Построенная по результатам этих измерений зависимость концентрации $c_\alpha(T)$ качественно повторяет рис. 2. Отличие заключается в том, что в двухфазной области имеются дополнительные скачки $c_\alpha(T)$, которые сопровождаются перестройкой двойников, отчетливо наблюдаемой по изменению формы кривой качания. Параметры орторомбической ячейки при 178К составляют: $a_0 = 8,6020(3) \text{ \AA}$, $b_0 = 8,5757(3) \text{ \AA}$, $c_0 = 12,1545(5) \text{ \AA}$. Таким образом, при переходе в C_{2v}^5 объем псевдокубической ячейки ($a = c_0 \approx \sqrt{2} a_0$) увеличивается на 0,6%.

Проведенные исследования позволяют предложить следующий механизм фазового перехода $\alpha \rightarrow C_{2v}^5$. В α -фазе в результате двойникования создается неоднородное напряженное состояние, что приводит к различию локальных температур Кюри (T_C) в отдельных двойниках согласно уравнению Клайперона – Клаузиуса

$$\frac{dT_C}{dp} = T_C \frac{\Delta V}{\Delta Q}, \quad (1)$$

где ΔV – разность объемов α и C_{2v}^5 фаз, ΔQ – теплота перехода.

I , отн. ед.

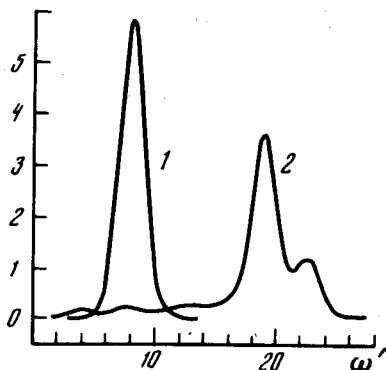


Рис. 3. Кривые качания отражения
14 0 0: 1 – 327К, 2 – 219К

В монокристалле с небольшим числом двойников можно различить переходы, соответствующие отдельным двойникам (скачки на зависимости $c_a(T)$), причем T_C будет тем ниже, чем больше давление в данном двойнике. Возникновение областей новой фазы будет сопровождаться перераспределением давлений и перестройкой двойников. Большое число различных двойников в поликристаллическом образце приводит к сглаживанию зависимости $c(T)$. Однако, легко представить, что существует максимальное значение достигаемого в системе давления, которое соответствует остаткам высокотемпературной фазы, зажатой со всех сторон низкотемпературной фазой. Все эти области должны испытывать переход при одной температуре (скачок $c(T)$ на рис.2). Такой характер фазового перехода не является спецификой Co_2V . В принципе, двухфазность должна быть всегда, когда переход осуществляется между двумя фазами, в каждой из которых имеются двойники. Вопрос только в том, насколько широк этот интервал, что определяется параметрами, входящими в уравнение (1).

Можно предположить, что и в других борацитах существует промежуточная α -фаза, чем и обусловлена анизотропия их свойств.

Авторы выражают благодарность А.И.Сибилеву за содействие в проведении измерений и обсуждение результатов.

Институт ядерной физики
им. Б.П.Константинова

Поступила в редакцию
26 апреля 1978 г.

Академии наук СССР Литература

- [1] E.Asher, J. Phys. Soc. Japan, 28 Suppl., 7, 1970.
- [2] H.Schmid, H.Tippman. The Fourth International Meeting on Ferroelectricity (Abstracts). Leningrad, 1977, p. 13.
- [3] Г.Шмид. Сб. "Рост кристаллов", 7, М., изд. Наука, 1967, стр. 32.
- [4] А.П.Леванюк, Д.Г.Санников. ВФН, 112, 561, 1974.
- [5] R.J. Nelmes, F.R.Thornley. Ferroelectrics, 13, 355, 1976.
- [6] E.Asher, H.Schmid, D.Tar. Sol. St. Comm., 2, 45, 1964.
- [7] F.Smytný, J.Fousek. Phys. Stat.Sol., 40, K13, 1970.
- [8] F.Smytný, Č.Коňák. Phys. Stat. Sol. (a), 31, 151, 1975.
- [9] А.П.Леванюк, Д.Г. Санников. ФТТ, 18, 423, 1976.