

О СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $C_6H_8O_4$ В СУПЕРИОННОЙ ФАЗЕ

Л.Ф.Кирпичникова, А.А.Урусовская, В.И.Мозговой⁺

*Институт кристаллографии РАН
117333 Москва, Россия*

⁺*Харьковский государственный университет
310077 Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 28 июля 1995 г.

После переработки 7 сентября 1995 г.

Представлены результаты поляризационно-оптических исследований и механических испытаний кристаллов $C_6H_8O_4$ в суперионной фазе. Выявлены признаки сверхпластичности кристаллов.

В последние годы проявляется повышенный интерес к суперионным кристаллам кислых сульфатов, у которых структурный фазовый переход в высокотемпературную фазу сопровождается резким возрастанием на несколько порядков протонной проводимости [1, 2]. Кристаллы $C_6H_8O_4$ (CHS) имеют два фазовых перехода первого рода: III ($P2_1/m$) – II ($P2_1/c$) – I ($J4_1/amd$) [1, 3], причем фазовый переход III – II протекает со значительным смещением части атомов и переориентацией системы водородных связей [4]. Суперионный фазовый переход происходит при 414 К, связан с повышением симметрии и динамическим разупорядочением системы водородных связей. По данным [5] переход сопровождается появлением блочной структуры в суперионной фазе. Существенный вклад в понимание природы и механизма суперионного фазового перехода внесли экспериментальные исследования методом неупругого и квазиупругого рассеяния нейтронов [6, 7], а также теоретические исследования [8, 9].

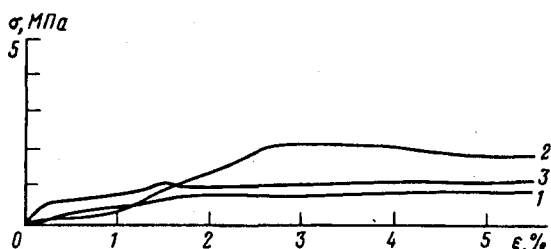


Рис.1. Кривые деформации кристалла CHS при 420 К: ось сжатия параллельна [001] (кривая 1), [100] (2), [010] (3)

В [10] было установлено, что кристаллы CHS при комнатной температуре обладают высокой пластичностью путем двойникового полосчатой доменной структуры (001). Мы показали, что при воздействии сдвигового напряжения формируется более сложная доменная структура с доменными стенками типа {100}, что соответствует тетрагональной симметрии высокотемпературной фазы [11]. Кроме того, нами было показано, что кристаллы в фазе III обладают значительной анизотропией механических свойств: они аномально пластичны при воздействии сдвиговых напряжений e_{13} и e_{31} и хрупкие при сжатии вдоль оси второго порядка. Сочетание большой по величине спонтанной сдвиговой

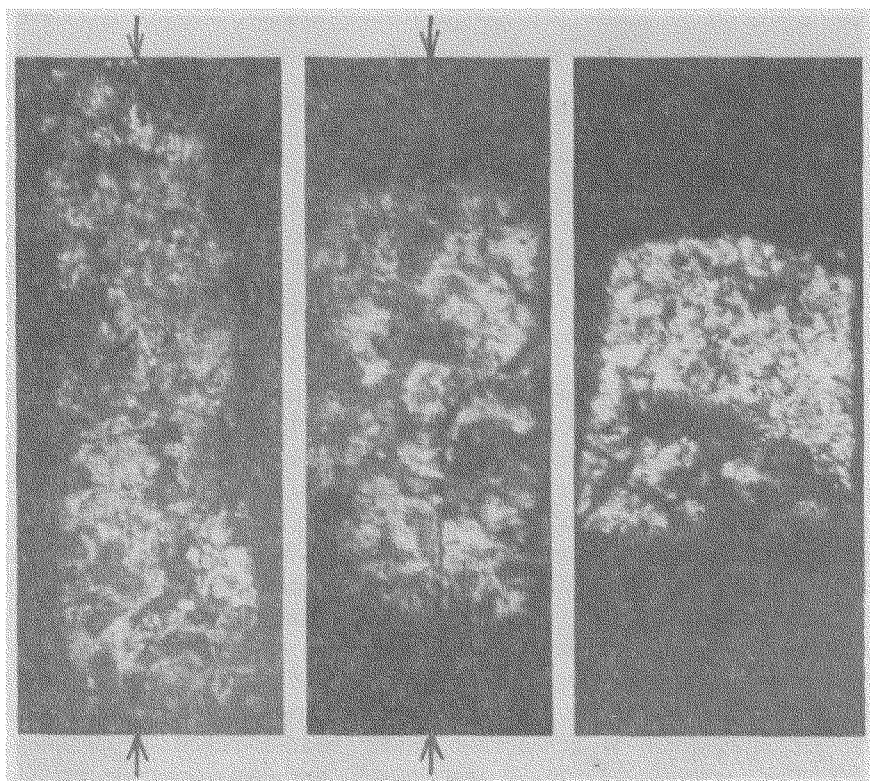


Рис.2. Изменение формы образца среза (010) кристалла CHS под действием постепенно возрастающего (0,2–5 МПа) напряжения сжатия, приложенного вдоль направления [001] при 420 К

деформации и почти полная обратимость процессов двойникования проявляется только в фазе III, в фазе II кристалл становится хрупким и напряженным.

Задачей данной работы явилось исследование пластических свойств кристаллов CHS в суперионной фазе I.

Механические испытания проводились на деформационной машине в условиях нагружения со скоростью 10^{-4} с^{-1} на брусках размером $2.5 \times 3 \times 10 \text{ мм}^3$. Исследование ориентированных образцов при воздействии напряжения сжатия проводилось также поляризационно-оптическим методом на специальном термостоліке, точность стабилизации температуры была $5 \cdot 10^{-2} \text{ К}$.

На рис.1 приведены кривые деформации для брусков трех различных ориентаций. Все кривые характеризуются низким пределом текучести и довольно плавным ходом кривых. Деформация происходит с малым деформационным упрочнением и достигает больших значений, анизотропии пластичности практически нет. Образцы после механических испытаний мутнеют, становятся непрозрачными и сильно деформированными, поэтому при исследовании их после испытаний в поляризационном микроскопе невозможно обнаружить каких-либо кристаллографических элементов пластической деформации. Поэтому мы про-

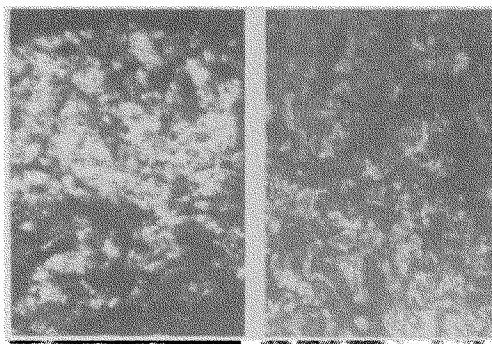


Рис.3. Изменение вида границ областей, наблюдаемых в супериионной фазе, при изменении положения поляроида-анализатора при 420 К на срезе (010) кристаллов CHS

вели поляризационно-оптические исследования образцов различной ориентации в специальном термостолке при воздействии различных напряжений. Наши измерения показали, что в супериионной фазе образцы легко деформируются, значительно изменяя свою форму и размеры (рис.2). Длинный тонкий стержень под действием небольших напряжений можно легко укоротить, изогнуть, превратить в шарик, как глину или пластилин. Ярко окрашенные области, которые появляются в супериионной фазе, как оказалось, не являются блоками, как предполагалось в [5], поскольку эти области меняют свои границы при вращении поляроидов (рис.3). Следовательно, высокую пластичность нельзя связывать с наличием блочной структуры. По нашему мнению, причину аномально высокой пластичности следует связывать с высокой подвижностью протонов, их миграцией и вследствие этого механической неустойчивостью структуры. Так, данные работы [7] указывают, что динамическое разупорядочение Н-связей приводит к ориентационному разупорядочению SO_4 -тетраэдров в супериионной фазе, которые могут значительно реориентироваться в зависимости от положения водородной связи. Это приводит к тому, что под действием небольших нагрузок структура кристалла легко деформируется.

Подчеркнем, что сверхпластичность в супериионной фазе I имеет иную природу и существенно отличается от пластичности в сегнетоэластической фазе III. В сегнетоэластической фазе III пластическая деформация осуществляется путем двойникования (в пределах $\pm(\beta - 90^\circ)$, где β – угол моноклинности кристаллической решетки) под действием сдвигового напряжения, она почти полностью обратима и анизотропна. В промежуточной фазе II кристаллы хрупкие и напряженные. В супериионной фазе I кристалл проявляет сверхпластичность практически во всех кристаллографических направлениях, деформация происходит при малых нагрузках с малым деформационным упрочнением и необратима.

В заключение авторы выражают благодарность В.В.Долбининой за предоставленные для исследования кристаллы.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 95-02-05741.

1. А.И.Баранов, Л.А.Шувалов, Н.М.Шагина, Письма в ЖЭТФ 36, 381 (1982).

2. Н.М.Плакида, Письма в ЖЭТФ **41**, 95 (1985).
3. Р.А.Диланян, В.Ш.Шехтман, А.И.Баранов и др., ФГТ **26**, 587 (1986).
4. Б.В.Меринов, Л.А.Шувалов, Кристаллография **37**, 410 (1992).
5. А.И.Баранов, А.В.Трегубченко, Известия АН СССР, сер. физ. **53**, 1394 (1989).
6. A.V.Belushkin, C.J.Carlike, and L.A.Shuvalov, Ferroelectrics **767**, 21 (1995).
7. Z.Jirak, Phys. Stat. Sol. a **100**, K117 (1987).
8. N.M.Plakida and V.S.Shakhmatov, Ferroelectrics **167**, 73 (1995).
9. R.E.Lechner, Ferroelectrics **167**, 83 (1995).
10. T.Ozaki, I.Kazuyuki, and E.Nakamura, J. Phys. Soc. Japan **51**, 213 (1982).
11. L.F.Kirpichnikova, A.A.Urusovskaya, V.V.Dolbinina, and V.I.Mozgovoy, Ferroelectrics (1995), to be publish.