

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИЗМЕНЕНИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ CsDSO<sub>4</sub> ВБЛИЗИ СУПЕРИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

*Л.Ф.Кирпичникова, М.Поломска\*, Я.Воляк\*, Б.Хильчер\**

*Институт кристаллографии РАН  
117333 Москва, Россия*

*\*Институт молекулярной физики Польской АН  
Познань, Польша*

Поступила в редакцию 25 апреля 1996 г.

Обнаружено появление новой доменной структуры на фоне старой в кристаллах CsDSO<sub>4</sub> за 3° до суперионного фазового перехода. Установлено, что появление новой доменной структуры сопровождается постепенным повышением проводимости на полтора–два порядка, а затем при температуре суперионного фазового перехода происходит скачкообразное повышение проводимости еще на два порядка.

PACS: 61.50.Ks, 77.80.Dj

Повышенный интерес, проявляемый к кристаллам кислых сульфатов и селенатов [1–7], связан с наличием у них структурного фазового перехода, сопровождающегося динамическим разупорядочением системы водородных связей и повышением проводимости на четыре порядка. Суперионный фазовый переход является одновременно сегнетоэластическим с большой спонтанной деформацией. В суперионной фазе кристаллы проявляют признаки сверхпластичности [8].

Согласно [9, 7] кристаллы CsDSO<sub>4</sub> имеют один суперионный, несобственный, сегнетоэластический фазовый переход первого рода при температуре  $T_c = 412$  К. В высокотемпературной суперионной фазе I симметрия кристаллов  $I4_1/amd$ , параметры ячейки:  $a_1 = b_1 = 5.729(9)$ ,  $c_1 = 14.21(1)$  Å [7]. Ниже  $T_c$  кристаллы находятся в моноклинной фазе II, симметрия которой  $P2_1/c$ , параметры ячейки:  $a_2 = 7.789$ ,  $b_2 = 8.146$ ,  $c_2 = 7.726$  Å,  $\beta = 110.87^\circ$  [10, 11]. В [12], а также в [11, 4] отмечалось, что при фазовом переходе происходит значительное смещение атомов Cs и SO<sub>4</sub>-тетраэдров. В [13] при исследовании температурных зависимостей компонентов тензора теплового расширения (КТР) было установлено, что КТР вдоль [010] не зависит от температуры и не меняется при фазовом переходе, тогда как КТР вдоль [001] обнаруживает аномальное поведение в окрестности фазового перехода.

В [14, 15] сообщалось, что в поверхностных слоях толщиной 10–20 нм наблюдается структурный фазовый переход, на 20° ниже объемного фазового перехода. Большой вклад в исследование кристаллов CsDSO<sub>4</sub> внесли спектроскопические [16] и теоретические [17] работы.

В [9] указывалось, что при комнатной температуре приложение механических напряжений сопровождается двойникованием по плоскостям (001) и (20 $\bar{1}$ ), а в [7] утверждалось, что в кристаллах CsDSO<sub>4</sub> наблюдаются доменные стенки типа {11 $\bar{3}$ }, {22 $\bar{1}$ }, (20 $\bar{1}$ ). В высокотемпературной фазе I кристалл раз-

бывает на ярко окрашенные области, не имеющие каких-либо симметричных закономерностей в углах погасания [18] и четко очерченных границ [8].

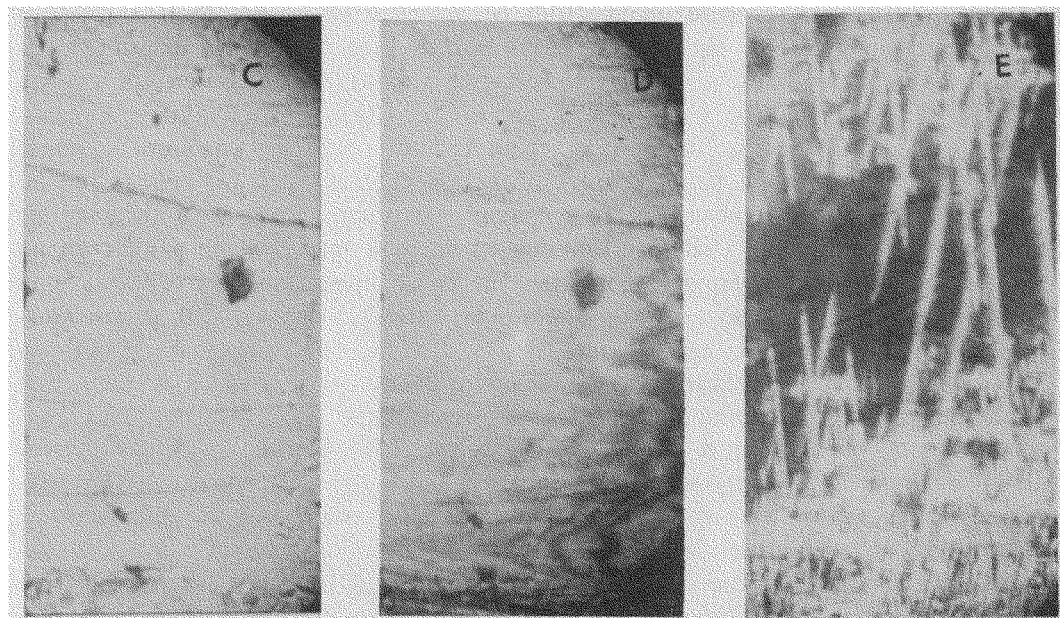
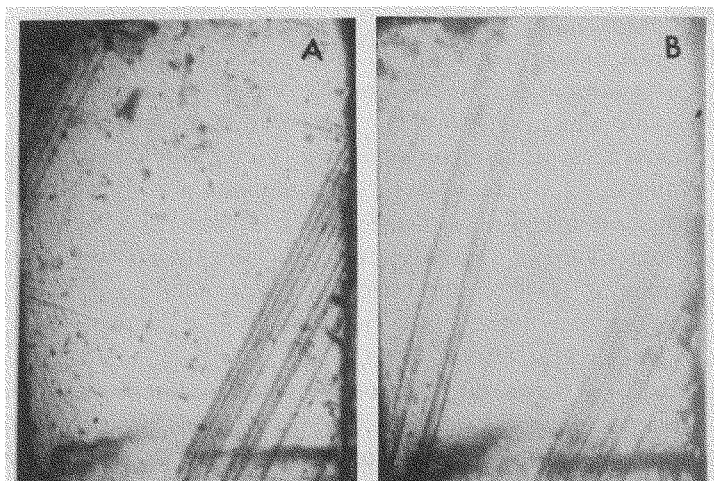


Рис.1. Фотографии кристалла  $\text{SrDSO}_4$ : срез (010) при температурах: *a* – 300 K, *c* – 417 K и срез (100) при температурах: *b* – 300 K, *d* – 417 K, 421 K, *e* – 412 K

Задачей данной работы явилось исследование сегнетоэластической доменной структуры в окрестности суперионного фазового перехода, поскольку анализ многочисленных литературных данных показывает, что фазовый переход происходит в поле огромных механических напряжений, возникающих при перестройке кристаллической структуры, и сопровождается исчезновением большой спонтанной деформации и возникновением высокой проводимости. Первые

полученные результаты привели нас к необходимости уточнить измерения проводимости в окрестности фазового перехода.

Исследования доменной структуры проводились поляризационно-оптическим методом с использованием видеосистемы VTO 232M. Образец помещался в специальный термостол типа THMS 600. Прецизионный контроль, а также программное изменение температуры осуществлялись с помощью TMS 91 (аппаратура фирмы Linkam, Англия). Изменения доменной структуры записывались на видеокассету, контролировались на экране телевизора и фотографировались. Измерения проводимости проводились на частоте 20 Гц–1 МГц с использованием компьютера и импеданс-анализатора HP-4191. Образец подвешивался на золотых нитях, чтобы устранить механические напряжения, что важно при измерении сегнетоэластических кристаллов, чувствительных к механическим нагрузкам. Измерения проводились с шагом 0.05 К, точность стабилизации температуры 0.01 К.

Кристаллы  $\text{CsDSO}_4$  вырастают обычно монокристаллическими, но при комнатной температуре можно создать доменную структуру при воздействии напряжения сжатия вдоль кристаллографических осей, которые соответствуют сдвиговым напряжениям из-за разворотов осей на  $45^\circ$  при фазовом переходе [7]. Так, на срезе (010) при сжатии вдоль [100] образуются доменные стенки ( $\bar{2}03$ ) и (101), а на срезе (100), который является плоскостью спайности, формируются доменные стенки (032) и (01 $\bar{1}$ ) при сжатии вдоль [010]. Доменных стенок (001), (20 $\bar{1}$ ), указанных в работе [9], а также {113}, {22 $\bar{1}$ }, (20 $\bar{1}$ ), указанных в работе [7], мы не наблюдали. При сжатии, наряду с двойникованием, происходит образование напряженных областей, сколов, трещин, небольшие по ширине домены легко исчезают при снятии нагрузки. Так что в отличие от пластичных кристаллов  $\text{CsHSO}_4$  [19], при комнатной температуре в кристаллах  $\text{CsDSO}_4$  наблюдаются упругие домены. На рис.1 приведены фотографии при разных температурах двух срезов кристалла  $\text{CsDSO}_4$ : среза (010) с доменными стенками ( $\bar{2}03$ ) – a, c и скола (100) – b, d, e, без доменной структуры. При повышении температуры внешний вид образцов не меняется и лишь при приближении к суперионному фазовому переходу при 417 К наблюдается движение фазового фронта и появление на срезе (010) новых доменных стенок ( $\bar{1}01$ ), отличающихся от доменных стенок ( $\bar{2}03$ ) на  $15^\circ$ . На образце (100) видны следы движения фазового фронта, но никаких изменений не наблюдается. При 421 К наблюдается движение фазового фронта, характерного для суперионного фазового перехода первого рода, на срезе (010) пропадают оба типа доменных стенок, а на сколе (100) после прохождения фазового фронта никаких изменений не наблюдается. При понижении температуры суперионный фазовый переход наблюдается при 414 К, его очень легко фиксировать по движению фазового фронта. На сколе (100) наблюдается "прорастание" угольной структуры (рис.1e), при 411 К наблюдается движение второго фазового фронта, угольники становятся мелкими, яркая окраска образца пропадает, становится серой и мутной. При повторном повышении температуры снова наблюдается движение двух фронтов при 417 К и 421 К, но в суперионной фазе на сколе (100) появляются характерные ярко окрашенные области. Наши измерения проводились в достаточно хороших термодинамических условиях: образец не был покрыт металлическими электродами, не был механически зажат, тем-

пература менялась плавно, по специально заданной программе, измерения проводились при нескольких разных скоростях изменения температуры. Наши измерения показали, что температура суперионного фазового перехода при повышении температуры равна 421 К, а при снижении она равна 414 К, за 3° до температуры суперионного фазового перехода как при повышении, так и при понижении температуры наблюдаются изменения доменной структуры, то есть процесс перехода оказался более сложным, чем это описано в литературе.

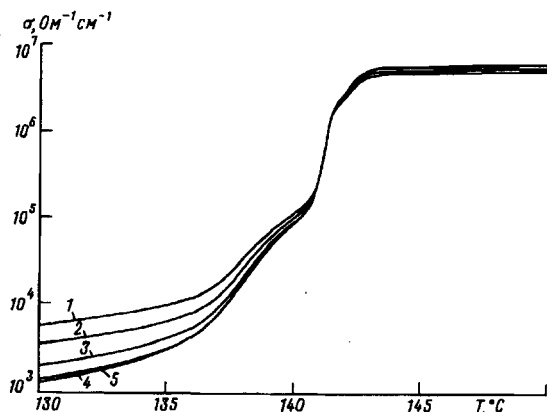


Рис.2. Температурные зависимости проводимости, измеренные на срезе (001) кристалла CsDSO<sub>4</sub> при понижении температуры из суперионной фазы на частотах: 1 - 20 Гц, 2 - 1 кГц, 3 - 10 кГц, 4 - 100 кГц, 5 - 1 МГц

Измерения проводимости (рис.2) показали, что возрастание проводимости происходит в два этапа: при суперионном фазовом переходе проводимость меняется скачком на два порядка, а за 3° до перехода наблюдается плавное изменение проводимости еще на полтора-два порядка (в зависимости от частоты). На рис.2 приведены температурные зависимости проводимости на срезе (001), аналогичные зависимости (и с соответствующим температурным гистерезисом) наблюдаются на других срезах, но проводимость на срезе (001) на два порядка выше в суперионной фазе, чем на других срезах. Следует отметить, что частотная дисперсия проводимости постепенно уменьшается при приближении к фазовому переходу, то есть классическая диэлектрическая релаксация постепенно снижается вплоть до скачкообразного включения механизма проводимости. Обнаруженные нами аномалии в окрестности фазового перехода не связаны с поверхностными переходами, описанными в [14,15], поскольку приповерхностные переходы наблюдаются за 20° до объемного фазового перехода.

Наши измерения находятся в хорошем соответствии с данными работы [13], где было установлено, что коэффициент теплового расширения вдоль [001] линейно уменьшается при повышении температуры и за 3° до суперионного перехода становится равным нулю, а затем скачком меняется от 0 до 10<sup>-4</sup> К<sup>-1</sup>.

Описанное нами аномальное поведение доменной структуры и проводимости очень важно для понимания механизма перехода в фазу с высокой проводимостью и пластичностью. Для понимания природы предпереходных процессов необходимы прецизионные рентгеноструктурные исследования. Авторы благодарны В.В.Долбининой за предоставленные для исследования кристаллы.

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**, 38 (1982).
2. A.I.Baranov, R.M.Fedosuk, N.M.Schagina, and L.A.Shuvalov, *Ferroelectric Letter* **2**, 25 (1984).
3. B.Hilczeg, C.Pavlaczyk, and E.Salman, *Ferroelectrics* **81**, 193 (1988).
4. Б.В.Меринов, Л.А.Шувалов, Кристаллография **57**, 410 (1992).
5. A.V.Belushkin, C.J.Carlike, and L.A.Shuvalov, *Ferroelectrics* **167**, 21 (1995).
6. A.V.Belushkin, W.I.David, and R.M.Ibberson, *Acta Cryst.* **B47**, 161 (1991).
7. Б.В.Меринов, А.И.Баранов, Л.А.Шувалов, Б.А.Максимов, Кристаллография **32**, 86 (1987).
8. Л.Ф.Кирпичникова, А.А.Урусовская, В.И.Мозговой, Письма в ЖЭТФ **62**, 616 (1995).
9. А.И.Баранов, Л.А.Шувалов, Н.М.Шагина, Кристаллография **29**, 1203 (1984).
10. Р.А.Диланян, В.Ш.Шехтман, А.И.Баранов, Л.А.Шувалов, ФТТ **28**, 587 (1986).
11. Б.В.Меринов, А.И.Баранов, Б.А.Максимов, Л.А.Шувалов, Кристаллография **31**, 450 (1986).
12. А.М.Балагуров, А.И.Бескровный, И.Д.Датт и др., Препринт ОИЯИ Р 14-84-684 Дубна (1984).
13. Р.А.Диланян, В.Ш.Шехтман, ФТТ **29**, 3577 (1987).
14. А.И.Баранов, В.В.Синицын, Е.Г.Понятовский, Л.А.Шувалов, Письма в ЖЭТФ **44**, 186 (1986).
15. А.А.Ломов, Н.В.Шитов, В.А.Бушуев, А.И.Баранов, Письма в ЖЭТФ **55**, 297 (1992).
16. Ph.Colomban, M.Pham-Thi, and A.Novak, *Solid State Ionics* **2**, 125 (1987).
17. Н.М.Плакида, В.С.Шахматов, Известия АН СССР, сер. физ. **51**, 2107 (1987).
18. А.И.Баранов, А.В.Трегубченко, Известия АН СССР, сер. физ. **53**, 1394 (1989).
19. L.F.Kirpichnikova, A.A.Urusovskaya, B.V.Dolbinina, V.I.Mozgovoy, *Ferroelectr.* **172**, 133 (1995).