

объем, чем эквивалентное количество молекул K^+Cl^- , и должно было бы проявляться в виде «междоузельного» дефекта.

Аддитивное окрашивание $NaCl$ приводит к образованию коллоидных частиц, окруженных метастабильной фазой аналогично [8]. В этом случае ДРРЛ обнаруживает наличие дефектов вакансионного типа, как и должно быть в данном случае, поскольку в отличие от KCl в $NaCl$ выделение ОЦК натрия меньше, чем объем эквивалентного по количеству молекул кристаллита Na^+Cl^- . Величина искажений вблизи дефектов в $NaCl$ такая же, как и в KCl , а именно $\alpha \approx 2$.

Продолжительный отжиг (600 °C, 4 ч) АОК $NaCl$ приводит к постепенному растворению вначале метастабильной фазы, а затем и коллоида за счет стока F-центров на свободные поверхности [8]. При этом в результате закалки до комнатной температуры в кристалле остаются лишь вакансии (по-видимому, в основном $v_a^+v_c^-$). И действительно, ДРРЛ для таких образцов обнаруживает искажение «междоузельной» ветви, согласуясь с расчетными данными для вакансий.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ehrhart P. Elektronen Bestrahl. Ber. Kerntorschungsanlage. Jülich, 1971, N 810' p. 1—48.
- [2] Чуистов К. В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. Киев: Наукова думка, 1975. 228 с.
- [3] Ямалеев К. М. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей стареющими сплавами. М.: Наука, 1973. 96 с.
- [4] Вараксин А. Н., Колмогоров Ю. Н. Деп. ВИНТИ, 1985, № 1878-85. 34 с.
- [5] Шлюгер А. Л. Автореф. докт. дисс. М., 1987. 40 с.
- [6] Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
- [7] Chassagne G., Durand D., Serughetti J., Hobbs L. W. Phys. St. Sol., 1977, vol. A40, N 2, p. 629—640.
- [8] Гектин А. В., Птицын Г. В., Розенберг Г. Х. ФТТ, 1985, т. 27, № 5, с. 1391—1394.

НПО «Монокристаллреактив»
Харьков

Поступило в Редакцию
23 мая 1988 г.

УДК 537.311

Физика твердого тела, том 30, в. 10, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 10, 1988

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ КРИСТАЛЛОВ $LiIO_3$

Н. А. Захаров, А. В. Егоров, Н. С. Козлова, О. Г. Портнов

Настоящая работа посвящена рассмотрению температурных зависимостей пьезомодулей и диэлектрических проницаемостей в известном пьезоэлектрике $LiIO_3$.

Для исследований использованы ориентированные монокристаллы оптического качества, полученные методом испарения растворителя при контролируемом отборе конденсата. Кристаллы относились к α -фазе $LiIO_3$ гексагональной модификации; параметры элементарной ячейки: $a=5.48 \text{ \AA}$, $b=5.17 \text{ \AA}$; пр. гр. $R6_3$. Диэлектрические проницаемости измеряли мостовым методом, измерительное напряжение 2 В, $f=1000 \text{ Гц}$. В качестве электродов использовали графитовую пасту. Измерение компонент матрицы пьезомодулей (см. таблицу) проводили в одном температурном цикле с измерением диэлектрической проницаемости с использованием квазистатического метода [1] ($f=100 \text{ Гц}$) в динамическом режиме изменения температуры (50—75 град/ч) при непрерывной записи сигналов, пропорциональных измеряемым величинам. Точности измерения

температуры, определения значений пьезомодулей и диэлектрических проницаемостей равны соответственно ± 1 град, 5 %, 8 %. Коэффициенты электромеханической связи (КЭМС) в соответствии с [2] вычисляли как $K^2 = (\epsilon^T - \epsilon^S) / \epsilon^T$ (ϵ^T , ϵ^S — диэлектрические проницаемости механически свободного и механически зажатого кристалла) при использовании для определения ϵ^S рычажного механизма нагружения кристалла.

Для гексагонального α -LiIO₃, где компоненты матриц d_{lm} и ϵ_{ij} подчиняются соотношениям $d_{14} = -d_{25}$, $d_{15} = d_{24}$, $d_{31} = d_{32}$, $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$, измеренные при 20 °С значения пьезомодулей по порядку величины соответствуют результатам, полученным с использованием статического метода [3]. Различие между статическими [3] и квазистатическими значениями d_{33} , d_{31} можно объяснить устранением в использованной нами методике влияния сильного пирозффекта вдоль оси X₃ путем периодического закорачивания образца. Сообщавшиеся в [3] значения $K_{33} = 0.95$ и $K_{15} = 0.8$, рассчитанные по измеренным упругим постоянным и диэлектрическим проницаемостям кристалла, являются, по-видимому, завышенными. Для исследованных кристаллов $K_{33} = 0.37$, $K_{31} = 0.35$, что находится в лучшем соответствии с уточненными данными: $K_{33} = 0.52$, $K_{12} = 0.47$ [4]. Проведенные для серии кристаллов измерения свидетельствуют о зависимости величины КЭМС от условий их получения. В то же время в нашем случае значения K_{33} не превосходили 0.45.

Компоненты матриц d_{lm} и ϵ_{ij}^S монокристаллов α -LiIO₃ при 20° С

d_{lm} , 20 ⁻⁸ ед. СГСЭ			ϵ_{ij}^S	
d_{15}	d_{31}	d_{33}	$\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$	ϵ_{33}
111	7.1	97	300	1000

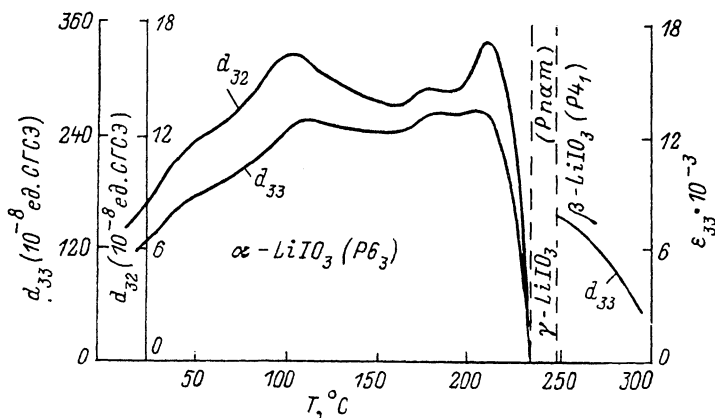


Рис. 1. Температурные зависимости пьезомодуля d_{33} и диэлектрической проницаемости ϵ_{33} (20—300 °С) и пьезомодуля d_{32} (20—232 °С) кристалла LiIO₃.

В кристаллах LiIO₃ методами рентгенографии и ДТА измерений выявлены три полиморфные модификации: α , γ и β [4]. В соответствии с [5, 6] ромбическая γ -фаза устойчива в области температур 250—285 °С и образуется при нагреве гексагонального α -LiIO₃ до 247—249 °С (обратимый переход $\alpha \rightleftharpoons \gamma$). Выше 285 °С происходит необратимый переход γ -фазы в тетрагональную β -фазу [7]. Пьезоэлектрические свойства были изучены только для α -фазы: пьезомодули при комнатной температуре [3, 8, 9], температурная зависимость КЭМС (20—200 °С) [10]. Актуальной для перспективного к использованию в пьезотехнике кристалла LiIO₃ является информация о температурной зависимости пьезомодулей и характере ее поведения в области полиморфных переходов.

Температурные зависимости d_{33} и d_{32} (рис. 1) имеют положительный температурный коэффициент в районе 20—110 °С. Полиморфный переход $\alpha \rightarrow \gamma$ при нагревании характеризуется уменьшением до нуля вели-

чин d_{33} , d_{32} и сопровождается резким ростом зависимости $\ln \epsilon_{33}(T)$ (рис. 2). Пьезоэлектрическое тестирование подтверждает данные [4] об обратимости $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ перехода. Необратимый переход $\gamma \rightarrow \beta$, сопровождающийся скачком на зависимости $\ln \epsilon_{33}(T)$, для исследованных образцов наблюдали в интервале 238—250 °С. В соответствии с полученными результатами требует корректировки определенная рентгеновскими методами пр. гр. $Pna2$ [12, 13] γ -фазы. Отсутствие пьезоэффекта в γ -фазе свидетельствует в пользу пр. гр. $Pnam$ (D_{2d}^{16}) того же Лауэ-класса. Аналогично с наличием пьезоэффекта в β -фазе согласуется пр. гр. $P4_1$ (C_4^2) одного Лауэ-класса с сообщавшейся в [4] пр. гр. $P4_2/n$.

Ввиду недостатка информации наиболее затруднительно толкование аномалий в области α -фазы. В качестве рабочей гипотезы с аномалией в районе 50 °С можно связать в соответствии с [4] зарождение метастабильной γ -фазы. По данным [11], аномалия при 110 °С объясняется выделением в области включений маточного раствора кри-

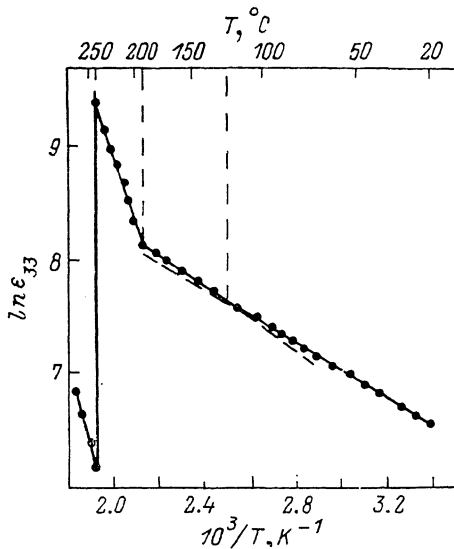


Рис. 2. Зависимость $\ln \epsilon_{33}$ от температуры.

сталла α - LiIO_3 , представляющего собой твердый раствор $\text{Li}_x\text{H}_{1-x}\text{IO}_3$ при получении кристалла из кислого (рН=2) раствора, и плавлением HIO_3 ($T_{\text{пл}} = 110$ °С). Тогда с учетом экспоненциальной температурной зависимости ϵ_{33} , характерной для процесса старения, по кривой $\ln \epsilon_{33}(T)$ можно выделить по меньшей мере два процесса, подчиняющихся этой закономерности и развивающихся в областях температур 20—110 и 110—190 °С. Если перегиб на зависимости $\ln \epsilon_{33}(T)$ при 110 °С можно связать с изменением агрегатного состояния HIO_3 , то перегиб при 190 °С связан с интенсивным ростом содержания γ -фазы в объеме кристалла. Влияние условий получения, совершенства и термической предыстории образца на температуры фазовых переходов и аномалии в области α -фазы будут сообщены позднее.

Л и т е р а т у р а

- [1] Смажеская Е. Г., Фельдман Н. Б. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Сов. радио, 1971, с. 141.
- [2] Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968, с. 383.
- [3] Haussühl S. Phys. St. Sol., 1968, Bd 29, N 1, K159—K162.
- [4] Иодат лития (выращивание кристаллов, их свойства и применение) / Под ред. С. В. Богданова. Новосибирск: Наука, 1980. 144 с.
- [5] Arend H., Remoissenet M., Staehlin W. Mat. Res. Bull., 1972, vol. 7, N 9, p. 869—872.
- [6] Marennikov S. I., Orlov V. A., Fomin Yu. N., Kidyarov B. I. Sol. St. Commun., 1976, vol. 20, N 4, p. 443—446.
- [7] Matsumura S. Mat. Res. Bull., 1971, vol. 6, N 5, p. 469—478.
- [8] Haussühl S. Acoustica, 1970, Bd 23, N 3, S. 165—169.
- [9] Warner A. W., Pinnow D. A., Bergman J. G., Cranc G. R. J. Acoust. Soc. Amer., 1970, vol. 47, N 3, p. 791—794.
- [10] Авдиенко К. И., Богданов С. В., Кидяров Б. И. и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, № 4, с. 700—706.
- [11] Блистанов А. А., Гераськин В. В., Гармаш О. В. и др. Кристаллография, 1986, т. 31, № 4, с. 782—786.
- [12] Crettez J. M., Coquet E., Pannetier J. et al. J. Sol. St. Chem., 1985, vol. 56, p. 113—147.
- [13] Liming R., Svensson C., Albertson J. J. Chem. Phys., 1982, vol. 77, N 8, p. 4222—4226.