

УДК 548.0

ОСОБЕННОСТИ НЕОБРАТИМОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ α -LiIO₃

Д.М. АЙВАЗОВ, Р.Н. БАЛАСАНЯН, А.С. ТАРУМЯН

Инженерный центр НАН Армении

(Поступила в редакцию 9 апреля 1999 г.)

В работе показано существенное изменение величины температуры необратимого фазового перехода ($T_{\alpha \rightarrow \beta}$) кристаллов йодата лития (α -LiIO₃) в зависимости от материала электродов и метода измерения. Сделано предположение о влиянии на измеряемую величину $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ электрического поля электрохимического происхождения, приложенного вдоль оптической оси кристаллов. Для характеристики кристаллов α -LiIO₃ определена величина $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ в отсутствие внешних полей, которая для исследованных образцов равна 254,8°C. На основе кристаллов α -LiIO₃ реализована и изучена электрохимическая ячейка типа $M_1|\alpha\text{-LiIO}_3|M_2$.

Диэлектрическая проницаемость кристаллов йодата лития гексагональной модификации (α -LiIO₃) вдоль кристаллографической оси C_6 существенно зависит от частоты и температуры [1-4]. При низких частотах (до 10^3 Гц) температурная зависимость диэлектрической проницаемости имеет характерный вид, что позволяет определить температуру необратимого эндотермического фазового перехода кристаллов α -LiIO₃ в тетрагональную β -LiIO₃ фазу. По результатам работы [2] указанный фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ наблюдается при температуре 256°C. Согласно дифференциальному термическому анализу (ДТА), у образцов кристалла α -LiIO₃, выращенных в кислом растворе из реактива "Ч", фазовый переход происходит при температуре 240°C, а для более чистых образцов – при 250°C [5]. По данным измерений дифракции рентгеновского излучения [6] температура необратимого фазового перехода $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ составляет 255 ± 1 °C. Приведенный разброс значений величины $T_{\alpha \rightarrow \beta}$, характеризующей свойства кристаллов, вызвал естественный интерес к выяснению причин, приводящих к столь существенному изменению температуры фазового перехода.

Учитывая то обстоятельство, что свойства кристаллов α -LiIO₃ в основном определяются параметрами растворов, из которых выращиваются кристаллы [7], нами проведено исследование образцов кристаллов α -LiIO₃, выращенных из растворов с различной кислот-

ностью ($pH = 1,80 \pm 0,08$) и с различным изменением кислотности к концу процесса выращивания ($\Delta pH = 0,03 \pm 0,66$). Из этих кристаллов были изготовлены элементы в виде прямоугольных пластин с размерами $10 \times 10 \times 2$ мм³ таким образом, чтобы большие поверхности образцов были перпендикулярны кристаллографической оси C_6 . Величина диэлектрической постоянной кристаллов определялась при помощи широко распространенного метода измерения емкости конденсаторов [1], изготовленных при помощи исследуемых кристаллов и токопроводящих покрытий, нанесенных на поверхности пластин.

В результате экспериментальных измерений температуры фазового перехода кристаллических образцов нами не были обнаружены какие-либо закономерности зависимости $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ от рассматриваемых параметров роста кристаллов. Наблюдается значительный разброс величины $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ в зависимости от состояния и чистоты поверхности кристаллов. Существенное изменение $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ наблюдается при разных типах проводящих покрытий. В качестве электродов использовались покрытия из графита, алюминия, меди, хрома, никеля, индия. Измерялась $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ образцов также без нанесения металлических электродов. С этой целью использовался метод генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения, сущность которого основана на отсутствии ГВГ в centrosymmetric средах, каковой является β -фаза кристаллов йодата лития. Экспериментально записывалась зависимость излучения интенсивности второй гармоники в кристаллах α -LiIO₃ от температуры, и по исчезновению ГВГ определялась величина $T_{\alpha \rightarrow \beta}$.

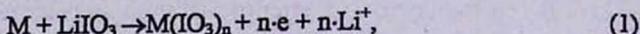
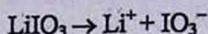
Результаты измерений, приведенные в таблице 1, показывают, что действительно существует зависимость $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ от материалов электродов, нанесенных на поверхности исследуемых образцов. Примечателен тот факт, что результат измерения $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ методом ГВГ лазерного излучения находится в полном соответствии с результатом измерения $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ методом ДТА [4], где измерения проводятся также без специального нанесения электродов. Вернее всего предположить, что как при ГВГ, так и при ДТА в качестве электродов служит воздух.

Таблица 1.

Электрод	Al	Cu	Ni	Cr	In	C	Воздух
$T_{\alpha \rightarrow \beta}, ^\circ\text{C}$	234.0	266.0	235.8	240.0	230.0	270.2	247.0

Для объяснения полученных результатов возникла необходимость в изучении свойств пограничных слоев между электродами и поверхностями кристаллов. Измерялась контактная разность потенциалов исследуемых элементов из кристаллов α -LiIO₃ при различных материалах электродов. Допуская, что исследуемые образцы представляют собой электрохимические ячейки типа $M_1 | \alpha\text{-LiIO}_3 | M_2$, получен

большой диапазон относительных значений величин электрохимической разности потенциалов в пределах $0 + 2,8$ В в зависимости от сочетания материалов M_1 и M_2 . Предполагая электрохимическую природу возникновения приэлектродных слоев, упрощенный механизм их образования можно представить следующим образом:



где M – материал электрода, n – валентность, e – заряд электрона.

В соответствии с (1) при взаимодействии металла с поверхностью кристалла возникает новое соединение типа $M(IO_3)_n$ с высвобождением электронов и ионов Li^+ , которые и являются носителями заряда, обеспечивающего электрический ток через кристалл [8,9], а электроны замыкают внешнюю цепь.

Несомненно большой интерес представляет результат по измерению разности потенциалов на электрохимических ячейках типа $M_1|\alpha-LiIO_3|M_1$. При обычных электролитах разность потенциалов у электрохимических ячеек с одинаковыми электродами должна быть равной нулю. Однако у элемента $M_1|\alpha-LiIO_3|M_1$ разность потенциалов отлична от нуля и его величина зависит от материала электрода. Результаты таких измерений приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Электрод	Al	Cu	Ni	Cr	In	C
$\Delta\phi$ (мВ)	110 ± 5	-45 ± 3	99 ± 6	80 ± 3.5	150 ± 10	-63 ± 4

Наблюдаемый разброс значений разности потенциалов объясняется не ошибкой измерения, а состоянием поверхности кристаллов и в некоторой степени невоспроизводимостью технологии нанесения электродов. Знак разности потенциалов выбран с учетом результатов работы [10], где на основе пьезоэлектрических измерений поверхность (0001) условно принята положительной.

Описанное явление, по всей вероятности, можно объяснить влиянием электрического поля между тонкими приэлектродными слоями на температуру фазового перехода в кристаллах $\alpha-LiIO_3$. Можно предположить, что при приближении по температуре к точке перехода, в кристаллических образцах $\alpha-LiIO_3$ с нанесенными электродами наблюдается электростимулированный фазовый переход со значительным изменением величины температуры фазового перехода. При этом знак изменения $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ зависит от знака электрохимической разности потенциалов на электродах пластин из $\alpha-LiIO_3$.

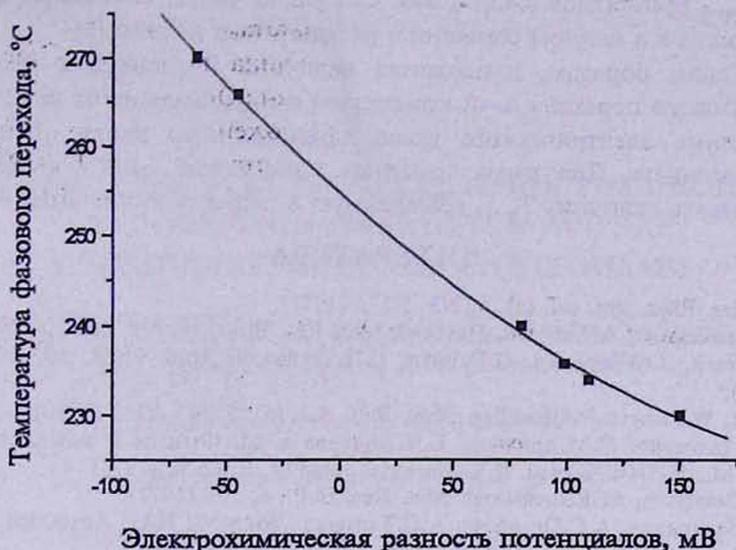


Рис.1. Зависимость температуры фазового перехода от электрохимической разности потенциалов.

Известно, что процессы переключения в значительной степени зависят от состояния поверхностей исследуемых образцов, их электропроводности [11], от геометрии сегнетоэлектрических доменов кристаллов [12] и от типа электродов. Однако, влияние материала электродов в одном и том же агрегатном состоянии на процесс фазового превращения является в своем роде уникальным явлением. В феноменологической теории фазового перехода показано, что при фазовых переходах первого рода сегнетоэлектрическую фазу можно индуцировать внешним полем при температурах выше температуры Кюри. Действительно, в работах [13,14] приведены результаты экспериментального наблюдения только повышения температуры фазового перехода при приложении внешнего электрического поля. Особенностью фазового превращения в кристаллах α - LiIO_3 является факт наблюдения электростимулированного фазового перехода и при более низкой температуре.

Действительно, в соответствии с моделью двойного электрического слоя Штерна [15] принимая толщину плотного слоя $10^{-6}+10^{-7}$ см, а величину электрохимической разности потенциалов $\sim 10^1$ В, нетрудно убедиться в наличии сильных электрических полей, напряженность которых, ослабляясь в диффузном слое, все еще оказывается достаточной для воздействия на процесс перестройки ионной структуры кристаллов при относительно более низкой температуре и, наоборот: в зависимости от направления возникшего приэлектродного поля, противостоять воздействию тепловых колебаний ионов, и тем самым сохранить структуру кристаллов при более высокой температуре. Истинное зна-

чение $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$, как следует из рис.1, составляет $254,8^\circ\text{C}$, что находится в полном согласии с результатами работы [6].

Таким образом, измеряемая величина температуры необратимого фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ зависит от величины и направления электрического поля, приложенного вдоль оптической оси кристаллов. Для характеристики кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ необходимо использовать величину $T_{\alpha \rightarrow \beta}$, измеренную в отсутствие внешних полей.

ЛИТЕРАТУРА

1. E.Sailer. Phys. stat. sol. (a), 4, N3, K173 (1971).
2. M.Remoisenet, J.Garandet, H.Arend. Mat. Res. Bull., 10, N2, 181 (1975).
3. F.R.Nach, J.G.Bergman, G.D.Boyd, E.H.Turner. J. Appl. Phys., 40, N13, 5201 (1969).
4. G.Arlt, W.Pishevt, P.Quadflieg. Phys. Stat. Sol. (a), 3, N2, k243 (1970).
5. К.И.Авдиенко, С.М.Архипов, Б.И.Кидяров и др. Физика и химия твердого тела. М., НИИФХИ им. Л.Я. Карпова, вып. 7, с. 47-50 (1975).
6. J.M.Desvignes, M.Remoisenet. Mat. Res. Bull., 6, 705 (1971).
7. Р.Н.Баласаян, А.С.Оганесян, А.С.Тарумян. Доклады НАН Армении, 98, 291 (1998).
8. S.Haussuhl. Phys. Stat. Sol. 29, N1, K159 (1968).
9. О.Г.Влох, И.А.Величко, Л.А.Лазько. Кристаллография, 20, 430 (1975).
10. S.Matsumura, Y.Uematsu. Mat. Res. Bull., 7, N1, 45 (1972).
11. V.M.Fridkin, A.A.Grekov, N.A.Kozonogov, T.R.Volk. Ferroelectrics, 4, 169 (1972).
12. J.Janta. Ferroelectrics, 2, 299 (1971).
13. A.G.Chynoweth, J. Appl. Phys., 27, 78 (1956).
14. W. Reese. Phys. Rev., 181, 805 (1969).
15. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. Электрохимия. М., Высшая школа, 1987.

ԱՆԴԱՐՁԵԼԻ ՓՈՒԼԱՅԻՆ ԱՆՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ $\alpha\text{-LiIO}_3$ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Դ.Մ.ԱՅՎԱԶՈՎ, Բ.Ն.ԲԱԼԱՍՄԱՆՅԱՆ, Ա.Ս.ԹԱՌՈՒՄՅԱՆ

Ներկայացված է լիթիումի յոդատի ($\alpha\text{-LiIO}_3$) բյուրեղներում անդարձելի փուլային անցման ջերմաստիճանի ($T_{\alpha \rightarrow \beta}$) մեծության էական փոփոխությունը կախված բյուրեղներից մատերում էլեկտրոդների նյութից և չափման մեթոդից: Կատարված է ենթադրություն չափվող $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ մեծության վրա բյուրեղների օպտիկական առանցքով կիրառված էլեկտրաքիմիական ծագում ունեցող էլեկտրական դաշտի ազդեցության մասին: $\alpha\text{-LiIO}_3$ բյուրեղը բնութագրող $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ մեծությունը չափվել է արտաքին դաշտերի բացակայության պայմաններում, որը հետազոտվող բյուրեղների համար կազմել է $254,8^\circ\text{C}$: Իրականացվել և ուսումնասիրվել է $\alpha\text{-LiIO}_3$ բյուրեղի հիման վրա $M_1|\alpha\text{-LiIO}_3|M_1$ տիպի էլեկտրաքիմիական քջիջը:

FEATURES OF IRREVERSIBLE PHASE TRANSITION IN LITHIUM IODATE CRYSTALS

D.MAYVAZOV, R.N.BALASANYAN, A.S.TARUMYAN

The essential difference in magnitude of the irreversible phase transition ($T_{\alpha \rightarrow \beta}$) in lithium iodate crystals ($\alpha\text{-LiIO}_3$) depending on the electrodes material and the methods of measuring is shown. The supposition of influence on measurable magnitude $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ of an electrical field of an electrochemical origin applied along the optical axis of crystals is made. On the base of $\alpha\text{-LiIO}_3$ crystals the electrochemical cell of $M_1|\alpha\text{-LiIO}_3|M_1$ type is realized and investigated.