

## НИЗКОЧАСТОТНОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В КРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВА ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ

© 2023 г. С. А. Гриднев<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

\*E-mail: s\_gridnev@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2023 г.

После доработки 03.02.2023 г.

Принята к публикации 13.02.2023 г.

Методом обращенного крутильного маятника изучены низкочастотное внутреннее трение  $Q^{-1}$  и модуль сдвига  $G$  в ряде кристаллов, относящихся к семейству дигидрофосфата калия:  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ,  $0.95\text{KN}_2\text{PO}_4-0.05\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$ . На температурных зависимостях  $Q^{-1}(T)$  и  $G(T)$  как в сегнетоэлектрической, так и параэлектрической фазах этих кристаллов обнаружен ряд аномалий, природа которых обсуждается.

DOI: 10.31857/S0023476123600520, EDN: DLAINX

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы группы дигидрофосфата калия являются чистыми собственными сегнетоэлектриками-сегнетоэластиками, в точке их фазового перехода (ФП) возникает не только спонтанная поляризация  $P_3$ , но и спонтанная деформация  $x_{6s}$ , которая является равноправным параметром перехода с  $P_3$ . Они изучаются продолжительное время, однако в большинстве случаев исследования проводились или в сегнетоэлектрической фазе, или в окрестности сегнетоэлектрического ФП. В последние годы большое внимание уделялось исследованиям различных физических свойств: электропроводности [1, 2], диэлектрической проницаемости [3, 4], тепловых и рентгеновских параметров [5], суперионной проводимости [2, 6, 7] кристаллов этой группы выше точки Кюри вплоть до температуры разложения. При этом получены довольно противоречивые результаты. Низкочастотные акустические свойства, высоко чувствительные к структурным перестройкам, в [8–10] изучались лишь на некоторых кристаллах этой группы.

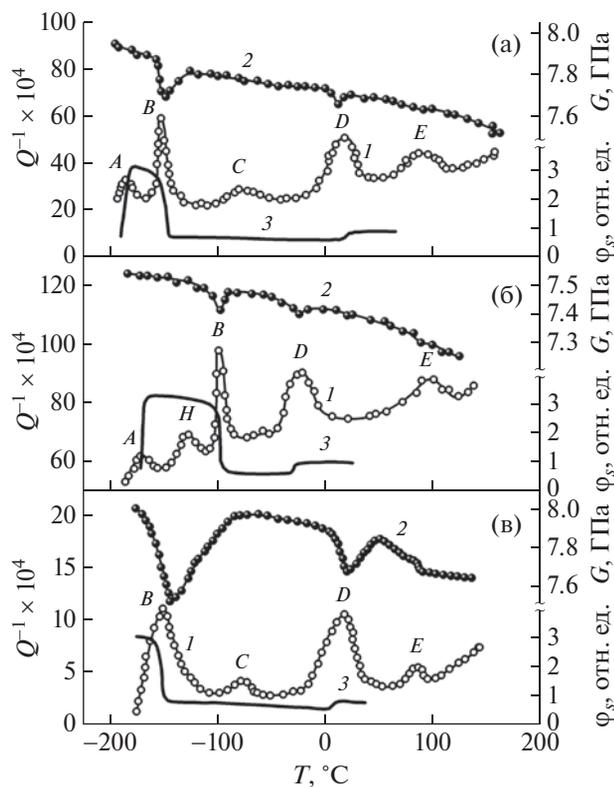
Поэтому в продолжение выполненных ранее исследований в данной работе проведено изучение особенностей низкочастотного внутреннего трения  $Q^{-1}$  и модуля сдвига  $G$  в ряде кристаллов семейства дигидрофосфата калия:  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP),  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (DKDP),  $0.95\text{KN}_2\text{PO}_4-0.05\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (KADP-5),  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  (RDP),  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$  (RDA) и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  (CDA) при различных внешних воздей-

ствиях в широком интервале температур, охватывающем как сегнетоэлектрическую, так и параэлектрическую фазу.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Исследуемые монокристаллы выращены динамическим методом из перенасыщенных водных растворов при регулируемом понижении температуры. Для измерений внутреннего трения методом крутильного маятника использовали образцы в форме прямоугольных брусков размером  $20 \times 2 \times 2$  мм (длинная сторона образцов направлена вдоль кристаллографической оси  $X$ ), вырезанные из однородных участков кристаллических буль с последующей полировкой на влажной ткани. В этом случае при кручении в маятнике образцов  $X$ -ориентации в них возникают механические напряжения, сопряженные со спонтанной деформацией  $x_6$ .

Внутреннее трение  $Q^{-1}$  и модуль сдвига  $G$  измеряли с помощью установки, сконструированной на основе обращенного крутильного маятника и подробно описанной в [11–13]. Измерения проводили на частоте  $\sim 5-20$  Гц при амплитуде деформации  $\sim 5 \times 10^{-5}$ . В качестве меры внутреннего трения выбран логарифмический декремент колебаний, деленный на  $\pi$ . Погрешность измерений  $Q^{-1}$  составляла не более 10%, модуля сдвига  $G$  – не более 5%. Установка позволяла также измерять в крутильном маятнике угол спонтан-



**Рис. 1.** Температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  (1), модуля сдвига  $G$  (2) и угла спонтанного закручивания  $\phi_s$  (3) для кристаллов KDP (а), DKDP (б) и KADP-5 (в).

ного закручивания  $\phi_s$  образца при изменении температуры и автоматически записывать кривые  $\phi_s(T)$  на двухкоординатном самописце.

При измерениях образцы помещали в термостат, где температуру поддерживали и измеряли с погрешностью не более 0.3 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для кристаллов KDP, DKDP и KADP-5 представлены температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  (кривые 1), модуля сдвига  $G$  (кривые 2) и угла спонтанного закручивания  $\phi_s$  (кривые 3), на рис. 2 — те же зависимости для кристаллов RDA, RDP и CDA соответственно.

На обоих рисунках в диапазоне температур от  $-200$  до  $+200^\circ\text{C}$  зависимости  $Q^{-1}(T)$  и  $G(T)$  имеют довольно сложную форму. Спектр механических колебаний кристаллов содержит серию хорошо выраженных пиков  $Q^{-1}$  как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазе. При температурах ФП пикам  $Q^{-1}$  соответствуют изменения (смягчение) модуля сдвига  $G$ . Для простоты обсуждения пики  $Q^{-1}$  последовательно обозначены

буквами  $A, B, C, D, E, F$  и  $H$ . Кратко обсудим природу пиков внутреннего трения на кривых  $Q^{-1}(T)$ .

**Пики А.** На рис. 1, 2 пики  $A$  внутреннего трения соответствуют температурам, при которых при охлаждении ниже точки Кюри после области весьма высоких значений диэлектрической проницаемости наблюдалось ее резкое уменьшение [14–16]. Это явление получило название “замораживания” доменной структуры. При температурах, соответствующих пику  $A$ , также обнаружены рост коэрцитивного поля [15] и максимумы тангенса угла диэлектрических потерь [16, 17]. Высказывались предположения о существовании в этой области температур либо изоструктурного ФП [18], либо ФП, происходящего в доменной стенке [19]. Однако калориметрические исследования вплоть до гелиевых температур [14] не обнаружили объемного структурного ФП при температурах вблизи пика  $A$ .

Большинство авторов связывают эффект замораживания доменной структуры с исчезновением доменного вклада в результате резкого уменьшения подвижности доменных границ. Причина последнего — предмет дискуссий, и в литературе нет единой точки зрения на природу данного явления. Было предложено несколько моделей для объяснения эффекта.

Во всех моделях полагают, что эффект замораживания доменной структуры имеет микроскопическое происхождение и связан с особенностями строения доменных стенок в кристаллах группы KDP. При этом процессы, происходящие в стенке, предполагаются несколько различными. Например, в модели [20] считается, что при температуре замораживания из-за прекращения туннелирования протонов изменяется конфигурация стенки и происходит сужение доменных границ до размера элементарной ячейки. В [16] рассматривается пиннинг доменной стенки краевыми дислокациями, приводящий к резкому уменьшению ее подвижности. В [21] замораживание доменов связывают с прекращением переориентации дипольных кластеров в доменной стенке из-за исчезновения протонного беспорядка, а в [14] — с изменением структуры стенки в результате прекращения перескоков протонов на водородных связях, окончательно упорядочивающихся в одном из минимумов. Отметим, что различные модели, описывающие эффект замораживания, не противоречат, а дополняют друг друга и описывают стороны одного и того же физического явления.

Замораживание доменной структуры находит подтверждение и при измерениях температурных зависимостей внутреннего трения  $Q^{-1}$  (кривые 1 на рис. 1, 2) и угла спонтанного закручивания  $\phi_s$  образцов (кривые 3 на рис. 1). Из обоих рисунков следует, что при температурах, близких к  $-185^\circ\text{C}$  в KDP и  $-160^\circ\text{C}$  в DKDP, наблюдаются явно вы-

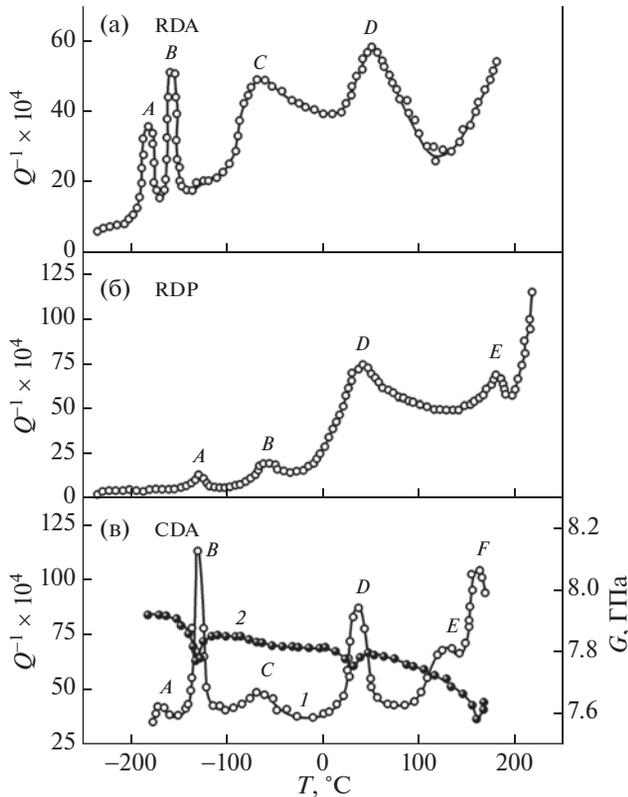


Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  для кристаллов RDA (а) и RDP (б), а также  $Q^{-1}$  (1) и модуля сдвига  $G$  (2) для кристалла CDA (в).

раженные пики  $Q^{-1}$  и скачкообразное уменьшение  $\varphi_s$ . Поскольку крутильный момент в полидоменных образцах сегнетоэлектриков возникает в результате возникновения и перестройки доменной структуры [12, 20], наблюдаемое резкое уменьшение угла закручивания  $\varphi_s$  свидетельствует о существенном замедлении скорости движения доменных границ.

**Пики В.** На рис. 1, 2 пики  $B$  внутреннего трения (кривые 1) наблюдаются для всех изученных кристаллов вблизи температуры сегнетоэлектрического ФП из тетрагональной  $\bar{4}2m$  в орторомбическую  $mm2$  фазу. Они сопровождаются заметным смягчением упругого модуля  $G$  (кривые 2) и быстрым ростом угла спонтанного закручивания  $\varphi_s$  образцов при охлаждении в сегнетофазу (рис. 1, кривые 3). Экспериментально установлено [8, 22–24], что высота пика  $B$  увеличивается пропорционально скорости изменения температуры и обратно пропорционально частоте колебаний образца. При изотермической выдержке образца при любой температуре в области пика  $B$  внутреннее трение уменьшается со временем по экспоненциальному закону. Для объяснения полученных закономерностей  $Q^{-1}$  разработан механизм [23], основанный на флуктуационном ха-

рактере зарождения новой фазы вещества при ФП первого рода. В [23] предполагается, что образование новой фазы происходит в результате разрастания зародышей за критический размер, флуктуационно возникающих в области размытого ФП на подготовленных местах материнской фазы. Величина и энергия критического зародыша изменяются под действием внешнего механического напряжения, что изменяет скорость образования новой фазы и приводит к возникновению неупругой деформации и потерям механической энергии, зависящим от скорости изменения температуры и частоты колебаний образца.

Термодинамический расчет [23] дает следующее выражение для высоты пика внутреннего трения:

$$Q_m^{-1} = 2\pi G \frac{\beta x_s^2 \dot{m}}{kT\omega}, \quad (1)$$

где  $G$  – модуль сдвига,  $\beta$  – эффективный объем критического зародыша,  $\dot{m} = V/\Delta T$  – скорость ФП ( $V$  – скорость изменения температуры,  $\Delta T$  – ширина пика  $Q^{-1}$ ),  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\omega$  – частота колебаний образца.

Согласно (1) высота пика  $Q^{-1}$  пропорциональна скорости ФП (скорости  $V$  изменения температуры) и обратно пропорциональна частоте  $\omega$ , что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемыми зависимостями [22–24]. Спонтанное закручивание образца в области пика  $B$ , обусловленное кинетикой возникающей доменной структуры [25], также подтверждает, что пик  $B$  непосредственно связан с ФП в точке Кюри. Таким образом, пик  $B$  достаточно хорошо объясняется флуктуационным механизмом внутреннего трения [23].

**Пики Н.** На температурных зависимостях  $Q^{-1}(T)$  и  $G(T)$ , полученных для кристалла DKDP (рис. 16), в сегнетоэлектрической фазе между пиком  $A$ , связанным с “замораживанием” доменной структуры, и пиком  $B$ , связанным с сегнетоэлектрическим ФП, наблюдается еще один пик –  $H$ , отсутствующий в номинально чистых кристаллах группы KDP. Подобные пики внутреннего трения наблюдались ниже температуры Кюри в кристаллах KDP со специально введенными дефектами [24, 26]. Наличие пика  $H$  в этих работах объясняется существованием релаксационного процесса, обусловленного взаимодействием  $90^\circ$ -ных доменных границ с точечными дефектами, поскольку пик наблюдается в сегнетоэлектрической фазе, а его температурное положение зависит от частоты, кроме того, его высота существенно уменьшается в условиях приложенного постоянного электрического поля. Энергия активации процесса релаксации имеет величину  $\sim 0.15$  эВ, что достаточно близко к величине энергии активации, полу-

ченной в [24, 26] для релаксационных пиков внутреннего трения, связанных с динамикой  $90^\circ$ -ных доменов. По-видимому, наблюдаемый в DKDP релаксационный пик  $H$  также обусловлен электростатическим взаимодействием доменных границ с точечными дефектами.

**Пики С.** В исследованных кристаллах пики  $C$  наблюдались в KDP (рис. 1а), KADP-5 (рис. 1в), RDA (рис. 2а) и CDA (рис. 2в) при температурах параэлектрического состояния, следовательно, их происхождение не связано с состоянием и динамикой доменной структуры. Их наличие при измерениях  $Q^{-1}$  на инфранизких частотах и отсутствие на частотах килогерцевого диапазона позволяют считать, что они имеют релаксационный характер. Природа механических потерь в области пика  $C$  изучена пока недостаточно. Согласно [27] релаксационный процесс, обуславливающий механические потери в области пика  $C$  на частотах порядка нескольких герц, может быть вызван такими специфическими дефектами, как расщепленные водородные связи в кристаллах. Предполагается [28], что в этом случае под действием внешних механических напряжений в кристалле возникают короткоживущие электрические диполи типа “протон в междоузлии–вакансия”, которые могут упорядочиваться из-за электростатических взаимодействий. Затем в системе начинает устанавливаться равновесие, т.е. происходит механическая релаксация, ответственная за пик  $C$  внутреннего трения.

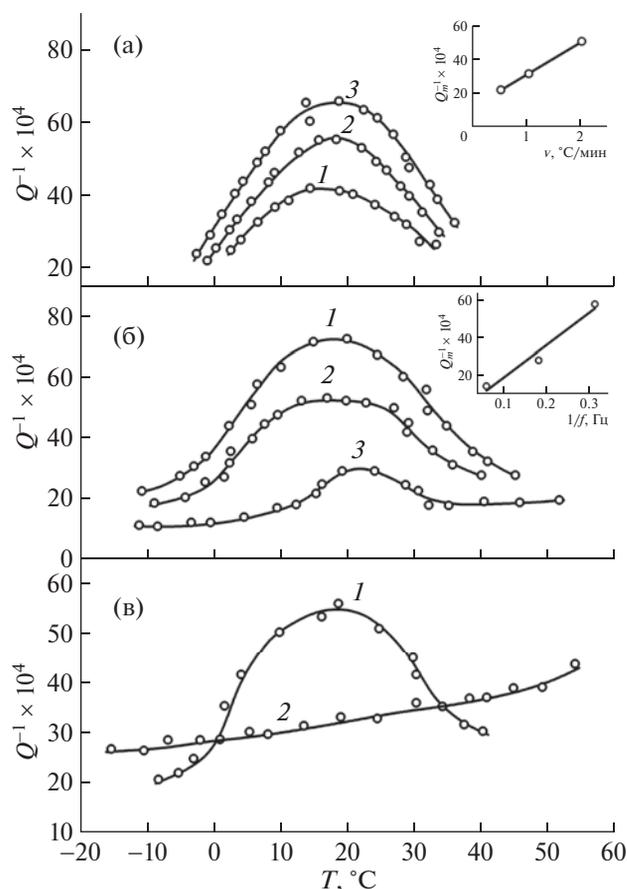
**Пики D.** Эти пики внутреннего трения были выявлены во всех исследованных кристаллах (рис. 1, 2). На рисунках можно видеть, что пику  $D$  внутреннего трения  $Q^{-1}$  соответствует смягчение модуля сдвига  $G$ , характерное для ФП. Эксперименты показали, что высота пика  $D$  зависит линейно от скорости нагрева кристаллов KDP (рис. 3а) и CDA (рис. 4а) и обратно пропорционально – от частоты (рис. 3б).

При измерении температурных зависимостей  $Q^{-1}$  и  $G$  в режиме нагрев–охлаждение наблюдается температурный гистерезис (рис. 4б), составляющий  $\sim 5^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $\sim 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ , что характерно для ФП первого рода.

Изотермическая выдержка образца кристалла CDA при разных температурах в области пика  $D$  приводит к изменению внутреннего трения со временем (рис. 4в). Временные зависимости  $Q^{-1}(t)$  при фиксированных температурах достаточно хорошо описываются выражением

$$Q^{-1} = Q_\infty^{-1} + (Q_0^{-1} - Q_\infty^{-1})\exp(-t/\tau), \quad (2)$$

где  $Q_0^{-1}$  – внутреннее трение в момент времени  $t = 0$ ,  $Q_\infty^{-1}$  – внутреннее трение при  $t \rightarrow \infty$ ,  $\tau$  – время релаксации.



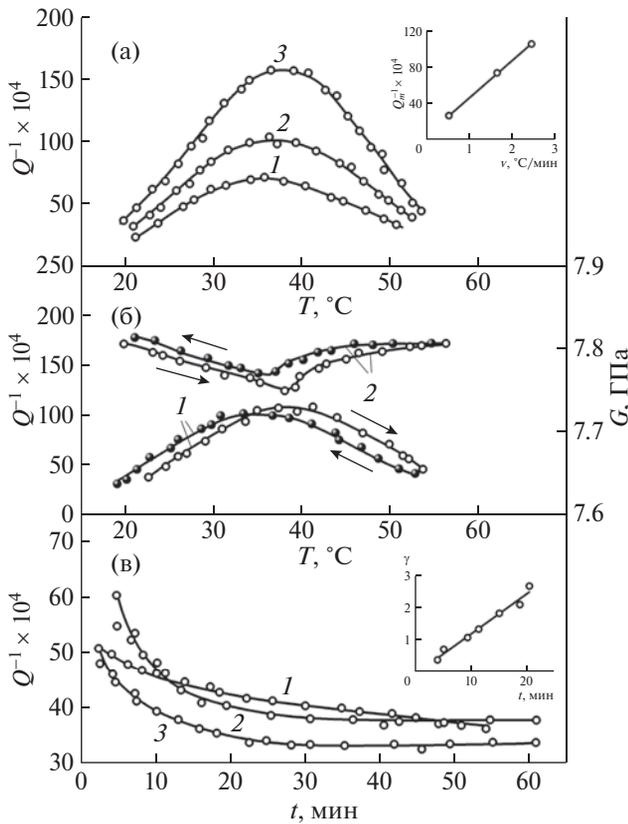
**Рис. 3.** Температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  для кристалла KDP в окрестности пика  $D$  при разной скорости нагрева: 1–0.5, 2–1.0, 3–2 $^\circ\text{C}/\text{мин}$  (а), разной частоте: 1–2.6, 2–5.5, 3–16.6 Гц (б) и разной ориентации образцов: 1 –  $X$ -ориентация, 2 –  $Z$ -ориентация (в).

О возможности такой аппроксимации свидетельствует тот факт, что в полулогарифмических координатах экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии  $\gamma = \ln(Q_0^{-1} - Q_\infty^{-1}) / (Q^{-1} - Q_\infty^{-1}) = f(t)$  (вставка на рис. 4в). Угол наклона полученных прямых к оси дает возможность определить время релаксации  $\tau$ , которое подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (3)$$

где  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры,  $k$  – постоянная Больцмана,  $U$  – энергия активации.

Из наклона прямых, построенных в координатах  $\ln \tau = f(1/T)$ , в соответствии с (3) определены параметры релаксационного процесса  $U = 0.1$  эВ и  $\tau_0 = 1.6$  мин. Большая величина  $\tau_0$  свидетельствует о наличии иерархии состояний и сложной формы потенциального рельефа.



**Рис. 4.** Температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  для кристалла KDP в окрестности пика  $D$  при разной скорости нагрева: 1 – 0,5, 2 – 1,5, 3 – 2,5°С/мин (а);  $Q^{-1}$  (1) и  $G$  (2) при циклическом изменении температуры (б). Временные зависимости  $Q^{-1}$  при разной температуре: 1 – 25, 2 – 35 и 3 – 45°С (в). На вставке – зависимость  $\gamma = \ln(Q_0^{-1} - Q_\infty^{-1}) / (Q^{-1} - Q_\infty^{-1})$  от времени.

Обнаруженные закономерности изменения пика  $D$  от скорости изменения температуры, частоты и времени изотермической выдержки достаточно хорошо объясняются в рамках низкочастотного флуктуационного механизма для ФП первого рода [21] и описываются формулой (1). Однако ФП при температурах пика  $D$  не был обнаружен при рентгеноструктурных измерениях, поэтому маловероятно, что ФП, если он существует, происходит во всем объеме кристалла.

Исследования монокристаллов KDP методом просвечивающей электронной микроскопии [29, 30] показали, что при комнатной температуре в KDP сосуществуют две фазы: тетрагональная (матрица) и ромбическая (включения). Средний линейный размер включений составляет ~5 мкм, а объем включений по отношению к объему кристалла – не более 5%. Поэтому можно предположить, что пики  $D$  связаны со структурным ФП,

происходящим во включениях, при этом макроскопическая симметрия матрицы не меняется.

Наличие включений другой фазы с орторомбической симметрией  $mm2$  подтверждается обнаруженной в проведенных экспериментах ориентационной зависимостью  $Q^{-1}$  и  $G$ . Пик внутреннего трения  $D$  наблюдается только на образцах  $X$ -ориентации и отсутствует на образцах  $Z$ -ориентации (рис. 3в). Именно такое поведение  $Q^{-1}$  и  $G$  должно быть в кристалле со сдвиговой спонтанной деформацией  $x_{6s}$ , так как при кручении образцов  $X$ -ориентации в них возникают компоненты механического напряжения  $\sigma_5$  и  $\sigma_6$ , а образцов  $Z$ -ориентации – компоненты  $\sigma_5$  и  $\sigma_4$ . Видно, что в последнем случае внешнее крутильное напряжение  $\sigma$  не сопряжено с параметром перехода  $x_{6s}$ , поэтому пик  $D$  отсутствует.

Возникновение скалывающей компоненты деформации  $x_{6s}$  при ФП во включениях подтверждается также спонтанным закручиванием образцов при изменении температуры в области пика  $D$  (рис. 1). Оценка возникающей спонтанной деформации  $x_{6s}$  по измеренному углу закручивания по методике [8] дает величину  $x_{6s} \approx 10^{-4}$ . Столь малая величина изменения параметров элементарной ячейки недоступна для измерений рентгеноструктурным методом.

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что пик  $D$  соответствует ФП первого рода во включениях.

**Пики E.** Пики внутреннего трения  $E$  и соответствующие им изменения модуля сдвига  $G$  присутствуют почти во всех исследованных кристаллах (рис. 1, 2). Наибольшее количество исследований проведено на кристалле KDP. Остановимся на результатах, полученных для этого кристалла.

Измерения  $Q^{-1}$  и  $G$  в окрестности 90°С (пик  $E$ ), выполненные на предварительно отожженных при 150°С образцах  $X$ - и  $Z$ -ориентаций монокристаллов KDP на разных частотах, показали, что наблюдаемый при данной температуре пик является релаксационным с энергией активации ~0,8 эВ. В состаренном кристалле на зависимостях  $Q^{-1}(T)$  пик  $E$  не наблюдался. Измерения температурных зависимостей  $Q^{-1}(T)$  при различных амплитудах механической деформации  $x_m$  в интервале от  $5 \times 10^{-5}$  до  $1,5 \times 10^{-4}$  показали, что зависимость высоты максимума  $Q_m^{-1}$  от амплитуды деформации является степенной функцией с показателем ~2. Отметим, что пик  $E$  присутствует на температурных зависимостях внутреннего трения для образцов как  $X$ -, так и  $Z$ -ориентации.

Полученные результаты позволяют предположить, что релаксационный процесс, ответственный за пик  $E$ , связан с трубочной диффузией, т.е. с диффузией точечных дефектов вдоль дислока-

ции под действием внешних механических напряжений. Такой эффект наблюдается в том случае, когда закрепляющие дислокацию точечные дефекты являются подвижными и их диффузия вдоль дислокационной линии происходит легче, чем диффузия в объеме материала. Обнаруженная экспериментально зависимость  $Q_m^{-1}$  от  $x_m$  находится в качественном согласии с моделью, предложенной в [31] и развитой в [32], где получено выражение для внутреннего трения, обусловленного трубочной диффузией:

$$Q^{-1} = \frac{\Lambda L \bar{l}^4 b^4 \lambda \sigma_0^2}{C^2 k T} \int_0^\infty \Psi(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau, \quad (4)$$

где  $\Lambda$  – плотность дислокаций,  $b$  – вектор Бюргера,  $C$  – линейное натяжение дислокации,  $L$  – длина дислокации,  $\lambda$  – упругий модуль,  $\sigma_0$  – механическое напряжение,  $\bar{l}$  – средняя длина дислокационного сегмента,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\omega$  – круговая частота,  $\tau$  – время релаксации,  $\Psi(\tau)$  – нормированная на единицу функция распределения времен релаксации.

Используя полученное в [32] выражение для коэффициента трубочной диффузии

$$D_d = \frac{4\bar{l}^2}{\tau} \quad (5)$$

и подставив в него  $\bar{l} \approx 5 \times 10^{-5}$  см, а также определенное из эксперимента  $\tau \approx 10^{-2}$  с, сделана оценка коэффициента трубочной диффузии  $D_d \approx 4 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Полагая, что в кристалле KDP закрепление дислокации осуществляется протонами, коэффициент объемной диффузии которых при температурах пика  $E$  имеет величину  $D = \sim 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с, т.е. на много порядков меньше, чем оцененная величина  $D_d$ , можно считать, что наблюдаемые в эксперименте пики  $E$  могут быть связаны с трубочной диффузией точечных дефектов вдоль дислокации под действием внешних механических напряжений.

**Пик  $F$ .** Пик  $F$  на рис. 2в локализован в высокотемпературной области, где ранее наблюдались аномалии в поведении многих физических свойств (электропроводности [1, 2], диэлектрической проницаемости [4, 6, 33], спектров излучения [34, 35], линейного расширения [36] и др.). В настоящее время считается, что в данной области температур либо существуют высокотемпературные ФП, обусловленные изменениями в водородных связях [34, 36], либо происходит термическое или химическое разложение кристалла [3, 5, 7]. Отметим, что в кристаллах KDP и DKDP аномалии в температурном поведении модуля сдвига и внутреннего трения сопровождаются необратимыми изменениями, которые проявляются в изменении цвета кристалла (после нагрева выше

температуры перехода они становятся белыми) и появлении микротрещин. В некоторых случаях высокотемпературный нагрев сопровождался механическим разрушением исследуемых кристаллов. Появление необратимых изменений в кристаллах KDP и DKDP может быть обусловлено термическим разложением, связанным с дигидратацией кристалла, как это наблюдалось в KDA [3], RDP [7] и KDP [5, 37].

При измерениях температурных зависимостей внутреннего трения и модуля сдвига в кристалле CDA в окрестности пика  $F$  (рис. 2в) видимые необратимые изменения образцов не возникали, и получались воспроизводимые результаты. Исследования электрической проводимости в кристалле CDA показали: при той же температуре, что и для пика  $F$ , происходит скачкообразное увеличение проводимости на 4 порядка. Полученные результаты исследования электрической проводимости хорошо согласуются с результатами [2, 37]. В [37] данные аномалии в CDP и RDP связывают со структурным (суперпротонным) ФП. Полученные в настоящей работе результаты исследования внутреннего трения и модуля сдвига в кристалле CDA в области высоких температур не противоречат предположению о существовании высокотемпературного ФП, сопровождающегося пиком  $F$  и смягчением упругого модуля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования и в рамках базовой части государственного задания (проект № FZGM-2023-0006).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choi B.-K., Chung S.-C. // *Ferroelectrics*. 1993. V. 155. № 1. P. 153. <https://doi.org/10.1080/00150199408007499>
2. Baranov A.I., Khiznichenko V.P., Shuvalov L.A. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 100. № 1. P. 135. <https://doi.org/10.1080/00150198908007907>
3. Park J.H. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2002. V. 71. № 11. P. 2715. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.71.2715>
4. Blinc R., Burger M., Čížikov S. et al. // *Phys. Status Solidi*. B. 1975. V. 67. № 2. P. 689. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220670231>
5. Piñeres I., Ortiz E., De la Hoz C. et al. // *Ionics*. 2017. V. 23. P. 1187. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1932-6>
6. Baranov A.I., Khiznichenko V.P., Sandler V.A., Shuvalov L.A. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 81. № 1. P. 183. <https://doi.org/10.1080/00150198808008840>
7. Ortiz E., Romero J., Martínez E. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2022. V. 147. № 5. P. 3519. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10821-3>
8. Гриднев С.А. “Механизмы внутреннего трения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках” Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ЛПИ, 1984.

9. *Гриднев С.А., Кравченко С.А.* // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 11. С. 2074.
10. *Gridnev S.A., Kravchenko S.A.* // Phys. Status Solidi. A. 2000. V. 181. № 1. P. R4.  
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200009\)181:1%3CR4::AID-PSSA9994%3E3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200009)181:1%3CR4::AID-PSSA9994%3E3.0.CO;2-R)
11. *Гриднев С.А., Кудряш В.И., Шувалов Л.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 8. С. 1718.
12. *Гриднев С.А., Иванов О.Н., Косилов А.Т.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 528.
13. *Gridnev S.A.* // Ferroelectrics. 2007. V. 360. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1080/00150190701515840>
14. *Schmidt V.H., Bohannan G., Arbogast D., Tuthill G.* // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. № 2. P. 283.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00294-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00294-2)
15. *Mueller V., Beige H., Shchur Y.* // Ferroelectrics. 2003. V. 290. № 1. P. 151.  
<https://doi.org/10.1080/00150190390222394>
16. *Bornarel J., Torche B.* // Ferroelectrics. 1987. V. 76. № 1. P. 201.  
<https://doi.org/10.1080/00150198708009039>
17. *Камышева Л.Н., Золототрубов Ю.С., Гриднев С.А. и др.* // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Каунас: КПИ, 1974. С. 273.
18. *Pavlov S.V.* // Ferroelectrics. 1993. V. 145. № 1. P. 33.  
<https://doi.org/10.1080/00150199308222433>
19. *Федосов В.Н., Лазарев А.П.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1143.
20. *Сидоркин А.С.* Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
21. *Nakamura E.* // Ferroelectrics. 1992. V. 135. № 1. P. 237.  
<https://doi.org/10.1080/00150199208230027>
22. *Postnikov V.S., Gridnev S.A., Darinskii B.M., Sharshakov I.M.* // Nuovo Cimento B. 1976. V. 33. P. 324.  
<https://doi.org/10.1007/BF02722500>
23. *Gridnev S.A., Darinskii B.M.* // Phys. Status Solidi. A. 1978. V. 47. № 2. P. 379.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210470207>
24. *Gridnev S.A.* // Ferroelectrics. 1990. V. 112. № 1. P. 107.  
<https://doi.org/10.1080/00150199008012788>
25. *Gridnev S.A., Kosilov A.T.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. № 13. P. 1538.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/13/314>
26. *Гриднев С.А., Камышева Л.Н., Романова Н.Ф.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 6. С. 1234.
27. *Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Медведев И.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 3. С. 403.
28. *Gridnev S.A., Kravchenko S.A.* // Ferroelectrics. 1996. V. 186. № 1. P. 313.  
<https://doi.org/10.1080/00150199608218091>
29. *Суворова Е.И., Клечковская В.В.* // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 3. С. 729.
30. *Suvorova E.I., Klechkovskaya V.V.* // Ferroelectrics. 1993. V. 144. № 1. P. 245.  
<https://doi.org/10.1080/00150199308008650>
31. *Yatafuji K., Bauer C.L.* // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 10. P. 3288.  
<https://doi.org/10.1063/1.1702969>
32. *Белявский В.И., Даринский Б.М.* // Изв. вузов. Физика. 1972. Т. 15. № 9. С. 102.
33. *Diosa J.E., Vargas R.A., Albinsson I., Mellander B.E.* // Phys. Status Solidi. B. 2004. V. 241. № 6. P. 1369.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.200302000>
34. *Grünberg J., Levin S., Pelah J., Gerlich D.* // Phys. Status Solidi. B. 1972. V. 49. № 2. P. 857.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220490248>
35. *She C.Y., Pan C.L.* // Solid State Commun. 1975. V. 17. № 4. P. 529.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90494-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90494-9)
36. *Димаров Е.Н., Рез И.С., Горбоконь Н.В., Пасечник Л.А.* // Укр. физ. журн. 1981. Т. 26. № 2. С. 288.
37. *Li Z., Tang T.* // Thermochim. Acta. 2010. V. 501. № 1–2. P. 59.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.01.010>