

Оптические исследования влияния постепенного замещения $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Cs}$ на сегнетоэластический фазовый переход в кристалле CsLiSO_4

© С.В. Мельникова, В.А. Гранкина

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

E-mail: msv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2003 г.)

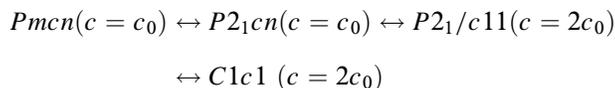
Выращены твердые растворы $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ (где x меняется от 0.39 до 1.0). Проведены поляризационно-оптические исследования и измерения двупреломления в интервале температур 100–530 К. Построена полная фазовая ($T-x$)-диаграмма $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$. Показано, что замещение цезия аммонием в кристалле CsLiSO_4 постепенно смещает температуру фазового перехода вверх так, что в некоторых составах сегнетоэластическая фаза может существовать при комнатной температуре. Найдена тройная точка пересечения границ фаз $Pm\bar{c}n$, $P2_1cn$ и $P112_1/n$. Установлено необычно сильное влияние малых дозавок аммония на преломляющие свойства и характер сегнетоэластического фазового перехода в кристалле CsLiSO_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Минпромнауки (грант № НШ-930.2003.2).

Кристаллы семейства ALiSO_4 ($A=\text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$), содержащие тетраэдрические группы LiO_4 и SO_4 , объединенные в каркасную структуру типа тридимита (катионы A находятся в обширных полостях), широко используются в качестве модельных объектов для исследований фазовых переходов (ФП) благодаря многообразию фаз и последовательностей смены симметрии при ФП. При этом изменения в структуре в основном связаны с процессами поэтапного ориентационного упорядочения структурных групп [1].

В кристалле с крупным катионом Cs^+ - CsLiSO_4 (CLS) — исходная структура $Pm\bar{c}n$ ($c = c_0$) является наиболее стабильной в названном ряду кристаллов и сохраняется вплоть до $T_{01} \approx 202$ К, где претерпевает только один сегнетоэластический ФП в моноклинную фазу $P112_1/n$ ($c = c_0$) [2]. При 293 К параметры элементарной ячейки этого кристалла имеют следующие значения: $a = 5.456 \text{ \AA}$, $b = 9.456 \text{ \AA}$, $c = 8.820 \text{ \AA}$ [2].

Кристалл с малым катионом A^+ — аммонийный сульфат лития NH_4LiSO_4 (NLS) — в β -модификации [3] теряет устойчивость исходной фазы при более высоких температурах и в процессе охлаждения испытывает последовательность ФП с изменением исходной симметрии



при $T_1 = 460$, $T_2 = 284$ и $T_3 = 27$ К соответственно [4–6]. Фаза при комнатной температуре ($a = 5.28 \text{ \AA}$, $b = 9.14 \text{ \AA}$, $c = 8.786 \text{ \AA}$) является сегнетоэлектрической с большой величиной спонтанной поляризации [5], а ниже ~ 284 К — сегнетоэластической.

Исследования [7] показали, что в области концентраций $0 \leq x \leq 0.35$ существует непрерывный ряд твердых

растворов этих двух кристаллов ($\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$). Увеличение концентрации x приводит к постепенному понижению температур переходов T_1 и T_2 . При этом характер высокотемпературного перехода не меняется (критический индекс, соответствующий температурной зависимости $n_a - n_b$, остается постоянным — $2\beta = 0.24 \pm 0.01$ — для всех составов), хотя величины аномалий двупреломления и энтальпии уменьшаются с ростом x . Низкотемпературный переход с T_2 с увеличением x приобретает более ярко выраженные черты перехода первого рода: увеличивается скачок двупреломления δn и температурный гистерезис ΔT . В соответствии с фазовой ($T-x$)-диаграммой [7] при малых значениях x область существования сегнетоэлектрической фазы расширяется, а сегнетоэластическая фаза $P2_1/c11$ исчезает при $x > 0.22$. Остается непонятным, как расположены на диаграмме границы между областями с симметриями исходной $Pm\bar{c}n$, сегнетоэлектрической $P2_1cn$ и сегнетоэластической $P112_1/n$ фаз.

Задачей настоящих исследований является продолжение изучения твердых растворов $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ в области концентраций $0.35 \leq x \leq 1.0$.

Для решения поставленной задачи использовались поляризационно-оптические исследования и измерения двупреломления.

1. Экспериментальные методы

Монокристаллы для исследований получены двумя описанными в [7] способами, их состав проверялся методом атомного адсорбционного анализа. Кристаллы с содержанием ионов Cs^+ $x = 0.35$ – 0.6 выращивались из соответствующих смесей растворов NLS и CLS в аммиаке. Соединения с $x = 0.6$ – 1.0 получены медленным испарением смесей водных растворов NLS и CLS при $T \approx 310$ К. Образцы для оптических исследований

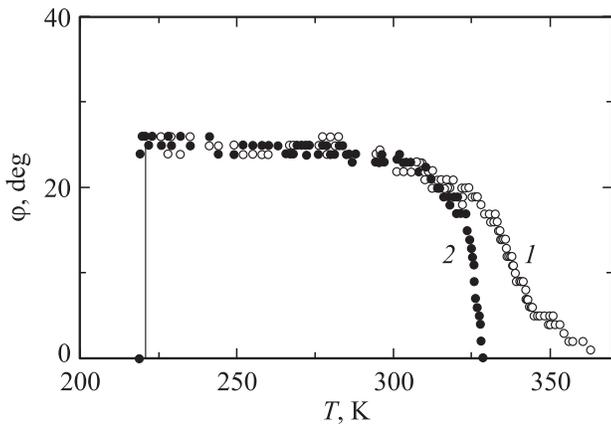


Рис. 1. Влияние отжига на температуру и характер фазового перехода в твердом растворе $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ с $x = 0.5$. 1 — до отжига, 2 — после отжига.

ориентировались на рентгеновской установке УРС-1 и представляли собой пластинки разной ориентации. И наконец, по причинам, описанным в [7], мы придерживались необходимого условия — отжиг образцов в течение 2 h при температуре около 470 K. В качестве иллюстрации необходимости выполнения этих условий на рис. 1 приведены данные измерений угла поворота оптической индикатрисы $\varphi(T)$ вокруг оси [001] для образца с $x = 0.5$ до и после отжига. В неотожженном образце наблюдается увеличение температуры ФП и размытие аномалии из-за наличия в нем неоднородных деформаций, так как, согласно [8], в NLS имеет место значительное влияние гидростатического давления на температуру перехода ($dT_1/dp = 90 \text{ K/GPa}$). Отжиг устраняет напряжения в образце, и в результате зависимость $\varphi(T)$ приобретает более совершенный вид.

На изготовленных пластинках проводились поляризационно-оптические исследования и измерения дупреломления в интервале температур от 77 до $\sim 500 \text{ K}$. Дупреломление измерялось на срезах (001) и (100) методами компенсатора Берека с точностью $\cong 10^{-5}$ и компенсатора Сенармона с чувствительностью не ниже $\cong 10^{-7}$. Первый метод использовался из-за того, что он позволяет исследовать мелкие образцы, а также для определения абсолютного значения измеряемой величины. Угол поворота оптической индикатрисы измерялся с помощью поляризационного микроскопа с точностью $\pm 0.5 \text{ deg}$.

2. Результаты эксперимента

Исследования кристаллических пластинок в поляризованном свете показали, что во всех составах (в соответствующих интервалах температур) наблюдается двойниковая структура, характерная для сегнетоэластической фазы CsLiSO_4 . В пластинках среза (001) ниже T_{01} визуализируется полосчатая структура с компонентами,

различающимися положениями погасания на угол 2φ . Температурные зависимости угла поворота оптической индикатрисы $\varphi(T)$ вокруг оси [001] в отдельном двойнике представлены на рис. 2. Кривая 1 отражает экспериментальные данные для чистого CsLiSO_4 . Из сравнения кривых 1–5 видно, что увеличение содержания аммония в твердом растворе приводит к постепенному смещению ФП в сторону высоких температур. При этом увеличивается и угол вращения оптической индикатрисы, однако ФП остается плавным. В этих составах моноклинная фаза $P112_1/n$ сохраняется вплоть до температуры жидкого азота. В твердом растворе с $x = 0.5$, где количество аммония равно количеству цезия (кривая 6), температура ФП увеличилась настолько, что моноклинная фаза существует уже при комнатной температуре, однако область ее устойчивости значительно сузилась. При охлаждении вблизи $T_{02} \approx 220 \text{ K}$ величина угла поворота индикатрисы резко падает до нуля и кристалл вновь переходит в ромбическую фазу. В составе с $x = 0.39$ (кривая 7) моноклинная фаза $P112_1/n$ существует лишь в узкой области температур $\approx 25 \text{ K}$. Температурные исследования второй оптической гармоники в образцах с $x = 0.5$ и 0.39 показали, что выше $T = T_{02}$ кристалл обладает центром симметрии (вторая оптическая гармоника отсутствует), тогда как ниже этой температуры наблюдается генерация 2ω . Кристалл теряет центр симметрии и переходит в фазу с ромбической полярной группой.

На рис. 3 представлены результаты исследования температурных зависимостей дупреломления $\Delta n_a = (n_b - n_c)$ в твердых растворах $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ с различным содержанием x . Результаты этих опытов также указывают на постепенное смещение температуры ФП в сторону повышения по мере увеличения концентрации аммония в веществе. Кроме того, обнаружено очень сильное влияние замены $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Cs}$ на преломляющие свойства кристалла CLS. Добавка

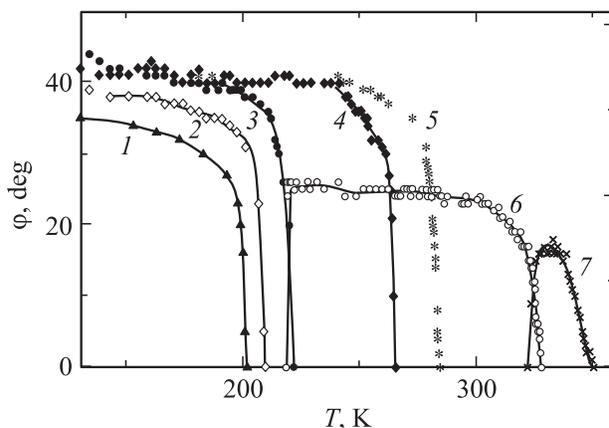


Рис. 2. Температурные зависимости угла поворота оптической индикатрисы вокруг направления [001] для кристаллов с содержанием цезия $x = 1.0$ (1), 0.95 (2), 0.90 (3), 0.80 (4), 0.71 (5), 0.5 (6), 0.39 (7).

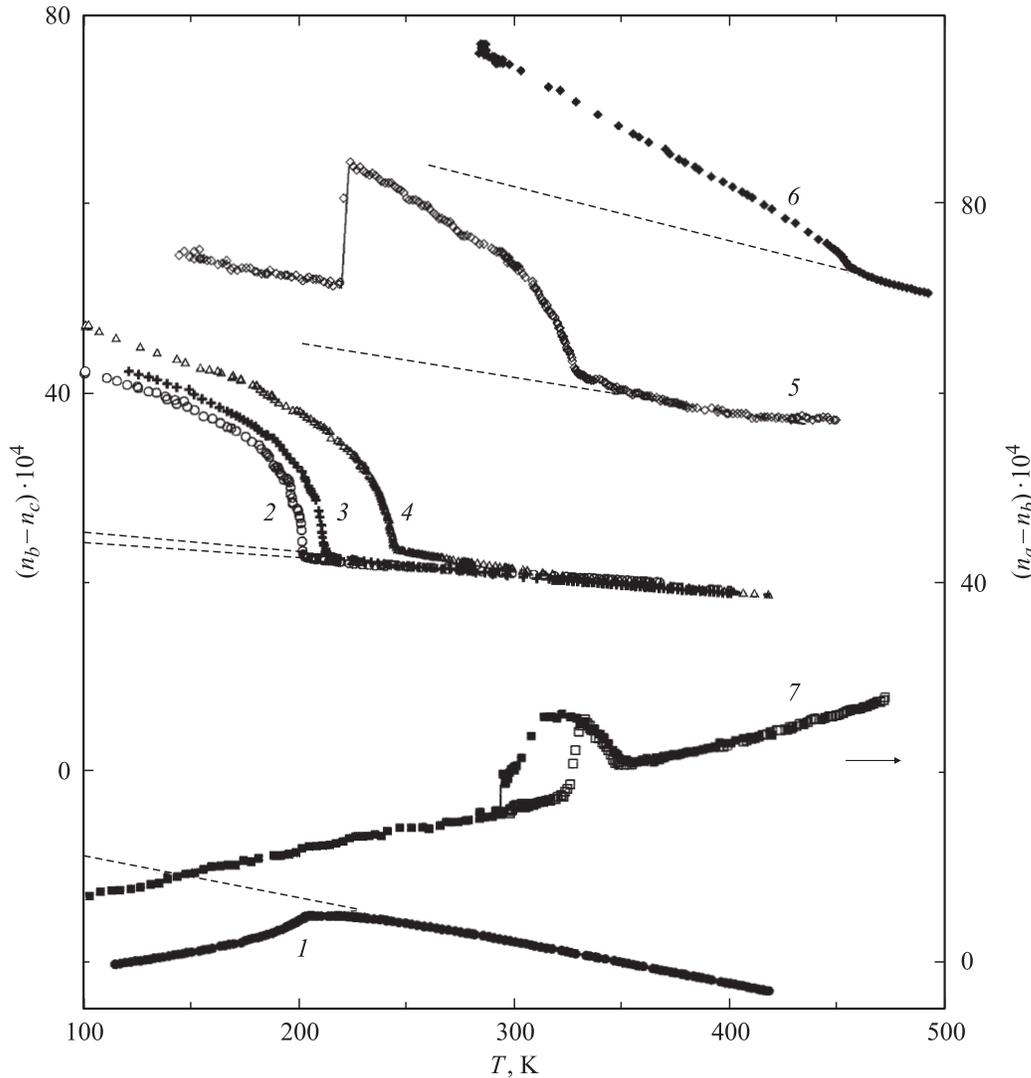


Рис. 3. Зависимость двупреломления $(n_b - n_c)(T)$ в кристаллах с различным содержанием цезия: x : 1 — 1.00, 2 — 0.99, 3 — 0.95, 4 — 0.80, 5 — 0.5, 6 — 0. 7 — зависимость $(n_a - n_b)(T)$ при нагреве и охлаждении для образца с $x = 0.39$.

небольшого количества аммония в CsLiSO_4 кардинально изменяет форму оптической индикатрисы, в результате чего двупреломление Δn_a изменяет знак. Известно, что показатели преломления исходных кристаллов имеют следующие соотношения: в CLS $n_c > n_b$ [9], тогда как в NLS $n_b > n_c$ [10]. Действительно, как видно из рис. 3 (кривая 1), чистый CLS имеет отрицательное двупреломление $\Delta n_a = (n_b - n_c)$, а чистый NLS — положительное (кривая 6). Введение в состав CLS 1 mol.% аммония изменяет знак Δn_a и вид его температурной зависимости (кривая 2). Дальнейшее повышение содержания аммония в кристалле воздействует только на температуру ФП (кривые 3–5). При содержании $x = 0.5$ (кривая 5) в кристалле обнаруживается второй ФП с $T_{02} \approx 220$ К, сопровождающийся скачком двупреломления. Кривая 6 приведена на рисунке для сравнения и отражает температурную зависимость двупреломления Δn_a в чистом NLS при ФП $Pm\bar{c}n \leftrightarrow P2_1cn$.

Исследование состава с $x = 0.39$ выполнено на пластинке среза (001) (кривая 7 на рис. 3). Температурная зависимость $(n_a - n_b)(T)$ подобно $\varphi(T)$ имеет две особые точки, соответствующие двум ФП. Высокотемпературное превращение при T_{01} проявляет черты перехода второго рода. Скачок двупреломления и большой температурный гистерезис ($\Delta T \approx 30$ К) при T_{02} свидетельствуют в пользу того, что этот ФП относится к переходам первого рода.

3. Обсуждение результатов

Полученная нами фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$, построенная на основании данных оптических исследований с использованием результатов [7], представлена на рис. 4. Видно, что существует почти линейная зависимость температуры потери устойчивости исходной фазы от состава твердого раствора.

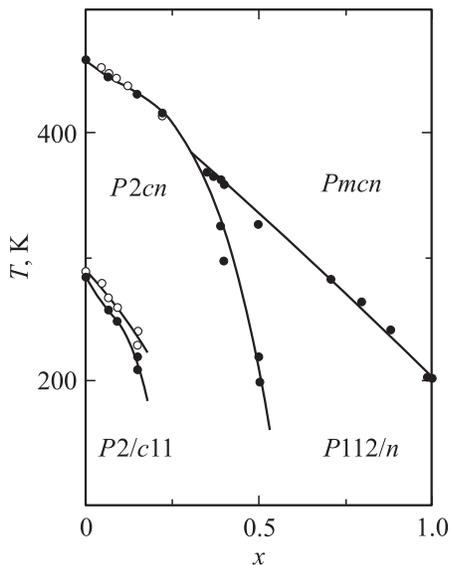


Рис. 4. Фазовая ($T-x$)-диаграмма твердых растворов $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$. Светлые кружки — данные ДСМ-исследований при нагреве [7], темные — результаты оптических исследований при охлаждении.

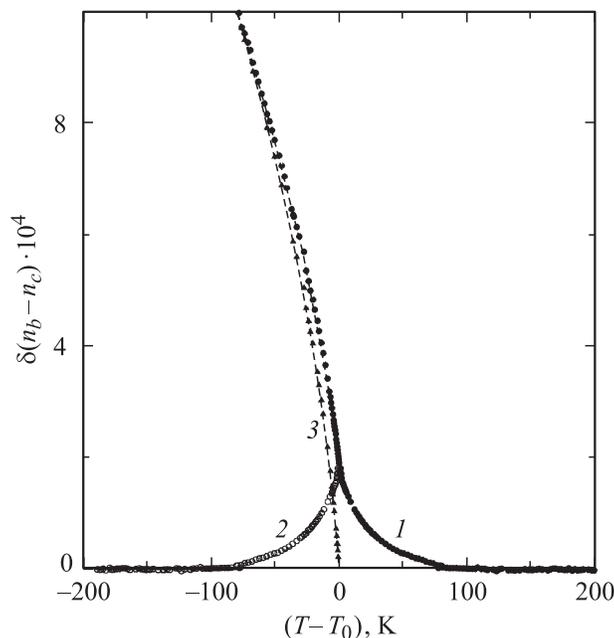


Рис. 5. Аномалия дупреломления в CsLiSO_4 (1) и разложение ее на флуктуационную (2) и обусловленную появлением параметра перехода (3) части.

Крайними точками этой зависимости являются CsLiSO_4 и NH_4LiSO_4 . В составах с концентрацией $x \approx 0.4$ наблюдается тройная точка, где сходятся области существования фаз $Pmcsn$, $P2_1cn$ и $P112_1/n$. Линия раздела фаз $P112_1/n-P2_1cn$ характеризуется чрезвычайно большой величиной dT_{02}/dx по сравнению с другими фазовыми границами.

На рис. 5 представлена anomальная часть дупреломления CsLiSO_4 ниже перехода T_{01} , полученная вычитанием из зависимостей, показанных на рис. 3, экстраполированного из исходной фазы линейного хода дупреломления. В широком интервале температур выше ФП фиксируются сильные предпереходные явления, растянутые на ≈ 100 К, наблюдавшиеся ранее на температурных зависимостях параметров решетки и на кривой теплоемкости [11]. Вблизи T_{01} anomальная часть дупреломления, обусловленная предпереходными явлениями, достигает 20% от всей аномалии. Этот факт не позволяет по зависимости $\Delta n_a(T)$ определить ни температуру перехода, ни характер аномалии, обусловленной появлением параметра перехода ниже T_{01} . Для исключения влияния флуктуаций параметра перехода считаем аналогично [12], что их вклады в дупреломление как выше, так и ниже ФП имеют симметричную зависимость относительно T_{01} . На рис. 5 показан процесс разложения аномалии дупреломления вблизи T_{01} в CsLiSO_4 на флуктуационную часть и часть, обусловленную появлением параметра перехода (δn_a). Последняя составляющая, построенная в логарифмическом масштабе, позволяет определить критический индекс температурного поведения параметра перехода.

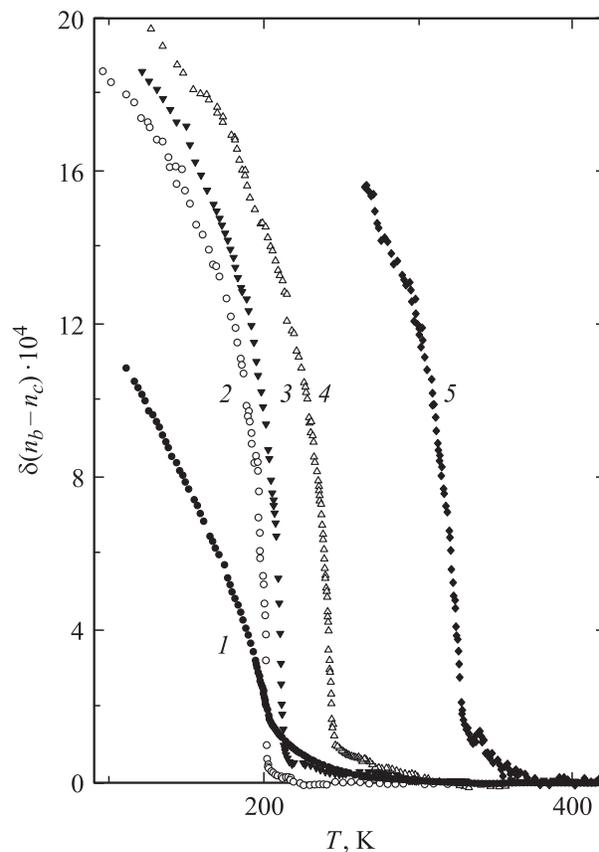


Рис. 6. Температурное поведение anomальной части дупреломления в сегнетоэластической фазе $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ в образцах с содержанием цезия $x = 1.00$ (1), 0.99 (2), 0.95 (3), 0.80 (4), 0.5 (5).

Исходя из того, что аномальная часть двупреломления, измеренного в ромбической установке, пропорциональна квадрату параметра перехода $\delta n_a(T) \sim \eta^2 \sim (T_0 - T)^{2\beta}$, получаем $\beta = 0.38 \pm 0.01$. „Неклассическая“ величина критического индекса, вероятнее всего, связана с близостью ФП к трикритической точке Ландау. В этом случае необходим учет в термодинамическом разложении члена с η^6 вследствие малости коэффициента при η^4 . Действительно, расчет, подобный проведенному в [13], показал, что все экспериментальные точки кривой $\delta n_a(T)$ укладываются на линейную зависимость $\Delta T/\delta n \sim \delta n$. ФП близок к трикритической точке со стороны переходов второго рода, а величина $(T_{сч} - T_0)$, указывающая на степень близости к $T_{сч}$, составляет 1.1 К.

Введение малого количества аммония (1 mol.%) в исходную структуру CsLiSO_4 резко уменьшает предпереходные явления, а также изменяет форму и величину аномалии двупреломления (рис. 6). Дальнейший рост x постепенно увеличивает предпереходный „хвост“ двупреломления, однако форма и величина аномалии в искаженной фазе остаются неизменными. Построенная в логарифмическом масштабе зависимость $\delta n_a(T)$ позволила определить критический индекс β . Для всех составов с $x \neq 1$ величина критического индекса оказалась одинаковой: $\beta = 0.25 \pm 0.01$. Кроме того, в области на 60 К ниже перехода выполняется линейная зависимость $(\delta n_a)^2 \sim \eta^4 \sim T - T_{01}$. Этот факт указывает на то, что ФП в исследованных твердых растворах соответствует критической точке Ландау, а в разложении термодинамического потенциала коэффициент при члене с η^4 тождественно равен нулю.

Таким образом, проведенные исследования показали, что замещение даже малого количества ионов цезия аммонием в значительной степени влияет на оптические характеристики вещества, а также на характер ФП, но не изменяет его сегнетоэластическую природу. Наблюдаемое изменение оптических свойства, скорее всего, связано с особыми свойствами введенного молекулярного иона NH_4^+ . Проведенные нами ранее [14] аналогичные исследования с заменой Cs^+ на атомарный катион Rb^+ не обнаружили радикальных изменений в оптических характеристиках кристалла и характере ФП.

Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). Наука, Новосибирск (1993).
- [2] А.И. Круглик, М.А. Симонов, Е.П. Железин. ДАН СССР **247**, 7, 1384 (1979).
- [3] С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина, И.Н. Флёров. ФТТ **45**, 8, 1497 (2003).
- [4] А.И. Круглик, М.А. Симонов, К.С. Александров. Кристаллография **23**, 494 (1978).
- [5] К. Itoh, Н. Ishikuta, Е. Nakamura. Acta Cryst. B **37**, 664 (1981).
- [6] A. Dollase. Acta Cryst. B **25**, 2298 (1969).
- [7] С.В. Мельникова, В.А. Гранкина, А.В. Карташев. ФТТ **44**, 2, 365 (2002).
- [8] T.I. Chekmasova, I.S. Kabanov, V.I. Yusvak. Phys. Stat. Sol. (a) **44**, K155 (1977).
- [9] А.Т. Анистратов, А.В. Замков, Л.А. Кот, И.Н. Столовицкая, Л.А. Шабанова. ФТТ **24**, 9, 2763 (1982).
- [10] А.Т. Анистратов, С.В. Мельникова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **39**, 4, 808 (1975).
- [11] К.С. Александров, Л.И. Жеребцова, И.М. Искорнев, А.И. Круглик, О.В. Розанов, И.Н. Флёров. ФТТ **22**, 3673 (1980).
- [12] F.J. Schäfer, W. Kleeman. J. Appl. Phys. **57**, 2606 (1985).
- [13] С.В. Мельникова, И.Н. Флёров, А.Т. Анистратов. ФТТ **23**, 12, 3570 (1981).
- [14] S.V. Melnikova, A.D. Vasiliev, V.A. Grankina, V.N. Voronov, K.S. Aleksandrov. Ferroelectrics **170**, 139 (1995).