

УДК 537.226

©1993

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВА $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$

*И.П.Александрова, А.А.Суховский, О.В.Розанов*

Проведены ЯМР, диэлектрические и рентгенодифракционные исследования смешанных кристаллов  $\text{M}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSeO}_4$  с замещением ионов аммония на калий, рубидий, цезий и кристаллов  $\text{NH}_4\text{H}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})\text{O}_4$  с замещением  $[\text{SeO}_4] \rightarrow [\text{SO}_4]$ . В области концентраций  $x$ , где сохраняется структура гидроселената аммония (ГСелА), установлены общие для всех исследованных смешанных кристаллов закономерности изменения температур фазовых переходов в несоразмерную  $T_c$  и сегнетоэлектрическую  $T_c$  фазы. Обе упомянутые температуры переходов понижаются при увеличении концентрации заместителя. Установлены граничные концентрации ионов заместителя, соответствующие области перехода к другой кристаллической структуре. Исследования ЯМР высокого разрешения  $^{77}\text{Se}$  выявили эффекты, не наблюдаемые на чистых кристаллах ГСелА. Обсуждается связь этих эффектов с особенностями потенциального рельефа для протонов Н-связей.

Гидроселенат аммония (ГСелА) имеет весьма сложную последовательность фазовых переходов, которая исследовалась во многих работах. Наиболее полная фазовая диаграмма представлена в [1,2].

Природа фазовых переходов в ГСелА на атомном уровне была исследована с помощью методик ЯМР  $^{77}\text{Se}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$ , рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов [1,3-7]. В соответствии с результатами этих исследований кристаллические модификации ГСелА могут рассматриваться как различные разрешенные симметрией реализации упорядочения групп  $[\text{SeO}_4]$  и протонов, образующих одномерные цепочки водородных связей, параллельные оси спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе  $b$ .

Между моноклинной структурой параэлектрической фазы (пространственная группа  $B2$ ,  $z = 6$ ) и триклинной сегнетоэлектрической фазой (пространственная группа  $P1$ ,  $z = 9$ ) методом ЯМР была обнаружена несоразмерная фаза [5]. Несоразмерный волновой вектор  $q = (1 - \delta)c^*/3$  непрерывно возрастает с понижением температуры и достигает рационального значения  $q = c^*/3$  в точке  $T = T_c$  в сегнетоэлектрической фазе [1,2].

В настоящей статье мы рассмотрим влияние различных заместителей на фазовые переходы между моноклинной, несоразмерной и сегнетоэлектрической фазами ГСелА.

Исследования смешанных систем на основе ГСелА в определенной мере были стимулированы данными по дифракции нейтронов [7], в которых были обнаружены некоторые особенности строения водородных связей в ГСелА.

Следует отметить, что уже первое определение структуры ГСелА в параэлектрической фазе [4] выявило существование двух типов водородных связей в элементарной ячейке:  $\beta$ -связи, где протон, связывающий группы  $\text{SeO}_4$ , находится в общем положении, и  $\alpha$ -связи с осями второго порядка, проходящими через центр расстояния О-О и атомы селена. Методом ЯМР  $^2\text{D}$  и  $^{77}\text{Se}$  [3,8] было установлено, что  $\beta$ -связи в параэлектрической фазе упорядочены по положению протона. Система  $\alpha$ -связей является динамически разупорядоченной, так как при комнатной температуре протон проводит равное время в каждом из двух минимумов потенциального рельефа водородной связи; группы  $\text{SeO}_4$  также имеют два равновероятных положения.

На разностном синтезе ядерной плотности [7] пик, соответствующий атомам Н(2) на  $\beta$ -связи, сферически симметричен и компактен. Его центр существенно сдвинут от центра расстояния О-О к одному из ближайших кислородов.

Пик ядерной плотности для атомов Н(1) в  $\alpha$ -связи размыт и вытянут вдоль направления связи. Максимум ядерной плотности находится на оси второго порядка, проходящей через центр расстояния О-О. Этот максимум может рассматриваться как суперпозиция ядерных плотностей, соответствующих двум положениям протона Н(1) и Н(1'), заселенным с вероятностью 1/2 (двухпозиционная «статическая» модель). Другая возможная интерпретация предполагает, что атом Н(1), локализованный на оси второго порядка, имеет аномально большую амплитуду теплового движения с высоким ангармонизмом (однопозиционная модель). Именно эта версия наиболее совместима с данными ЯМР. Одночастичный потенциал для Н(1) в последней модели при 400 К характеризуется одним широким минимумом, тогда как при 293 К потенциальный рельеф обнаруживает два минимума, разделенных потенциальным барьером высотой  $\approx 0.01$  эВ [7].

Эволюция потенциала  $\alpha$ -Н-связи с температурой и чрезвычайно низкий потенциальный барьер, разделяющий два минимума потенциального рельефа при комнатной температуре, позволяют предполагать заметное влияние ионов-заместителей на процесс упорядочения, связанный с возникновением спонтанной поляризации. Достаточное привлечательной представляется возможность сравнить эффекты от замещения ионов непосредственно в цепочках, связанных водородными связями (замещение групп  $[\text{SeO}_4]$  на  $[\text{SO}_4]$ ) и находящихся вне Н-связи (замещение  $\text{NH}_4^+$  на  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ).

## 1. Эксперимент

Монокристаллы исследуемых систем выращивались при 303 К из водных растворов, содержащих избыток  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Степень замещения в кристаллах контролировалась по данным рентгеноспектрального анализа и измерениям плотности.

Повышение концентрации заместителя выше некоторой критической должно приводить к тому, что смешанный кристалл будет расти уже не в структуре ГСелА, а в некоторой фазе, которая скорее всего должна быть фазой, соответствующей 100%-ой концентрации заместителя. Однако возможна ситуация, когда в промежуточной области концентраций существует новая частично упорядоченная структура. Были выращены

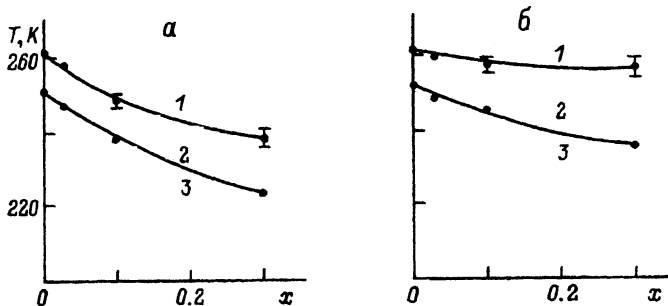
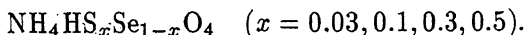
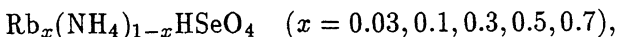


Рис. 1. Зависимость температур фазовых переходов в  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSeO}_4$  (а) и  $\text{NH}_4\text{HS}_x\text{Se}_{1-x}\text{O}_4$  (б) от степени замещения  $x$ .

1 — параэлектрическая фаза, 2 — несоизмеримая, 3 — сегнетоэлектрическая.

и исследованы смешанные кристаллы



Кристаллические структуры смешанных кристаллов идентифицировались по порошковым рентгенограммам и ориентационным зависимостям спектров ЯМР.

Измерения спектров ЯМР на ядрах  $^{77}\text{Se}$  проводились по методике кросс-поляризации в поле 14.09 кЭ с развязкой диполь-дипольного взаимодействия  $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ , что обеспечивало высокое разрешение в спектрах. Высокая информативность метода ЯМР  $^{77}\text{Se}$  в данном исследовании определяется именно этим фактором.

Особое внимание обращалось на стабильность температурных условий и минимизацию градиентов температуры по образцу. Относительная точность установок температуры была не хуже 0.2 К, а изменение температуры по образцу не превышало 0.3 К.

Измерения диэлектрической проницаемости образцов проводились на частоте 1 кГц в измерительном поле 10 В/см.

Наиболее подробно исследована концентрационная диаграмма для замещения  $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Rb}$  и  $[\text{SeO}_4] \rightarrow [\text{SO}_4]$ . В обоих случаях в области  $x < 0.5$  кристалл сохраняет исходную структуру ГСелА. Наблюдается заметное смещение в область низких температур точек обоих фазовых переходов  $T_i$  и  $T_c$ , связанных с процессом упорядочения протонов в системе  $\alpha$ -связей (рис. 1). Смещение  $T_c \approx 0.7 \text{ K}/\%$  (рис. 1) находится в хорошем соответствии с работой [9], где смещение точки сегнетоэлектрического перехода в системе  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSeO}_4$  определялось из данных диэлектрических измерений. Заметим, что ширина области температур, занятая несоизмеримой фазой, мало зависит от  $x$  для обеих смешанных систем.

В кристаллах  $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSeO}_4$  структура исходного кристалла сохраняется в области  $x = 0 \div 0.4$ . Как  $T_i$ , так и  $T_c$  смещается в область низких температур. Эта ситуация сохраняется и для замещения  $\text{NH}_4-\text{Cs}$ , где исследована лишь область  $x < 0.05$ .

При концентрации ионов калия  $x \geq 0.4$  кристаллы  $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSeO}_4$  вырастают в структуре  $\text{KHSeO}_4$ , что проявляется в изменении их габитуры и подтверждается диэлектрическими и рентгеновскими измерениями.

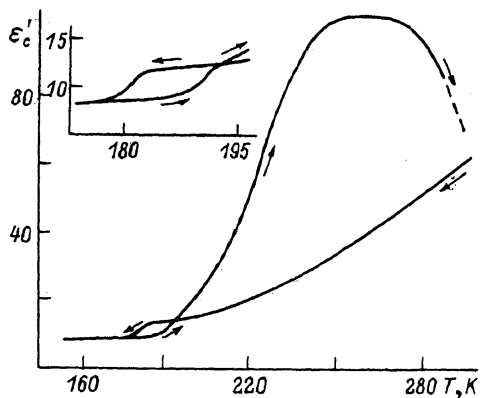


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в  $\text{NH}_4\text{HS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}_4$ .

Переход к новой кристаллической структуре происходит в узком диапазоне концентраций.

Более сложная ситуация наблюдается в кристаллах  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSeO}_4$  при концентрации рубидия  $x = 0.5$  и  $0.7$ .

Смешанная система  $\text{NH}_4\text{HS}_x\text{Se}_{1-x}\text{O}_4$  при  $x = 0.5$  не находится больше в структуре ГСелА. Порошковая рентгенограмма индицируется по основным сильным линиям, как рентгенограмма  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Однако диэлектрические измерения с понижением температуры фиксируют лишь один фазовый переход, а не два перехода, существующих в гидросульфате аммония. При нагреве от  $\approx 100$  К в интервале температур 180–300 К обнаружена временная нестабильность диэлектрической проницаемости, которая резко возрастает при нагреве и вблизи комнатной температуры медленно релаксирует к исходному значению в течение нескольких часов (рис. 2).

Отмеченный рост диэлектрической проницаемости сопровождается ростом проводимости и связан, вероятно, с растрескиванием кристалла при низкотемпературном фазовом переходе. При таком растрескивании возможен выход на поверхность кристалла закапсулированных ранее микровключений маточного раствора, которые могут создать на поверхности проводящую пленку малолетучей смеси кислот  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (точнее, насыщенного раствора твердой фазы в этой смеси), создающую дополнительно значительную проводимость, искажающую результаты измерений диэлектрической проницаемости.

Это предположение подтверждается явной корреляцией величины упомянутого эффекта возрастания  $\epsilon$  с качеством образцов (на образцах высокого качества эффект меньше). В то же время, если при измерениях не достигалась точка низкотемпературного перехода, зависимости проницаемости при понижении и повышении температуры отличаются мало, а избыточный рост проводимости не наблюдается. Отсутствие на температурной зависимости второй аномалии  $\epsilon$  может быть связано со значительным «размытием» в смешанном кристалле пика, соответствующего высокотемпературному переходу в гидросульфате аммония, и сдвигом его в область температур, близких к низкотемпературному переходу. Последнее подтверждается диэлектрическими измерениями, проведенными нами на кристалле  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , допированном  $\sim 10\%$   $[\text{SeO}_4]$ , показавшими значительное уширение и сдвиг упомянутого пика вниз по температуре на  $\sim 10$  К.

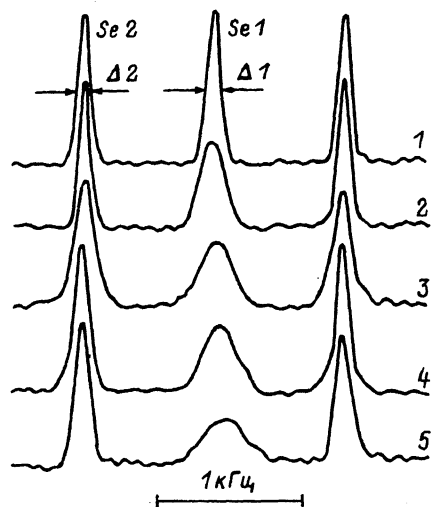


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^{77}\text{Se}$  при комнатной температуре в «чистом»  $\text{AHSe}$  (1),  $\text{K}_{0.1}(\text{NH}_4)_{0.9}\text{HSeO}_4$  (2),  $\text{Rb}_{0.1}(\text{NH}_4)_{0.9}\text{HSeO}_4$  (3),  $\text{Cs}_{0.05}(\text{NH}_4)_{0.95}\text{HSeO}_4$  (4) и  $\text{NH}_4\text{HS}_{0.1}\text{Se}_{0.9}\text{O}_4$  (5).

Таким образом, все вышесказанное делает маловероятным существование особой промежуточной фазы в системе  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4\text{--NH}_4\text{HSO}_4$  в области граничных концентраций (около 50% Se).

Внедрение примесей заметно влияет на спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$ . На рис. 3 показаны спектры ЯМР  $^{77}\text{Se}$  в параэлектрической фазе при комнатной температуре для кристаллов с различными замещениями. Во всех случаях ярко выражен эффект избирательной чувствительности спектра к замещению для ядер селена, находящихся в системе  $\alpha$ -связей (Se1).

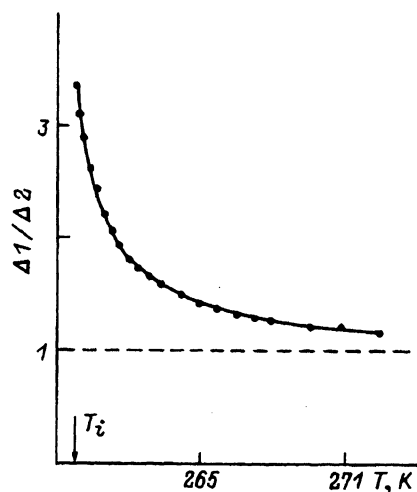


Рис. 4. Зависимость ширины линии для ядра Se1 в параэлектрической фазе вблизи  $T_i$  в  $\text{Rb}_{0.03}(\text{NH}_4)_{0.97}\text{HSeO}_4$ .

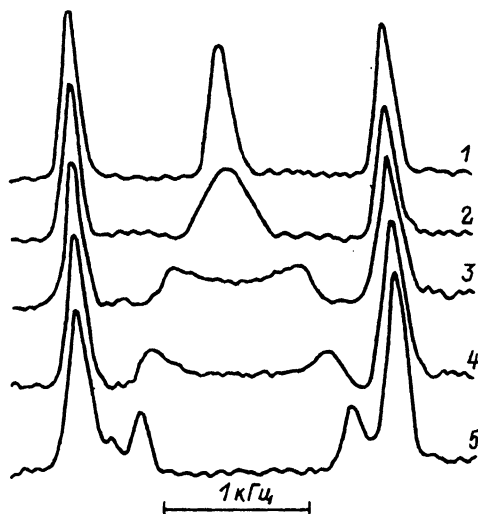


Рис. 5. Температурная зависимость спектров ЯМР  $^{77}\text{Se}$  в  $\text{Rb}_{0.03}(\text{NH}_4)_{0.97}\text{HSeO}_4$ .

1, 2 — параэлектрическая фаза (293, 260 K);  
3, 4 — несоизмерная фаза (257, 255 K);  
5 — сегнетоэлектрическая фаза (247 K).

Уширение линий спектра невелико для узлов  $\text{Se}_2$ , находящихся в системе упорядоченных  $\beta$ -связей, но весьма существенно для ядер  $\text{Se}_1$ , входящих в систему динамически разупорядоченных  $\alpha$ -связей моноклинной структуры. Более того, уширение линий  $\text{Se}_1$  при приближении сверху к точке перехода  $T_i$  обнаруживает аномальную температурную зависимость (рис. 4).

На рис. 5 приведены спектры  $^{77}\text{Se}$  в несоизмерной и сегнетоэлектрической фазах для этого же образца. Общий вид спектра, как видно из этого рисунка, тот же, что для чистого кристалла при соответствующих относительных температурах. Важно, что ширина индивидуальной компоненты в форме линии непрерывного распределения в несоизмерной фазе, как и ширина синглетных линий в сегнетоэлектрической фазе, приблизительно равна ширине линий, наблюдаемых в параэлектрической фазе вдали от  $T_i$ . Таким образом, резкое уширение линий  $\text{Se}_1$  в параэлектрической фазе вблизи  $T_i$  существует только в предпереходной области.

С возрастанием концентрации иона-заместителя уширение линии  $\text{Se}_1$  по отношению к ее ширине в чистом кристалле возрастает. Особенно ярко этот эффект выражен при приближении к  $T_i$  (рис. 4). При концентрациях, близких к критической, появляется относительно небольшое уширение линий также и в позиции  $\text{Se}_2$ .

Уширение линий, вызываемое замещением  $[\text{SeO}_4]$  на  $[\text{SO}_4]$ , более значительно, чем аналогичный эффект, вызванный введением ионов калия, рубидия и цезия. В то же время величина уширения одного порядка для всех исследованных смешанных систем.

## 2. Обсуждение результатов

Эффекты, наблюдаемые в спектрах ЯМР  $^{77}\text{Se}$ , позволяют сделать некоторые заключения о природе возникающих при замещении дефектов и их влиянии на фазовые переходы.

Уширение линий ЯМР с увеличением концентрации примесей вдали от  $T_i$  может быть легко понято с точки зрения статических искажений исходной решетки при введении заместителей. Как было установлено в наших работах [3], химический сдвиг линий ЯМР  $^{77}\text{Se}$  в группах  $\text{SeO}_4$  весьма чувствителен к локализации атомов водорода на водородных связях. Замещение приводит к образованию различных локальных конфигураций потенциалов водородной связи и в свою очередь к некоторому разбросу величин химических сдвигов относительно значения, характерного для «чистого» ГСелА. Селективная чувствительность системы  $\alpha$ -связей к введению заместителя кажется естественной вследствие существенного отличия формы одночастичного потенциала для атомов водорода на  $\alpha$ - и  $\beta$ -связях [7].

В моноклинной фазе диффузной, с низким потенциальным барьером, разделяющим два минимума, потенциал для атомов  $\text{H}(1)$  легко искажается любыми замещениями. Достаточно неожиданным является тот факт, что подстановка ионов серы место селена непосредственно в связанных водородными связями цепочках приводит примерно к тем же эффектам, что и подстановка ионов  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ , которые замещают ионы  $[\text{NH}_4]$  в окружении.

Этот факт, а также один и тот же тип поведения температур переходов  $T_i$  и  $T_c$  при всех замещениях предполагают существование некоторого единого механизма влияния дефектов во всех рассмотренных случаях.

По нашему мнению, этот механизм связан с вкладом локальных конфигураций, для которых замещение приводит к исчезновению оси симметрии второго порядка в центре  $\alpha$ -связи. Неизбежно возникает различие в вероятностях заселенности двух минимумов потенциала  $\alpha$ -связи, что соответствует появлению «вмороженных» локальных электрических дипольных моментов вдоль оси  $b$ . Из структурных соображений ясно, что такие дефекты вряд ли могут стать релаксирующими даже вблизи  $T_i$ , в области флуктуаций параметра порядка. Температуры обоих переходов  $T_i$  и  $T_c$  в таком случае должны сдвигаться в область низких температур [10], что и наблюдается в эксперименте.

Появление вмороженных дефектов, однако, не означает, что вымораживается подвижность протонов в системе  $\alpha$ -связей моноклинной фазы, так как отличной от нуля становится только средняя по времени разность заселенностей минимумов потенциала  $H$ -связи, т.е. прыжковый механизм подвижности протона по-прежнему имеет место. Этот процесс вносит вклад в ядерную релаксацию, и, таким образом, фактор динамического уширения линий спектра при приближении к  $T_i$  не может быть исключен из рассмотрения априори. К сожалению, измерения ядерной спин-решеточной релаксации редкого ядра  $^{77}\text{Se}$  не могут быть проведены на нашей аппаратуре.

Температурные зависимости ядерной релаксации протонов в  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  определяются в первую очередь реориентацией аммонийных групп и не информативны с точки зрения данной задачи. Определенные сведения могут быть получены, если провести изотопическое замещение водорода дейтерием (с учетом особенностей фазовой диаграммы дейтерированного  $\text{ГСелА}$ ) и исследовать ядерную релаксацию дейтерия. Некоторые нерезонансные методы также являются традиционными при изучении вопросов, связанных с динамикой решетки в предпереходной области, и могут быть в дальнейшем использованы.

### Список литературы

- [1] Denoyer F., Rozycki A., More M. // Phase Transitions. 1989. V. 14. P. 79–88.
- [2] Aleksandrova I.P., Colomban Ph., Denoyer F., Le Calve N., Novak A., Pasquier B., Rozycki A. // Phys Stat. Sol.(a). 1989. V. 114. N 2. P. 531–543.
- [3] Aleksandrova I.P. Moskvich Yu.N., Rozanov O.V., Sadreev A.F., Seryukova I.V., Sukhovskiy A.A. // Ferroelectrics. 1986. V. 67. P. 63–84.
- [4] Александров К.С., Круглик А.И., Мисюль С.В., Симонов В.И. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 5. С. 1142–1147.
- [5] Aleksandrova I.P., Rozanov O.V., Sukhovskiy A.A., Moskvich Yu.N. // Phys. Lett. 1985. V. A95. P. 339–342.
- [6] Sukhovskiy A.A., Aleksandrova I.P., Moskvich Yu.N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 111. P. 477–483.
- [7] Makarova I.P., Muradyan L.A., Rider E.E., Sarin V.A., Aleksandrova I.P., Simonov M.A. // Ferroelectrics. 1990. V. 107. P. 1527–1533.
- [8] Moskvich Yu.N., Rozanov O.V., Sukhovskiy A.A., Aleksandrova I.P. // Ferroelectrics. 1985. V. 63. P. 83–89.
- [9] Czaplа Z., Czupinski O., Sobczyk L., Mroz J., Pykacz H. // Acta Physica Polonica. 1984. V. A65. P. 159–163.
- [10] Levaniuk A.P. // Light Scattering Near Phase Transitions / Ed. H.Z.Cummins and A.P.Levaniuk. Amsterdam–New York, 1983. 410 p.

Институт физики им Л.В.Киренского СО РАН  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
13 мая 1993 г.