

09,11

## Исследование сегнетоэластического фазового перехода в пироэлектрике $\text{SrMgF}_4$

© С.В. Мельникова<sup>1</sup>, Л.И. Исаенко<sup>2</sup>, А.А. Голошумова<sup>2</sup>, С.И. Лобанов<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия<sup>2</sup> Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: msv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 13 июня 2013 г.)

В окончательной редакции 12 сентября 2013 г.)

Синтезировано вещество и выращен монокристалл  $\text{SrMgF}_4$  хорошего оптического качества. Проведены поляризационно-оптические наблюдения, измерение двупреломления  $\Delta n_i(t)$  и рентгеноструктурное исследование кристалла  $\text{SrMgF}_4$  в интервале температур 90–1200 К. При  $T_0 = 478 \pm 1$  К обнаружен несобственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода, сопровождающийся аномалиями двупреломления и изменением симметрии:  $P112_1$  ( $Z = 12$ )  $\leftrightarrow$   $Cmc2_1$  ( $Z = 4$ ). В обеих фазах кристалл остаётся пироэлектриком. В области температур  $(T_0 - T) < 15$  К и  $(T - T_0) < 60$  К наблюдаются значительные вклады от флуктуаций параметра порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (НШ-4828.2012.2) и Междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 28.

### 1. Введение

Изоструктурные кристаллы семейства  $\text{BaMF}_4$  ( $M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ ) принадлежат пироэлектрическому классу симметрии  $Cmc2_1$ . Их структура образована слегка искаженными октаэдрами  $\text{MF}_6$ , объединенными в цепочки. Сочетание нелинейно-оптических свойств с широкой областью прозрачности (125 нм–13 мкм) делает эти вещества уникальными для оптических применений в области спектра от УФ до среднего ИК-диапазона [1]. Кроме того, эти вещества интересны исследователям наличием фазовых переходов различной природы [2–3]. Кристаллы  $\text{AMgF}_4$  ( $A = \text{Sr, Eu, Sm}$ ) менее изучены, и, согласно [4], при комнатной температуре принадлежат ромбическому классу симметрии. Тестирование по второй оптической гармонике дало отрицательный результат, поэтому выбрана группа симметрии  $Cmct$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 3.917 \text{ \AA}$ ,  $b = 14.459 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.637 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  [4]. Более поздние рентгеновские исследования кристалла  $\text{SrMgF}_4$  позволили установить его симметрию при комнатной температуре как моноклинную  $P112_1$  с удвоением параметра  $a$  и утроением длины  $c$  относительно размеров элементарной ячейки группы  $Cmct$ :  $a = 7.825 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.493 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.925 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 105.04^\circ$ ,  $Z = 12$  [5].

Возможность существования структурного фазового перехода (ФП) в кристалле  $\text{SrMgF}_4$  обсуждалась в [5–7]. Наличие локальных зеркальных плоскостей на сверхструктуре атомов Sr при комнатной температуре позволило в [5] допустить существование более симметричной высокотемпературной фазы. В [6] предположение о ФП было сделано на основании обнаруженной методом дифференциального термического анализа тепловой

аномалии вблизи  $T \approx 1082$  К, температура плавления кристалла  $T_{\text{melt}} = 1153$  К. Исследуя рентгеновские данные [5], Abrahams показал в [7], что они удовлетворяют структурным критериям существования сегнетоэлектричества в обсуждаемом кристалле. Более того, он предсказал величину спонтанной поляризации при комнатной температуре ( $P_s \approx 11 \cdot 10^{-2} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ , характерную для двумерных сегнетоэлектриков, и фазовый переход в параэлектрическое состояние при  $T_c \approx 450$  К с изменением симметрии:  $P2_1$  ( $Z = 12$ )  $\leftrightarrow$   $P2_1/m$  ( $Z = 12$ ). Таким образом, исходя из достаточно скурых сведений, существующих в литературе, кристалл  $\text{SrMgF}_4$  можно отнести к числу возможных полярных веществ, пригодных для различных применений. Однако конкретных экспериментальных доказательств как наличия сегнетоэлектрических свойств, так и ФП в параэлектрическую фазу в литературе нет.

Задачей настоящего исследования является определение температурной области стабильности структуры кристалла  $\text{SrMgF}_4$ . Для выявления возможных фазовых переходов изучалось поведение кристаллооптических характеристик: двупреломления, вращения оптической индикатрисы, двойникования в широкой температурной области, а также проводились рентгеноструктурные эксперименты при двух температурах. Оптические исследования выполнены с помощью поляризационного микроскопа „Axioskop-40“ и температурных камер „Linkam LTS 350“ и „Linkam TS 1500“ в интервале 90–1200 К. Двупреломление измерено методом компенсатора Берека („Leica“) с точностью  $\pm 0.00001$ . Структурные исследования проведены на автоматическом дифрактометре Bruker APEX DUO (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор) в области

углов  $\theta = 2.41\text{--}28.28^\circ$  при температурах  $T_1 = 300\text{ К}$  и  $T_2 = 623\text{ К}$ .

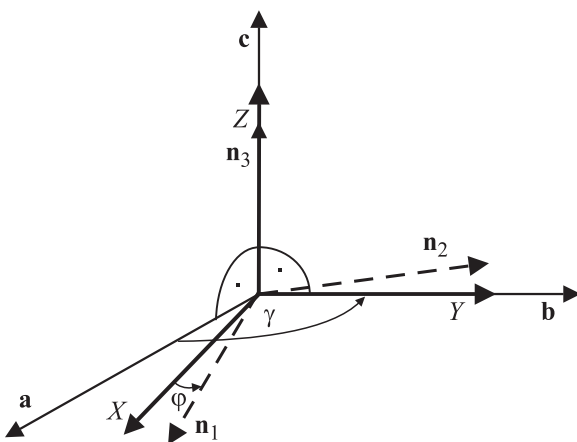
## 2. Выращивание кристаллов

Синтез  $\text{SrMgF}_4$  производился из смеси фторидов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{MgF}_2$  при температуре  $1670\text{ К}$  в присутствии фторагента ( $\text{CF}_4$ ). Для удаления кислородосодержащих примесей исходные компоненты предварительно прокачивались в динамическом вакууме в течение  $24\text{ h}$  при температуре  $770\text{ К}$ . Стеклографитовый тигель с коническим дном заполнялся синтезированным материалом и помещался в кварцевую, герметично запаивающую ампулу, откачанную до давления  $10^{-1}\text{ Па}$ . Рост кристаллов осуществляли методом Бриджмена в двухзонной печи с температурами  $1470\text{ К}$  и  $970\text{ К}$  в разных зонах. Скорость опускания ампулы составляла  $1\text{ mm/day}$ , температурный градиент в области роста составлял  $10\text{--}20\text{ К/см}$ . Охлаждение производилось в режиме отключенной печи. Полученные прозрачные кристаллы объемом около  $1\text{ см}^3$  отжигались в вакууме в течение одного дня.

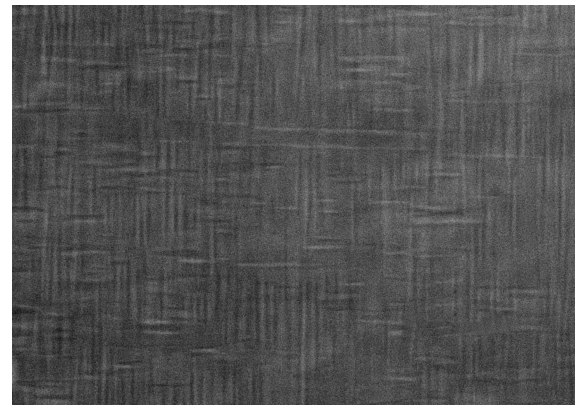
## 3. Экспериментальные результаты

Для кристаллооптических исследований использовались ориентированные пластинки срезов  $(001)$ ,  $(010)$  и ортогональное к ним сечение  $(X)$  (рис. 1). Такая взаимная установка кристаллографических, кристаллофизических и кристаллооптических осей (рис. 1) в  $\text{SrMgF}_4$  выбрана вследствие того, что в этом кристалле плоскость  $(010)$  имеет хорошую спайность и сильные рентгеновские рефлексы, необходимые для ориентировки образцов, в то время как плоскость  $(100)$  таковых не имеет.

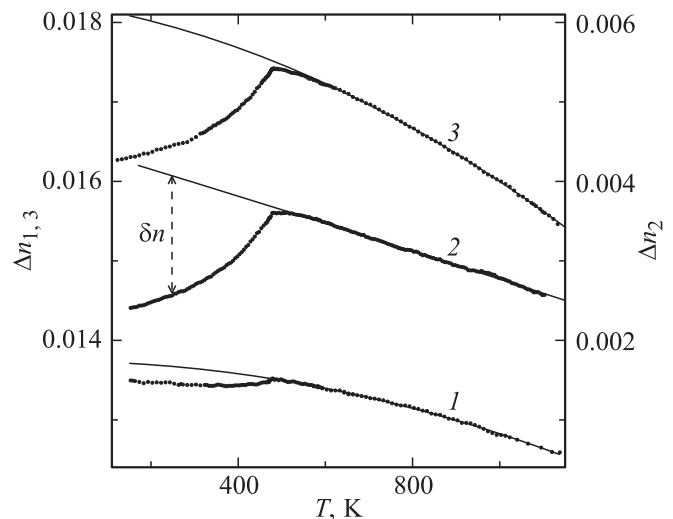
Наблюдения под микроскопом показали, что в срезе  $(001)$  при комнатной температуре в поле зрения



**Рис. 1.** Взаимное расположение кристаллографической ( $a, b, c$ ), кристаллофизической ( $X, Y, Z$ ) и кристаллооптической ( $n_1, n_2, n_3$ ) систем координат в кристалле  $\text{SrMgF}_4$  при комнатной температуре. Углы:  $\gamma = 105.04^\circ$ ,  $\varphi \approx 0.6^\circ$ .



**Рис. 2.** Двойниковая структура  $\text{SrMgF}_4$ , наблюдающаяся в пластинке среза  $(001)$  при комнатной температуре.



**Рис. 3.** Температурные зависимости двупреломления кристалла  $\text{SrMgF}_4$ : (1) —  $\Delta n_1(T)$ , (2) —  $\Delta n_2(T)$ , (3) —  $\Delta n_3(T)$ .  $\delta n$  — аномальная часть двупреломления.

поляризационного микроскопа наблюдается очень мелкая, слабо различимая систематическая полосчатая двойниковая структура (рис. 2) с компонентами, отличающимися положениями погасания на небольшой угол  $2\varphi \approx 1\text{--}1.5^\circ$ . Качество картины значительно зависит от механического состояния образца. Правильная структура образуется после продолжительного отжига при температуре  $\sim 600\text{ К}$ . В процессе нагревания малый угол разориентации  $2\varphi$  постепенно уменьшается, и двойники различимы лишь до температуры  $\approx 450\text{ К}$ . Выше этой температуры погасание пластины становится ровным. В двух других срезах во всем исследованном интервале температур погасание остается четким, двойников нет.

Результаты измерений температурных зависимостей двупреломления  $\Delta n_1(T)$ ,  $\Delta n_2(T)$  и  $\Delta n_3(T)$  кристалла  $\text{SrMgF}_4$  представлены на рис. 3. При комнатной температуре значения двупреломления различ-

ны:  $\Delta n_1 = (n_2 - n_3) = 0.0135$ ,  $\Delta n_2 = (n_1 - n_3) = 0.0030$  и  $\Delta n_3 = (n_1 - n_2) = 0.0165$ . В процессе изменения температуры выявлено anomальное поведение этих оптических характеристик. В широкой области высоких температур 500–1130 К зависимости  $\Delta n_1(T)$ ,  $\Delta n_2(T)$  и  $\Delta n_3(T)$  представляют собой гладкие кривые, описываемые полиномом второго порядка. Вблизи  $T \approx 480$  К характер зависимостей  $\Delta n_i(T)$  изменяется, и все три кривые рис. 3 обнаруживают ярко выраженные аномалии.

Рентгеноструктурные исследования проведены на оптически прозрачном монокристалле размерами  $0.19 \times 0.13 \times 0.11 \text{ mm}^3$ . Для получения высоких температур образец нагревался направленным потоком горячего воздуха. При температуре  $T_1 = 300$  К кристалл  $\text{SrMgF}_4$  имеет моноклинную сингонию и пространственную группу  $P112_1$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 7.8010 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.4736 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.8835 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 105.0302^\circ$ ,  $Z = 12$ . Полученные результаты хорошо согласуются с опубликованными ранее в [5] структурными данными. При температуре  $T_2 = 623$  К картина рентгеновских отражений значительно отличается от описанной ранее. Исчезает группа отражений, указывающая на кратное изменение некоторых параметров ячейки. Набор полученных рентгеновских отражений  $\text{SrMgF}_4$  в области температур выше фазового перехода описывается ромбической симметрией  $Cmc2_1$  с параметрами ячейки  $a_0 = 3.9369 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 14.4884 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5.6379 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Геометрия двойникования и разворот оптических индикатрис в соседних двойниках в кристалле  $\text{SrMgF}_4$  указывают на моноклинность фазы при комнатной температуре с осью второго порядка по [001], что согласуется с группой симметрии  $P112_1$  [5] и нашими рентгеновскими исследованиями, описанными выше. Угол разворота оптических индикатрис  $2\varphi$  при нагревании постепенно уменьшается и превращается в нуль при температурах  $T > 480$  К, что свидетельствует о повышении симметрии кристалла до ромбической. Рентгеновские эксперименты, выполненные при температуре  $T_2 = 623$  К, также подтвердили это предположение, более того, они позволили выбрать полярную группу симметрии  $Cmc2_1$  для исходной ромбической фазы. Таким образом, вблизи  $T = 480$  К в кристалле имеет место структурный фазовый переход, сопровождающийся изменением симметрии:  $P112_1$  ( $Z = 12$ )  $\leftrightarrow$   $Cmc2_1$  ( $Z = 4$ ).

На рис. 4 представлено температурное поведение аномальной части двупреломления  $\delta n_i(T)$  кристалла  $\text{SrMgF}_4$ , полученное вычитанием из зависимостей  $\Delta n_i(T)$  (рис. 3, кривые 2 и 3) экстраполированного хода двупреломления ромбической фазы. На обеих кривых (рис. 4) видны аномалии в виде достаточно резкого перегиба ниже температуры 478 К. Кроме того, в интервале  $\Delta T \approx 60$  К выше основной аномалии заметны сильные предпереходные „хвосты“ двупреломления, ко-

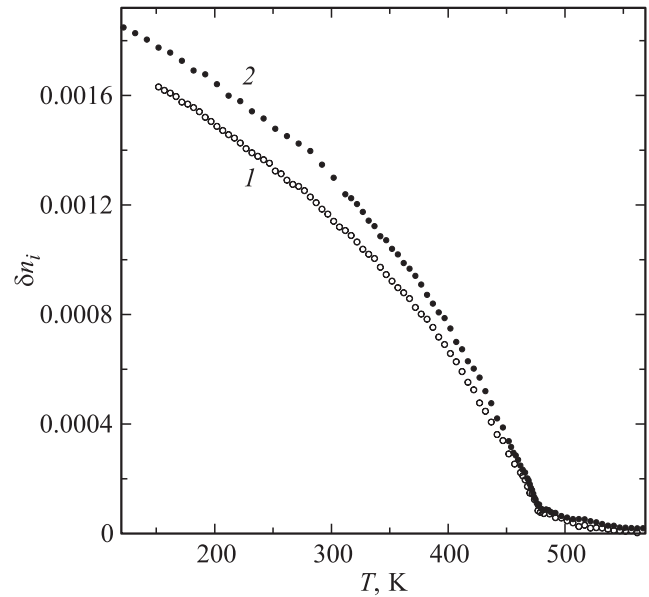


Рис. 4. Температурные зависимости аномальной части двупреломления в  $\text{SrMgF}_4$ : (1) —  $\delta n_2(T)$ , (2) —  $\delta n_3(T)$ .

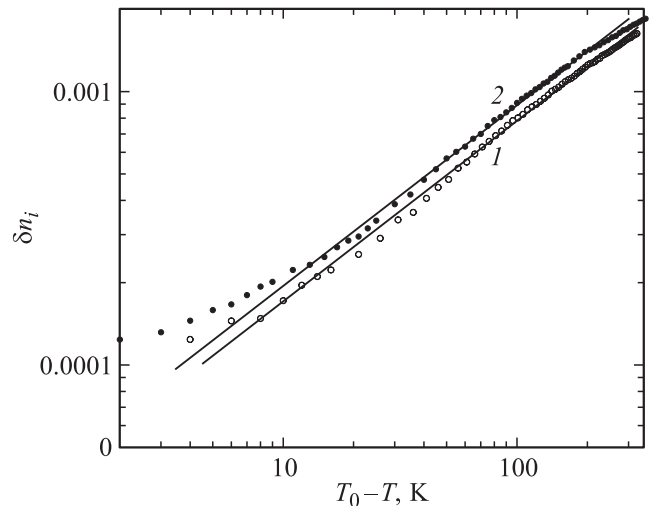


Рис. 5. Зависимости  $\delta n_2(T_0 - T)$  (1) и  $\delta n_3(T_0 - T)$  (2) в логарифмическом масштабе для  $\text{SrMgF}_4$ .

торые могут скрывать как характер, так и температуру этого перехода.

Аномальная часть двупреломления, измеренного в ромбической установке, пропорциональна квадрату параметра перехода, поэтому отражает его температурную зависимость:  $\delta n(T) \propto \eta^2 \propto (T_0 - T)^{2\beta}$ . Учитывая эту взаимосвязь, можно определить температурное поведение параметра перехода  $\eta(T)$ , величину показателя степени  $\beta$  и подобрать температуру перехода  $T_0$ , при которой выполняется данная зависимость. Определение температуры перехода по кривым двупреломления является проблемой, особенно когда переход размывается под влиянием каких-либо причин. Существует много способов определения  $T_0$ . Исходя из полученных на-

ми экспериментальных результатов (рис. 3), мы воспользовались предложенной в [8] простой методикой подбора температуры фазового перехода по прямым  $\delta n(T_0 - T)$  в логарифмическом масштабе, представленным на (рис. 5). Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые линии для  $T_0 = 478$  К во всем интервале температур ( $T_0 - T$ ) ниже перехода, исключая область 10–15 К вблизи  $T_0$ . Из угла наклона прямых получаем „неклассическое“ значение показателя степени  $2\beta = 0.65 \pm 0.01$  в температурной зависимости параметра перехода. Таким образом, определенная по методу [8] температура перехода совпала с точкой перегиба зависимостей  $\Delta n_i(T)$ . Поэтому, принимая во внимание возможности температурной камеры „Linkam TS 1500“, считаем, что фазовый переход в  $\text{SrMgF}_4$  происходит при  $T_0 = 478 \pm 1$  К.

## 5. Заключение

Настоящие исследования подтвердили наличие фазового перехода в кристалле  $\text{SrMgF}_4$  вблизи  $T_0 = 478$  К, предсказанного ранее в [7] ( $T_c \approx 450$  К). Однако мы установили, что кристалл в высокотемпературной фазе имеет ромбическую симметрию, а не моноклинную, как предполагалось в [7]. И фазовый переход является сегнетоэластическим, а не сегнетоэлектрическим. При переходе происходит кратное изменение объема элементарной ячейки, поэтому его можно назвать несобственным сегнетоэластическим. Появившаяся ниже  $T_0 = 478$  К компонента спонтанной деформации  $x_6$  не связана линейно с параметром перехода  $\eta$ . ФП происходит непрерывно, наличие скачков двупреломления и температурного гистерезиса не установлено.

Обнаруженная в [6] тепловая аномалия вблизи  $T \approx 1082$  К, по нашему мнению является результатом разложения химических составляющих и диффузии с поверхности образца вблизи температуры плавления ( $T_{\text{melt}} = 1153$  К). Экспериментально наблюдаемый разброс точек в измерениях  $\Delta n_i(T)$  (рис. 3) при температурах выше  $T = 1070$  К обусловлен нарушениями поверхностного слоя образца. В поле зрения микроскопа видно, как поверхность становится неровной, волнистой, затем постепенно теряется прозрачность.

Таким образом, мы показали, что при высоких температурах кристалл  $\text{SrMgF}_4$ , как и все представители семейства  $\text{BaMF}_4$  ( $M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ ), принадлежит пироэлектрическому классу симметрии  $CmC2_1$ . Замена Ва на Sr в межконтраэдрической позиции не изменила симметрию кристалла. В то же время, ромбическая симметрия  $\text{SrMgF}_4$  не является устойчивой и при  $T_0 = 478$  К происходит переход в моноклинную полярную фазу  $P2_1$ . Отрицательные результаты при исследовании второй оптической гармоники в кристаллах  $a\text{MgF}_4$  ( $A = \text{Sr, Eu, Sm}$ ) [4] можно объяснить низкими значениями нелинейно-оптических коэффициентов, как в случае  $\text{BaMgF}_4$  [1]. Обнаруженный в  $\text{SrMgF}_4$  фазовый переход имеет многие схожие черты ФП, наблюдавшимся

в  $\text{BaMnF}_4$  при  $T_0 = 251$  К [3]. В обоих кристаллах имеет место несобственный сегнетоэластический ФП с одинаковым изменением сингонии, а в области температур  $(T_0 - T) < 15$  К и  $(T - T_0) < 60$  К видны значительные вклады от флуктуаций параметра порядка.

## Список литературы

- [1] E.G. Villora, K. Shimamura, K. Sumiya, H. Ishibashi. Opt. Express **17**, 15, 12362 (2009).
- [2] J.F. Scott. Rep. Prog. Phys. **12**, 1055 (1979).
- [3] R.V. Pisarev, B.B. Krichevtzov, P.A. Markovin, O.Yu. Korshunov, J.F. Scott. Phys. Rev. B **28**, 5, 2677 (1983).
- [4] E. Banks, S. Nakajima, M. Shone. J. Electrochem. Soc. **127**, 10, 2234 (1980).
- [5] N. Ishizawa, K. Suda, B.E. Etschmann, T. Oya, N. Kodama. Acta Cryst., C **57**, 784 (2001).
- [6] Q. Bingyi, E. Banks. Mater. Res. Bull. **17**, 1185 (1982).
- [7] S.C. Abrahams. Acta Cryst. B **58**, 34 (2002).
- [8] D.-Y. Kim, J.-G. Yoon, S.-I. Kwun. J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3, 903 (1998).