

Особенности сегнетоэластического фазового перехода в твердых растворах $\text{CsLiS}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_4$

© С.В. Мельникова, В.Н. Воронов

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

E-mail: msv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2005 г.
В окончательной редакции 25 января 2006 г.)

Выращены монокристаллы, проведены поляризационно-оптические исследования, измерены двупреломление и угол поворота оптической индикатрисы $\varphi(T)$ твердых растворов $\text{CsLiS}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_4$ ($z = 0, 0.1, 0.4, 0.5, 0.9, 1.0$). Построена фазовая ($T-z$)-диаграмма в интервале температур от 77 до ~ 550 К. Установлено, что замена $\text{S} \rightarrow \text{Cr}$ практически не влияет на форму оптической индикатрисы в исходной $Pm\bar{c}n$ -фазе, но приводит к сильным искажениям в моноклинной фазе $P112_1/n$. Необычная форма кривой $\varphi(T)$ в составах с $z \approx 1$ объясняется взаимодействием компонент тензора поляризационных констант a_{ij} . Не обнаружено радикальных различий в характере сегнетоэластического фазового перехода в CsLiSO_4 и CsLiCrO_4 (критический индекс для параметра перехода $\beta = 0.33 \pm 0.01$). Они различаются только величиной аномалий, что связано с большой разностью ионных радиусов серы и хрома.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минпромнауки (грант НШ-939.2003.2).

PACS: 61.66.Fn, 77.84.Dy, 78.20.Np

1. Введение

Кристаллы CsLiSO_4 и $\beta\text{-CsLiCrO}_4$ [1] имеют каркасную структуру типа тридимита и испытывают фазовые превращения с одинаковым изменением симметрии $Pm\bar{c}n \leftrightarrow P112_1/n$. Фазовые переходы в них ($T_0 = 201$ К для CsLiSO_4 и 427 К для CsLiCrO_4) обусловлены упорядочением тетраэдрических групп $\text{S}(\text{Cr})\text{O}_4$ [2–6]. Согласно изменению симметрии, оба кристалла принадлежат к классу собственных сегнетоэластиков, где параметр перехода η линейно связан со спонтанной деформацией x_s [6]. Ниже области перехода появляется компонента сдвиговой деформации x_6 и осуществляется поворот оптической индикатрисы вокруг [001] на необычно большой угол ($\varphi \sim 30\text{--}40^\circ$) [3,5]. Принято считать, что в таком случае появившиеся ниже области перехода компонента сдвиговой деформации x_6 , угол поворота индикатрисы φ и угол моноклинности $\Delta\gamma(T)$ должны иметь одинаковые температурные зависимости.

Однако известно, что в CsLiSO_4 спонтанная деформация $x_6(T)$ [7], рассчитанная из $\Delta\gamma(T)$ [5], и угол поворота оптической индикатрисы $\varphi(T)$ имеют характерные для переходов второго рода плавные, но отличающиеся друг от друга температурные зависимости. В CsLiCrO_4 полученные из эксперимента зависимости $\Delta\gamma(T)$ и $\varphi(T)$ имеют необычный вид [3]. Угол моноклинности появляется при переходе, возрастает с понижением температуры, а затем уменьшается до нуля. При $T = 130$ К $\Delta\gamma = 0$, затем с понижением температуры знак этой величины изменяется. Угол поворота индикатрисы φ имеет другую зависимость от температуры. Вблизи фазового перехода в области $T - T_0 \approx 15$ К этот угол быстро возрастает от нуля до 39° , а затем постепенно уменьшается до 25° [3].

Чтобы объяснить разное температурное поведение спонтанной деформации и угла поворота индикатрисы в CsLiSO_4 , авторы [7] сделали предположение о псевдосообственном характере сегнетоэластического фазового перехода с одним параметром η , линейно связанным с компонентой сдвиговой деформации x_6 .

Причину необычного поведения угла моноклинности в хромате цезия также пытались анализировать в [3,8]. Для объяснения особенностей поведения физических свойств этого кристалла авторы [8] предложили двухподрешеточную модель псевдосообственного сегнетоэластического фазового перехода с двумя параметрами, имеющими различные температурные зависимости. Один из параметров связан с подрешеткой атомов хрома, другой — с подрешеткой атомов цезия. Результирующая спонтанная деформация x_6 имеет необычную температурную зависимость. Авторы же [3] склонны считать, что в CsLiCrO_4 из-за сильных искажений струк-

Некоторые оптические и структурные параметры кристаллов CsLiSO_4 и CsLiCrO_4 при $T_0 - T = 100$ К

Параметры кристаллов	CsLiSO_4	CsLiCrO_4
Поворот T -групп, deg	10 \uparrow [2]	18 \uparrow [3]
Смещение Cs, Å	0.02 \uparrow [2]	0.09 \downarrow [3]
$\Delta\gamma$, deg	0.29 [2]	max. 0.5 [3, 8]
φ , deg	37	27
Δn_c	0.003	0.014
x_6 (эксперимент)	0.0055 [7]	$x_6^1 = 0.02, x_6^2 = -0.01$ [8]
x_6 (расчет)	0.01	0.05

Примечание. Стрелки указывают, что смещение атомов кислорода и цезия в сульфате происходит „в фазе“, а в хромате — в „противофазе“.

туры (см. таблицу) сдвиговая деформация в сегнетоэластической фазе содержит два вклада: обусловленный появлением параметра перехода и связанный с тепловым расширением.

В настоящей работе исследовано влияние постепенного замещения $\text{S} \rightarrow \text{Cr}$ на температуру и характер сегнетоэластического фазового перехода в системе $\text{CsLiSO}_4\text{--CsLiCrO}_4$.

2. Методика эксперимента

Для решения поставленной задачи использовались поляризационно-оптические исследования и измерения двупреломления. Монокристаллы твердых растворов $\text{CsLiS}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_4$ выращивались методом Бриджмена в платиновых ампулах, помещенных в вертикальную трубчатую печь с аксиальным температурным градиентом 12–15 К/см и скоростью перемещения 0.8 мм/ч. Исходными материалами для получения монокристаллов твердых растворов служили кристаллы CsLiSO_4 и CsLiCrO_4 , синтезированные из сульфатов и хроматов и выращенные затем также методом Бриджмена. Состав веществ проверялся методом атомного адсорбционного анализа. На пластинках среза (001) проводились поляризационно-оптические исследования и измерения двупреломления и интервале температур от 77 до ~ 550 К. Угол поворота оптической индикатрисы определялся с помощью поляризационного микроскопа с точностью ± 0.5 deg. Двупреломление измерялось методом компенсатора Берека с точностью $\cong 10^{-5}$. Из-за большого ($\sim 35^\circ$) поворота оптической индикатрисы эксперименты в моноклинной фазе проводились с ориентацией положения погасания образца в каждой температурной точке.

3. Результаты эксперимента

Исследования твердых растворов $\text{CsLiS}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_4$ в поляризованном свете показали, что во всех составах (в соответствующих интервалах температур) наблюдается двойниковая структура, характерная для сегнетоэластических фаз CsLiSO_4 и CsLiCrO_4 . В пластинках среза (001) ниже T_0 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. 1. Кривая 1 отражает экспериментальные данные для CsLiSO_4 , кривая 6 соответствует CsLiCrO_4 . Из сравнения зависимостей 1–6 видно, что увеличение содержания хрома в твердом растворе приводит к постепенному смещению фазового перехода в сторону высоких температур. При этом немного увеличивается и угол вращения оптической индикатрисы, а фазовый переход остается плавным. Возрастание угла φ пропорционально изменению угла

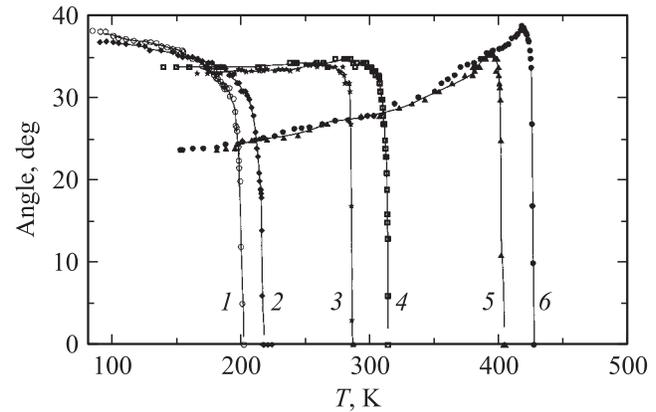


Рис. 1. Вращение оптической индикатрисы относительно направления [001] в моноклинной фазе кристаллов $\text{CsLiS}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_4$ с различным содержанием хрома. $z = 0$ (1), 0.1 (2), 0.4 (3), 0.5 (4), 0.9 (5), 10 (6).

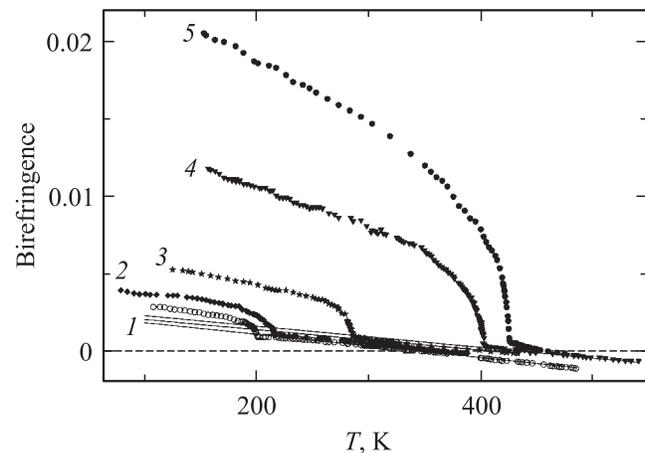


Рис. 2. Температурные зависимости двупреломления $\Delta n_c = (n_m - n_p)$ твердых растворов $\text{CsLiS}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_4$. $z = 0$ (1), 0.1 (2), 0.4 (3), 0.9 (4), 10 (5).

поворота тетраэдрических групп (см. таблицу). Обращает на себя внимание изменение формы кривой $\varphi(T)$. Необычное температурное поведение угла поворота оптической индикатрисы в CsLiCrO_4 постепенно сглаживается с уменьшением содержания хрома в кристалле.

Результаты измерений двупреломления $\Delta n_c(T)$ твердых растворов представлены на рис. 2. В ромбической фазе у образцов с различным содержанием хрома наблюдается практически одинаковая температурная зависимость $\Delta n_c(T)$ из-за теплового расширения вещества. Двупреломление образцов всех концентраций z проходит через нуль и изменяет знак в области температур от 370 до 470 К. Замена серы на хром незначительно влияет на абсолютную величину двупреломления. Ниже области фазового перехода происходит не только большой поворот индикатрисы, но и существенное нарастание двупреломления. При этом в чистом CsLiCrO_4 двупреломление возрастает на порядок больше по сравнению

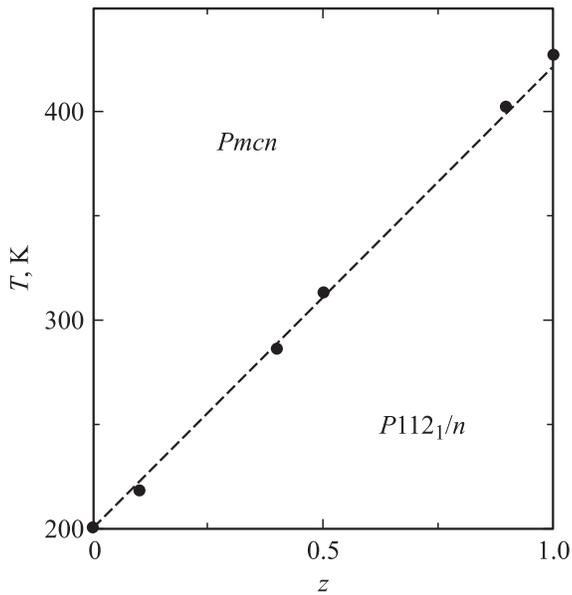


Рис. 3. Фазовая ($T-z$)-диаграмма твердых растворов $\text{CsLi}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_4$.

с CsLiSO_4 . Составы с $0 < z < 1$ имеют промежуточные по величине значения разности показателей преломления Δn_c . Таким образом, замена серы на более крупный хром приводит к большим деформациям кристалла и сильным искажениям индикатрисы в моноклинной фазе.

На рис. 3 представлена фазовая ($T-z$)-диаграмма исследования твердых растворов, построенная на основе описанных выше экспериментов. Видно, что температура устойчивости ромбической фазы линейно зависит от соотношения серы и хрома в веществе. При постепенном замещении иона S^{6+} ($R \approx 0.12 \text{ \AA}$) более крупным Cr^{6+} ($R \approx 0.30 \text{ \AA}$) температура устойчивости исходной фазы увеличивается. Новых фазовых границ на полученной ($T-z$)-диаграмме не обнаружено.

4. Обсуждение результатов

Измерение двупреломления с помощью компенсатора Берка производится всегда в главных осях оптической индикатрисы. В пластинках среза (001) кристалла CsLiSO_4 при комнатной температуре определяется разность показателей преломления $\Delta n_c = (n_m - n_p)$ [9]. Только в ромбической фазе, когда главные оси оптической индикатрисы совпадают с осями элементарной ячейки, двупреломление соответствует разности показателей преломления $\Delta n_c = (n_m - n_p) = (n_b - n_a)$. В моноклинной фазе кристаллов происходит поворот оптической индикатрисы и $\Delta n_c = (n_m - n_p) \neq (n_b - n_a)$. Измерения $\Delta n_c(T)$ (рис. 2) приходится проводить с дополнительной ориентацией образца в каждой температурной точке. В таком случае экспериментальная кривая имеет сложную зависимость от параметра перехода: $\Delta n_c \sim A\eta + B\eta^2$ [3].

При преобразовании тензора поляризационных констант a_{ij} в систему координат, изменяющую свою ориентацию с температурой, получаем

$$\Delta n_c = n^3 a_6 / \sin 2\varphi = n^3 p_{66} x_6 / \sin 2\varphi,$$

где n — усредненный показатель преломления, p_{66} — коэффициент упругооптического эффекта. Отсюда следует, что между деформацией и углом поворота оптической индикатрисы должна существовать сложная зависимость: $x_6 \sim \Delta n_c \sin 2\varphi$. При малых углах вращения индикатрисы и слабых температурных изменениях двупреломления возможна пропорциональность $x_s(T) \sim \varphi(T)$, как в случае RbMnCl_3 [10]. В CsLiSO_4 угол поворота индикатрисы велик, поэтому зависимость $\varphi(T)$ не отражает поведения $x_6(T)$ [7]. В CsLiCrO_4 кроме большого угла поворота индикатрисы наблюдаются сильные изменения двупреломления в области фазового перехода, так как в этом кристалле немного выше фазового перехода оно изменяет знак, а затем быстро возрастает до значения $\Delta n_c = 0.02$ (рис. 2).

На рис. 4 представлены зависимости $\Delta n_c \sin 2\varphi(T)$ для всех исследованных кристаллов. Несмотря на то что угол поворота индикатрисы характеризуется сложной зависимостью, эти кривые имеют гладкий вид. Построение их в логарифмическом масштабе позволяет определить критический индекс β для параметра перехода. Для всех составов его величина оказалась одинаковой: $\beta = 0.33 \pm 0.01$. Это значение показателя степени в температурной зависимости параметра перехода согласуется с результатами наших измерений двупреломления $\Delta n_c(T)$ в CsLiSO_4 [11] и CsLiCrO_4 [3], проведенных методом Сенармона в геометрии исходной ячейки, когда anomalous часть двупреломления $\delta n_a \sim B\eta^2$. Таким образом, для собственного сегнетоэластического фазового перехода можно найти величину сдвиговой деформации: $x_6 = \Delta n_c \sin 2\varphi / n^3 p_{66}$, используя температурные измерения двупреломления и угла поворота

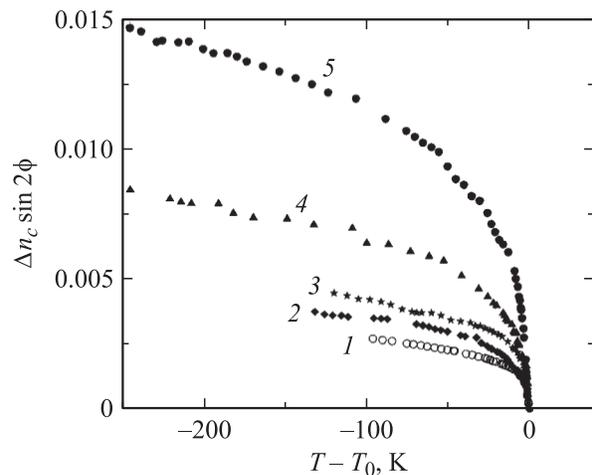


Рис. 4. Зависимость $\Delta n_c \sin 2\varphi(T)$ для образцов $\text{CsLi}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_4$ с разной концентрацией хрома. $z = 0$ (1), 0.1 (2), 0.4 (3), 0.9 (4), 1.0 (5).

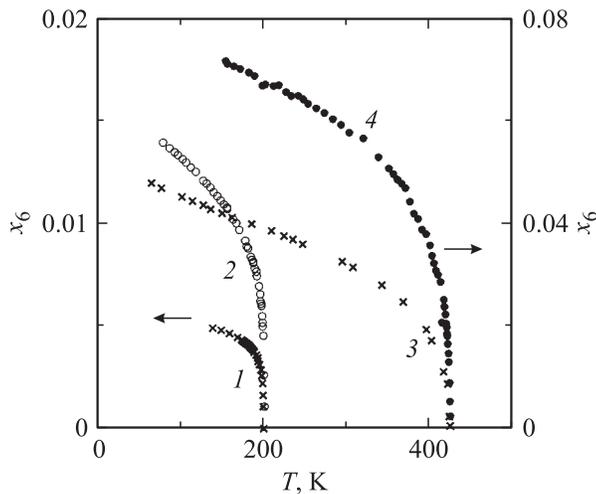


Рис. 5. Экспериментальные [7,8] (1, 3) и рассчитанные в настоящей работе (2, 4) температурные зависимости компоненты сдвиговой деформации $x_6(T)$ кристаллов CsLiSO_4 (1, 2) и CsLiCrO_4 (3, 4). 3 — сумма абсолютных величин $|x_6^1| + |x_6^2|$ [8].

индикатрисы. Однако абсолютное значение вычисленной таким образом величины x_6 для CsLiSO_4 с использованием $p_{66} = 0.05$ [7] и среднего значения показателя преломления $n_{av} \approx 1.54$ [9] в 2 раза превышает экспериментальные результаты [7], т.е. аномалии показателей преломления в этом кристалле обусловлены не только появившейся компонентой сдвиговой деформации x_6 , но и вкладом параметра перехода η .

Используя с большим допущением те же значения констант $p_{66} = 0.05$ и $n_{av} \approx 1.54$ для CsLiCrO_4 , мы также получили значение деформации x_6 , в 2 раза превышающее экспериментальный результат, с условием, что спонтанная деформация представляет собой сумму абсолютных значений вкладов от двух подрешеток: $x_6 = |x_6^1| + |x_6^2|$ [8]. На рис. 5 приведены вычисленные таким образом температурные зависимости компоненты сдвиговой деформации $x_6(T)$ и экспериментальные данные для CsLiSO_4 и CsLiCrO_4 [7,8]. Видно, что экспериментальные и расчетные кривые обоих кристаллов сходны по характеру, но различаются по величине x_6 в 2 раза.

5. Заключение

Замещение иона S^{6+} ($R \approx 0.12 \text{ \AA}$) более крупным Cr^{6+} ($R \approx 0.30 \text{ \AA}$) в системе $\text{CsLiS}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_4$ приводит к значительному повышению температуры устойчивости исходной фазы. Температура фазового перехода T_0 линейно зависит от процентного содержания хрома в веществе. Новых границ на фазовой диаграмме не найдено.

Замена серы на хром практически не влияет на форму оптической индикатрисы в исходной фазе. В моноклинной фазе замена $\text{S} \rightarrow \text{Cr}$ приводит к большим изменениям в деформационных и поворотных компонентах

тензора поляризационных констант a_{ij} . Эксперименты указывают на главенствующую роль тетраэдров $\text{S}(\text{Cr})\text{O}_4$ в процессах упорядочения вещества.

Из-за взаимодействия компонент тензора a_{ij} наблюдается изменение формы кривой $\varphi(T)$ для составов с большим содержанием хрома. Аномальная часть дву-преломления $\delta n_c(T)$, появившаяся ниже области перехода, постепенно возрастает с увеличением содержания хрома, и в чистом CsLiCrO_4 она в 10 раз больше, чем в CsLiSO_4 . Несмотря на существенное различие температурного поведения оптических свойств в твердых растворах, характер перехода остается неизменным: $\beta = 0.33 \pm 0.01$.

Появление сдвиговой деформации сопровождается большим упругооптическим эффектом. Расчет по полученной формуле $x_6 = \Delta n_c \sin 2\varphi / n^3 p_{66}$, где $p_{66} = 0.05$ [7], $n_{av} \approx 1.52$ [5], дает результат, в 2 раза превышающий экспериментальные данные для CsLiSO_4 [7] и CsLiCrO_4 [8].

Исследования температурного поведения оптических свойств твердых растворов не обнаружили радикальных отличий сульфата цезия от хромата цезия. Кристаллы различаются только величиной аномалий, сопровождающих переход, что несомненно связано с большим различием ионных радиусов серы и хрома. Расчеты показывают, что аномалии оптических свойств, сопровождающие фазовые переходы в CsLiSO_4 и CsLiCrO_4 , не описываются одним лишь фотоупругим эффектом через сдвиговую деформацию. Существует вклад (одноили двухкомпонентного) параметра перехода, линейно связанного со спонтанной деформацией.

Список литературы

- [1] П.В. Клевцов, А.П. Перепелица, В.Н. Ищенко, Р.Ф. Клевцова, Л.А. Глинская, А.И. Круглик, К.С. Александров, М.А. Симонов. Кристаллография **32**, 5, 1153 (1987).
- [2] А.И. Круглик, М.А. Симонов, Е.П. Железин, Н.В. Белов. ДАН СССР **247**, 6, 1384 (1979).
- [3] К.С. Александров, С.В. Мельникова, А.И. Круглик, С.М. Третьяк, В.В. Миткевич. Кристаллография **34**, 1, 147 (1989).
- [4] A. Sawada, N. Sato, S. Aoyagi, I. Hashiguchi, Y. Kuroiwa. Ferroelectrics **284**, 185 (2003).
- [5] A. Pietraszko, P. Tomaszewski, K. Lukaszewicz. Phase Trans. **2**, 141 (1981).
- [6] H. Ozeki, A. Sawada. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 7, 2047 (1982).
- [7] N.R. Ivanov, A. Pietraszko. Phase Trans. **12**, 235 (1988).
- [8] I. Hashiguchi, Y. Kuroiwa, A. Sawada. J. Phys. Soc. Jap. **68**, 8, 2673 (1999).
- [9] А.В. Замков, А.Т. Анистратов. ФТТ **24**, 5, 1524 (1982).
- [10] К.С. Александров, А.В. Замков, А.И. Круглик. Изв. АН СССР. Сер. физ. **48**, 6, 117 (1984).
- [11] С.В. Мельникова, В.А. Гранкина. ФТТ **46**, 3, 500 (2004).