

Фазовый переход в кристалле KPb_2Br_5

© С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко*, В.М. Пашков*, И.В. Певнев*

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

* Филиал Института минералогии и петрографии Сибирского отделения Российской академии наук,
630058 Новосибирск, Россия

E-mail: msv@iph.krasn.ru, lisa@lea.nsk.su

(Поступила в Редакцию 4 июня 2004 г.)

Проведены поляризационно-оптические и калориметрические исследования, измерены двупреломление и угол поворота оптической индикатрисы кристалла KPb_2Br_5 в интервале температур 270–620 К. Обнаружен сегнетоэластический фазовый переход первого рода при $T_{0\uparrow} = 519.5$ К, $T_{0\downarrow} = 518.5$ К с изменением энthalпии $\Delta H = 1300 \pm 200$ Дж/моль. Переход сопровождается двойникованием и изменением симметрии $mmm \leftrightarrow P2_1/c$. Обнаружено необычное температурное поведение угла поворота оптической индикатрисы, связанное с сильными температурными изменениями двупреломления.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (+Re 2-2222).

Поиск новых активных сред для твердотельных лазеров, генерирующих в среднем ИК-диапазоне [1], привел к исследованию семейства кристаллов с общей формулой APb_2X_5 , где $A = \text{Cs, Rb, K, NH}_4$, $X = \text{Cl, Br}$. Известно [2], что все эти соединения в зависимости от соотношения размеров ионных радиусов A/X и B/X принадлежат к двум структурным модификациям: моноклинной ($\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$) и тетрагональной ($\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$). Кристалл KPb_2Br_5 находится на границе областей реализации этих двух структур и может существовать в обеих модификациях. Моноклинным ($P2_1/c$) он получается при высокотемпературных кристаллизациях, а тетрагональным ($14/mcm$) — при кристаллизациях из водного раствора [2,3]. Рентгеновские исследования при комнатной температуре указывают на близость моноклинной элементарной ячейки к прямоугольной с параметрами $a = 9.264 \text{ \AA}$, $b = 8.380 \text{ \AA}$, $c = 13.063 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Значение угла моноклинности невелико: $\beta = 90.06(12)$ [2], а в [3] симметрия кристалла названа ромбической. Ничего не известно о фазовом переходе (ФП) между этими структурными модификациями, но, согласно [3], исследования методом дифференциального термического анализа кристалла первой модификации выявили ФП при $T_0 = 515$ К со слабым тепловым эффектом (≈ 400 Дж/моль). Однако выше этой температуры ($T = 593$ К) больших изменений на рентгеновских дифрактограммах не обнаружено, выявлены лишь небольшие смещения пиков и слабые изменения их интенсивностей. Перечисленные факты указывают на возможное наличие в кристалле KPb_2Br_5 моноклинной модификации структурного ФП при высоких температурах.

Целью данной работы является обнаружение предполагаемого структурного перехода, определение его типа, характера, природы, симметрии исходной высокотемпературной фазы.

Для решения поставленной задачи использовались поляризационно-оптические исследования, измерение теплоемкости и двупреломления в широком температурном интервале.

Кристаллы KPb_2Br_5 были выращены методом Бриджмена из шихты стехиометрического состава при $T = 655$ К. Исходные бромиды калия и свинца квалификации осч сушились в динамическом вакууме и затем подвергались многократной очистке методом направленной кристаллизации. Ростовая установка представляла собой вертикальную однозонную печь с температурным градиентом не менее 5 К/мм. Монокристаллы размером до 15 мм в диаметре и 40 мм в длину были выращены в вакуумированных кварцевых ампулах со средней скоростью 2–4 мм в сутки.

Термодинамические свойства исследовались на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М с регистрацией и обработкой рабочих сигналов прибора с помощью ПК. Измерения на порошковых образцах проводились в интервале температур 340–600 К.

Двупреломление кристалла KPb_2Br_5 исследовалось на пластинках срезов (001), (010) и (100) методами компенсатора Берека с точностью $\approx 10^{-5}$ и компенсатора Сенармона с чувствительностью не ниже $\approx 10^{-7}$ на длине волны 6328 Å. Первый метод использовался для определения абсолютного значения измеряемой величины, второй позволял исследовать ее температурную зависимость. Поляризационно-оптические наблюдения и измерение угла поворота оптической индикатрисы выполнены на поляризационном микроскопе AxioLab с точностью ± 0.5 deg. Все опыты проводились в интервале температур от 273 до 620 К.

1. Результаты

Исследования кристаллических пластинок в поляризованном свете показали, что на срезе (010) при комнатной температуре визуализируется полосчатая двойниковая структура с компонентами, различающимися положением погасания на угол 2φ , и границами вдоль [100] и [001] (рис. 1). Ширина двойников составляет $\sim 10 \mu\text{m}$. При нагревании двойниковая картина сохраняется вплоть до температуры 519 К, а затем исчезает.

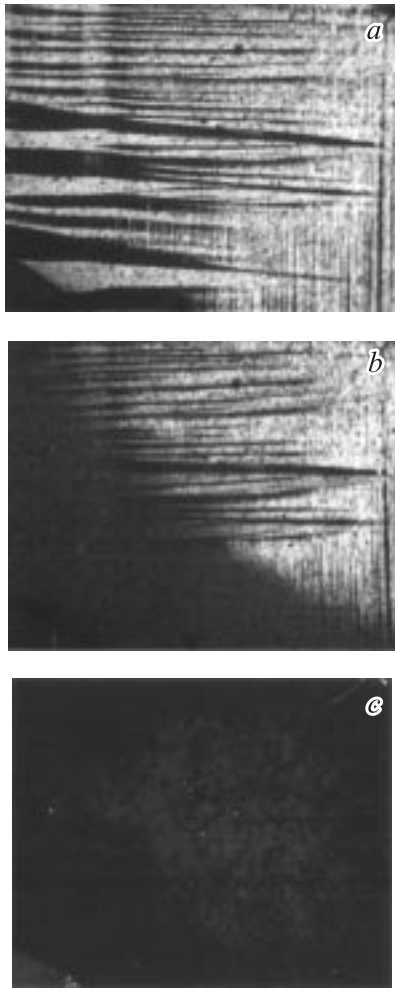


Рис. 1. Двойникование кристалла $\text{KРb}_2\text{Br}_5$ на срезе (010). T, K : a — 518.5, b — 519.5, c — 521.

Выше $T = 520 \text{ K}$ погасание кристалла становится ровным и „прямым“, двойников нет. В процессе охлаждения двойники возникают вновь, но картина радикально изменяется: это уже крупные (в половину образца) области, различающиеся положением погасания на угол 2φ . Формирование этих больших областей позволило провести измерения двупреломления на образце среза (010) в монокристаллическом состоянии. Со временем прежняя двойниковая картина восстанавливается.

Температурная зависимость угла поворота оптической индикатрисы $\varphi(T)$ вокруг оси [010] в отдельном двойнике представлена на рис. 2. Она имеет необычный вид. При комнатной температуре угол невелик и составляет около 4° . В процессе нагревания его величина остается постоянной и лишь вблизи перехода возрастает до 7° , а затем резко падает до нуля. При дальнейшем нагревании положение погасания образца не изменяется. В области 525–545 K в поляризованном свете наблюдается необычная картина: кристалл становится окрашенным и для каждой температурной точки характерен свой цвет, начиная с красного. Выше 550 K окраска исчезает.

Результаты исследования температурных зависимостей двупреломления Δn_a , Δn_b , Δn_c представлены на рис. 3. При комнатной температуре двупреломление на срезах (100) и (010) приблизительно одинаково и составляет значительную величину (около 0.06), а на срезе (001) близко к нулю. При повышении температуры разность показателей преломления сначала изменяется линейно и незначительно, а выше $T \approx 390 \text{ K}$ наблюдается anomalous поведение $\Delta n(T)$ по всем срезам. Эта особая температурная точка ($T \approx 390 \text{ K}$) имеет место на температурных зависимостях всех трех срезов (рис. 4).

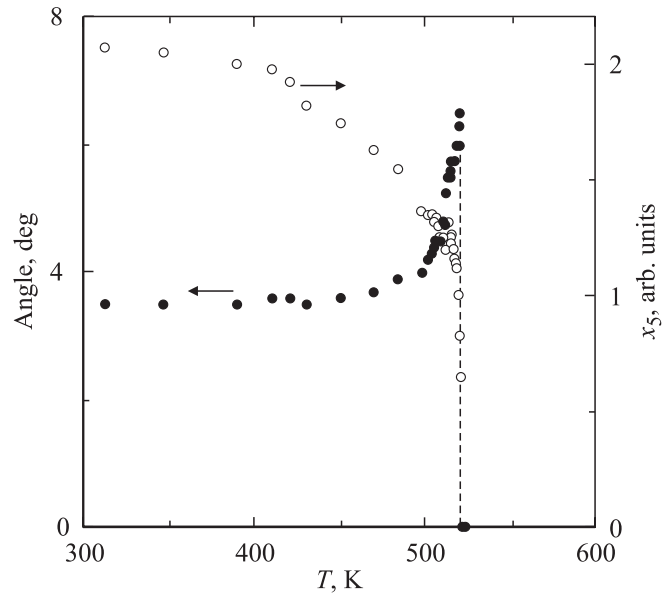


Рис. 2. Температурные зависимости угла поворота оптической индикатрисы $\varphi(T)$ и компоненты $x_5(T)$ сдвиговой спонтанной деформации кристалла $\text{KРb}_2\text{Br}_5$.

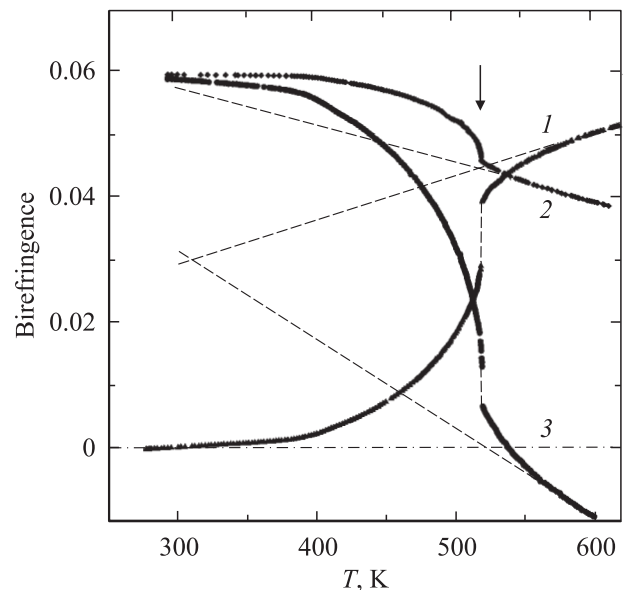


Рис. 3. Зависимость двупреломления кристалла $\text{KРb}_2\text{Br}_5$ от температуры. 1 — Δn_c , 2 — Δn_a , 3 — Δn_b .

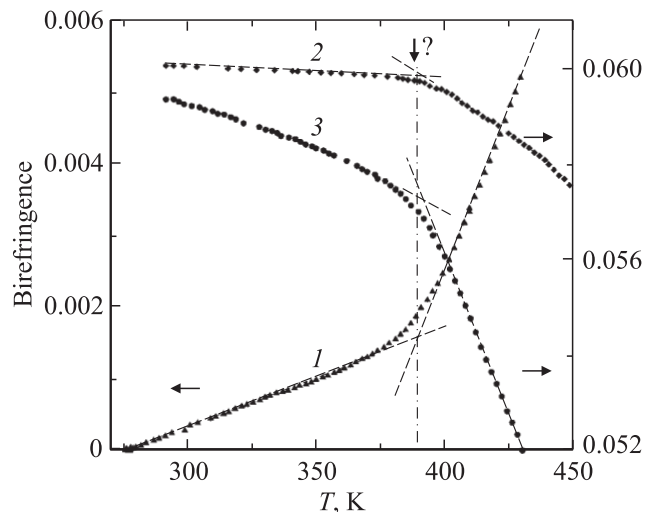


Рис. 4. Температурное поведение двупреломления кристалла KPb_2Br_5 вблизи 400 К. 1 — Δn_c , 2 — Δn_a , 3 — Δn_b .

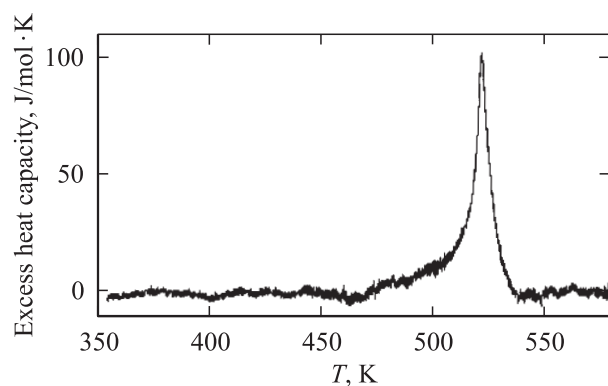


Рис. 5. Температурная зависимость избыточной теплоемкости KPb_2Br_5 .

При $T_{0\uparrow} = 519.5$ К, $T_{0\downarrow} = 518.5$ К происходит скачок двупреломления с небольшим температурным гистерезисом ($\Delta T \approx 1$ К) (рис. 3). Выше 570 К наблюдается линейная температурная зависимость двупреломления. На рис. 3 штриховыми линиями показана экстраполированная зависимость исходного линейного хода двупреломления. Видно, что в исследованном кристалле в широком интервале температур выше ФП наблюдаются сильные предпереходные явления, растянутые на ≈ 60 К.

Немного выше температуры перехода для среза (010) имеет место „изотропная точка“, где двупреломление Δn_b уменьшается до нуля, а затем изменяет знак. Именно в этой области в поляризованном свете наблюдается непрерывная смена окраски при изменении температуры. Кристалл обладает большой (на уровне ниобата лития) дисперсией двупреломления, ее величина в видимой области спектра составляет около 0.01. Поэтому для каждой длины волны в области 525–545 К на температурной шкале существует своя нулевая точка. Кроме (010) нулевая точка двупреломления существует для среза (001) ниже комнатной температуры (рис. 3).

Результаты микрокалориметрических исследований приведены на рис. 5, где представлена температурная зависимость избыточной теплоемкости, связанной с ФП. Изменение энтальпии ΔH при фазовом переходе определялось путем интегрирования функции $\Delta C_p(T)$, где ΔC_p — избыточная теплоемкость. Полученное нами изменение энтальпии $\Delta H = 1300 \pm 200$ Дж/моль почти в 3 раза больше величины, определенной в [3] ($\Delta H \approx 400$ Дж/моль), где измерения были выполнены методом дифференциального термического анализа. Такое значительное различие в величинах ΔH , скорее всего, связано с точностью использованных методов.

2. Обсуждение результатов

Исследования, проведенные нами, указывают на наличие ФП в кристалле KPb_2Br_5 при $T_0 \approx 519$ К. Он сопровождается скачком двупреломления и температурным гистерезисом, характерным для переходов первого рода. Геометрия двойникования и вращение оптической индикатрисы указывают на моноклинность фазы при комнатной температуре с осью второго порядка по [010], что согласуется с группой симметрии $P2_1/c$ [2]. Согласно наблюдениям в поляризованном свете, симметрия высокотемпературной фазы ромбическая. Тот факт, что двойники значительно укрупняются при повторных проходах через T_0 , наводит на мысль о чувствительности двойниковых границ к неоднородным внутренним напряжениям, возникающим при переходе первого рода и приводящим к монодоменизации образца. Со временем происходит релаксация неоднородных деформаций, и исходная двойниковая структура восстанавливается. Это возможно в случае сегнетоэлектрической природы ФП. На основании этих наблюдений предполагаем, что при $T_0 \approx 519$ К происходит сегнетоэластический ФП первого рода с изменением симметрии $mmm \leftrightarrow P2_1/c$. В результате такого изменения симметрии появляется компонента сдвиговой спонтанной деформации x_5 и, следовательно, происходит поворот оптической индикатрисы вокруг (010).

Авторы [3] не обнаружили изменений в рентгеновских дифрактограммах выше ФП по сравнению с комнатной температурой. Этот факт непонятен с точки зрения предполагаемого нами изменения симметрии. Законы погасания для ромбической и моноклинной симметрии различны. Поэтому мы повторили эксперимент [3]: записали порошковую рентгенограмму при 560 К и сравнили ее с полученной при комнатной температуре. В нашем эксперименте выше ФП исчезает ряд линий, не подчиняющихся правилу $(h + k + 1) = 2n$. Из этого следует, что высокотемпературная фаза кристалла KPb_2Br_5 ромбическая с прежней, но объемно центрированной элементарной ячейкой. При ФП не происходит кратного изменения объема элементарной ячейки, что характерно для собственного ФП. Набор рефлексов на рентгенограмме, скорее всего, соответствует группам $Immm$ или

Imma среди пространственных групп ромбической системы с центром симметрии и объемно центрированной элементарной ячейкой.

Принято считать, что при собственном сегнетоэлектрическом ФП температурное поведение угла поворота оптической индикатрисы отражает поведение сдвиговой спонтанной деформации, возникающей ниже перехода: $\varphi \sim x_5$. Однако это не всегда так. В [4] показано, что данное упрощение имеет место при малых углах поворота и слабых изменениях двупреломления. В действительности при преобразовании тензора поляризационных констант из одной системы координат в другую получается $\text{tg } 2\varphi = n^3 p_{55} x_5 / \Delta n_b$, где p_{55} — коэффициент фотоупругости, n — усредненный показатель преломления, x_5 — компонента сдвиговой деформации. Угол поворота индикатрисы небольшой и $\text{tg } \varphi \approx \varphi$. Однако, как видно из рис. 3, двупреломление в пластинке (010) в области ФП изменяется от максимума до нуля и даже меняет знак. Отсюда следует, что для того, чтобы определить температурное поведение сдвиговой деформации $x_5(T)$ в KPrb_2Br_5 из оптических экспериментов, нужно учитывать две зависимости: $\Delta n_b(T)$ и $\varphi(T)$. На рис. 2 представлена зависимость $(\Delta n_b \text{tg } 2\varphi)(T)$, которая отражает поведение сдвиговой деформации $x_5(T)$ в кристалле KPrb_2Br_5 , если предполагать, что ФП имеет чисто сегнетоэластическую природу.

На рис. 6 показана anomальная часть двупреломления ниже точки перехода T_0 , полученная вычитанием из зависимостей $\Delta n(T)$ (рис. 3) экстраполированного линейного участка двупреломления исходной фазы. В широком интервале температур выше ФП наблюдаются сильные предпереходные явления, растянутые на ≈ 60 К. При ФП происходит скачок двупреломления, а затем его плавное нарастание. Однако ниже $T \approx 400$ К величина $\delta(\Delta n)(T)$ начинает вновь уменьшаться. Известно, что anomальная часть двупреломления, измеренного в ромбической установке, ниже ФП пропорциональна квадрату параметра перехода: $\delta(\Delta n)(T) \sim \eta^2$. На рис. 7 построена эта зависимость для всех трех срезов KPrb_2Br_5 . За параметр пере-

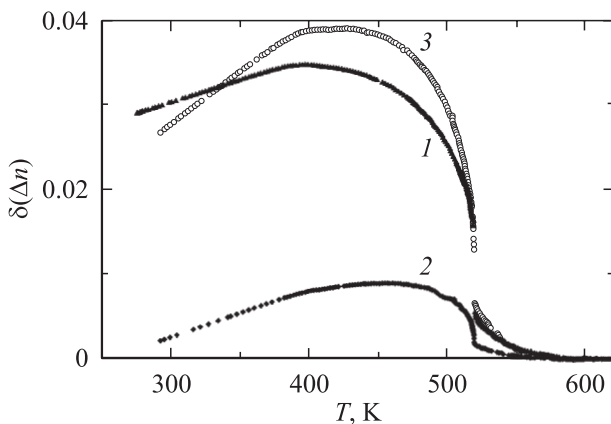


Рис. 6. Температурная зависимость anomальной части двупреломления кристалла KPrb_2Br_5 . 1 — $\delta(\Delta n_c)$, 2 — $\delta(\Delta n_a)$, 3 — $\delta(\Delta n_b)$.

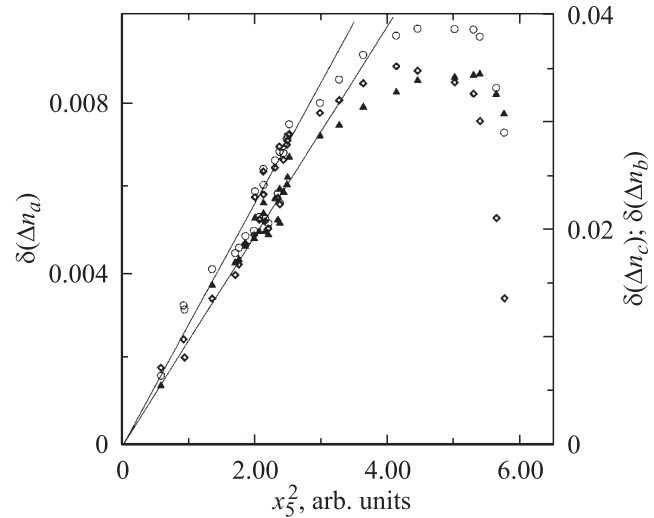


Рис. 7. Сравнение значений anomальной части двупреломления и квадрата параметра перехода, полученных при соответствующих температурах. Обозначения точек — те же, что на рис. 3, 4, 6.

хода принята компонента деформации x_5 , рассчитанная описанным выше способом (рис. 2). Видно, что все экспериментальные точки укладываются на линейную зависимость, проходящую через начало координат. Это свидетельствует в пользу того, что anomалия двупреломления обусловлена появлением сдвиговой деформации. Однако ниже 400 К наблюдается резкое отклонение от линейности.

Таким образом, согласно нашим исследованиям, удалось подтвердить наличие ФП в кристалле KPrb_2Br_5 в области 515 К, в которой в [3] была обнаружена слабая тепловая anomалия. Этот переход не связан с радикальной перестройкой структуры, которая возможна при переходе между двумя структурными модификациями кристалла: $P2_1/c$ и $I4/mcm$. Он сопровождается слабыми искажениями структуры и двойникованием, характерным для изменения симметрии кристалла $mmm \leftrightarrow P2_1/c$. Искажение структуры настолько мало, что угол моноклинности определен в пределах ошибки эксперимента: $\beta = 90.06(12)$ [2]. Наши эксперименты позволяют сделать предположение о возможных пространственных группах высокотемпературной фазы: *Immm* или *Imma*.

Причина перегиба температурных зависимостей двупреломления в особой точке (рис. 4) вблизи 390 К нам неизвестна. Возможны два варианта. Первый — существование дополнительного ФП. Однако тщательные исследования методом сканирующей калориметрии, проведенные нами, не обнаружили дополнительной anomалии (рис. 5). Вторым вариантом — псевдособственная природа ФП: существование двух параметров перехода, связанных линейно, но имеющих разные температурные зависимости (подобно CsLiCrO_4 [5]).

Авторы благодарны А.Ф. Бовиной за выполнение рентгеновских экспериментов и А.В. Карташеву за помощь в калориметрических измерениях.

Список литературы

- [1] L. Isaenko, A. Yelisseyev, A. Tkachuk, S. Ivanova, S. Vatnik, A. Merkulov, S. Payne, R. Page, M. Nostrand. *Mater. Sci. Eng. B* **81**, 188 (2001).
- [2] Y.P. Beck, G. Clacqué, H. Nau. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **536**, 35 (1986).
- [3] M. Cola, V. Massarotti, R. Riccardi, C. Sinistri. *Z. Naturforsch.* **26a**, 1328 (1971).
- [4] К.С. Александров, С.В. Мельникова, А.И. Круглик, С.М. Третьяк, В.В. Миткевич. *Кристаллография* **34**, 147 (1989).
- [5] I. Hashiguchi, Y. Kuroiwa, A. Sawada. *J. Phys. Soc. Jap.* **68**, 8, 2673 (1999).