

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

P14-84-684

А.М.Балагуров, А.И.Бескровный, И.Д.Датт,¹
Б.Н.Савенко, Л.А.Шувалов,² Н.М.Шагина²

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В КРИСТАЛЛАХ CsHSO_4 И CsDSO_4
ПО ДАННЫМ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

¹ Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева

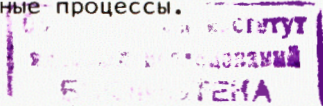
² Институт кристаллографии АН СССР
им. А.В.Шубникова

ВВЕДЕНИЕ

Открытие суперионной проводимости в кристаллах CsHSO_4 и CsHSeO_4 /1/ стимулировало появление серии экспериментальных работ /4,2-5/ по изучению свойств и особенностей фазовых переходов в кристаллах щелочных гидросульфатов и гидроселенатов. В первой нейтронографической работе /6/ на эту тему подтверждено высказанное в /1,7/ предположение о том, что в CsHSO_4 при $T_2 \approx 330 \text{ K}$ и $T_1 = 414 \text{ K}$ происходят структурные фазовые переходы, связанные с перестройкой кристаллической решетки. В дальнейшем нейтронографическом исследовании /8/ поли- и монокристаллов CsHSO_4 (CHS) и CsDSO_4 (CDS) выяснилось, что в то время как кристаллы CHS при $T_2 \approx 330 \text{ K}$ переходят из фазы III /существующей при комнатной температуре/ в промежуточную фазу II и затем при $T_1 = 414 \text{ K}$ - в суперионную фазу I, кристаллы CDS уже при комнатной температуре находятся в фазе II, из которой и переходят в суперионную фазу I при $T_1 = 412 \text{ K}$ /3/. Кристаллографические данные фазы III при комнатной температуре приведены в работе /9/: $a = 7,304 \text{ \AA}$, $b = 5,810 \text{ \AA}$, $c = 5,491 \text{ \AA}$, $\beta = 101,5^\circ$, $z = 2$, $V = 228,3 \text{ \AA}^3$, пр.гр. $P2_1/m$. Данные для фазы II CDS, которая, как показано в /8/, идентична фазе II CHS, при комнатной температуре следующие: $a = 7,302 \text{ \AA}$, $b = 8,092 \text{ \AA}$, $c = 3,834 \text{ \AA}$, $\beta = 98,5^\circ$, $z = 2$, $V = 224,1 \text{ \AA}^3$, пр.гр. $P2_1/m$ /пр.гр. $P2_1$ должна быть исключена из-за отсутствия полярных свойств у кристалла/.

Оптические и рентгеновские исследования фазовых переходов в CsHSO_4 /3,10/ и CsHSeO_4 /11/ показали, что они являются переходами с необычно большой деформацией кристаллов. Угол спонтанного сдвига наблюдающейся двойниковой структуры составляет $18^\circ \div 23^\circ$. При нагревании выше T_1 кристаллы претерпевают поликристаллизацию или переходят в сильно пластичное состояние, что затрудняет определение их структуры и даже группы симметрии.

В настоящей работе приводятся некоторые новые результаты исследования особенностей фазовых переходов в CHS и CDS, полученные при изучении дифракции нейтронов на монокристаллах. Примененная нами методика эксперимента /двухкоординатная нейтронная дифрактометрия/ позволила непосредственно наблюдать перестройку решетки кристалла при фазовом переходе и сопровождающие ее релаксационные процессы.



1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполнены на нейтронном дифрактометре по времени пролета ДН-2¹²/ ЛНФ ОИЯИ на импульсном реакторе ИБР-2. Измерение дифракционных спектров проводилось однокоординатным позиционно-чувствительным детектором, охватывающим угол 12° в плоскости рассеяния и угол 3° в перпендикулярной /вертикальной/ плоскости. Дифракционные отражения от исследуемых образцов регистрировались с разверткой интенсивности в двух измерениях - по длине волны нейтрона и по углу рассеяния. В отдельных случаях использовался еще один детектор, расположенный под углом $2\theta_2 = 2\theta_1 - \pi$ по отношению к первичному пучку нейтронов. Такая геометрия съемки позволяла регистрировать функцию рассеяния одновременно в двух секторах /шириной ~ 6° каждый/, соответствующих двум взаимно-перпендикулярным направлениям в обратном пространстве кристалла /рис.1/.

Монокристаллы CHS и CDS /пластинки объемом от 0,01 до 0,03 см³/ выращивались из раствора в статическом режиме с однократной перекристаллизацией. Кристаллы CDS были дейтерированы на 70%, что отвечало химической формуле соединения Cs(D_{0,7} · H_{0,3})SO₄.

При изучении фазовых переходов проводилась съемка отражений типа (h00) и (0k0) в интервале температур от комнатной до 440 К. Скорость нагрева кристаллов составляла около 0,25 град/мин., точность поддержания температуры в заданной точке в течение длительного времени - ±2 К. Минимальный интервал времени накопления данных составлял 3 мин.

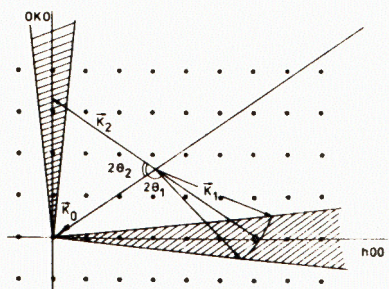


Рис.1. Схема регистрации функции рассеяния в обратном пространстве кристалла /сечение hk0 / при одновременном использовании двух детекторов. k_0 - волновой вектор падающих на кристалл нейтронов, k_1 и k_2 - волновые векторы рассеянных в 1-й и 2-й детекторы нейтронов, для k_1 показан рабочий интервал углов рассеяния.

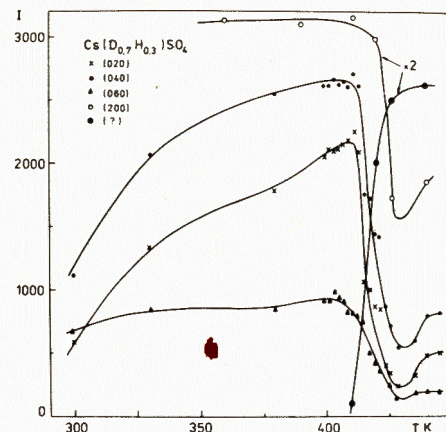


Рис.2. Зависимость интенсивности некоторых дифракционных пиков CDS от температуры. Скорость нагрева 0,2 град/мин. При T ≈ 412 К появился один из новых дифракционных пиков фазы I с d = 3,49 Å.

Рис.2. Зависимость интенсивности некоторых дифракционных пиков CDS от температуры. Скорость нагрева 0,2 град/мин. При T ≈ 412 К появился один из новых дифракционных пиков фазы I с d = 3,49 Å.

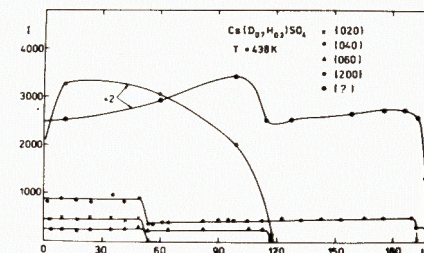


Рис.3. Зависимость интенсивности тех же, что на рис.2, дифракционных пиков от времени после достижения температуры 433 К. Время по оси абсцисс - в мин., стрелкой обозначен момент выключения нагревателя.

Рис.4. Дифракционный спектр /сектор 0k0 / кристалла CDS в различных состояниях: а/исходном /до нагрева/, б/сразу после перехода II → I, в/спустя 3,5 ч после перехода.

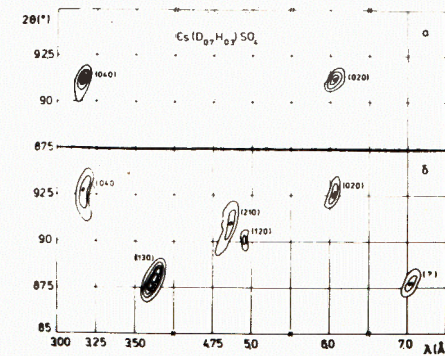
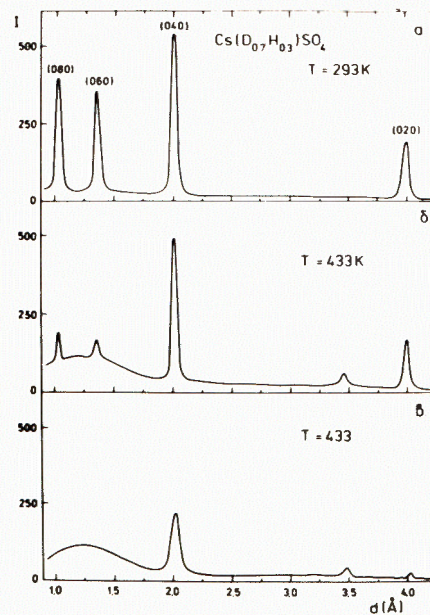


Рис.5. Распределение интенсивности в некоторых узлах обратной решетки CDS в секторе при (0k0): а/ исходном состоянии /до нагрева/, б/после перехода II → I и охлаждения до T = 293 К.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

Поведение монокристаллов CHS и CDS при фазовых переходах резко отличается от поведения соответствующих поликристаллических образцов. При нагревании поликристаллов наблюдаются довольно четкие изменения дифракционных спектров с примерным сохранением средней интенсивности пиков^{/8/}. Нагревание монокристаллов приводит к существенному ослаблению и даже полному исчезновению дифракционной картины для CDS при переходе II → I, а для CHS - уже при переходе III → II. На рис.2 и 3 приведены зависимости интегральных интенсивностей некоторых дифракционных пиков CDS от температуры при нагревании до $T = 433$ К и от времени после достижения температуры 433 К, а на рис. 4 представлены характерные дифракционные спектры этого кристалла, полученные до фазового перехода II → I, сразу после перехода и спустя 3,5 часа после него. Из рис.3 видно, что перестройка структуры сильно затянута во времени - интенсивность некоторых дифракционных пиков продолжает изменяться спустя даже 3,5 часа после начала перехода. При $T > 412$ К появляется ряд новых, в основном слабых по интенсивности пиков. Из вида двумерных сечений появившихся дифракционных пиков следует, что образование фазы I сопровождается разбиением кристалла на несколько /~ 10/ сравнительно крупных блоков. Возникающие в фазе I монокристаллические блоки наблюдались также с помощью поляризационного микроскопа^{/3/}. После охлаждения кристалл остается разбитым на произвольно ориентированные блоки /рис.5/.

Более сложные процессы происходят при фазовых переходах в монокристалле CHS. При нагревании до температуры ~ 370 К интенсивность пиков фазы III убывает до нуля /рис.6/, но пики промежуточной фазы II при этом не появляются. Дальнейший нагрев не приводит к появлению дифракционной картины, но сказывается на состоянии кристалла при охлаждении. После нагревания до $T \approx 370$ К и последующего охлаждения происходит частичное восстановление исходной дифракционной картины /рис.7/, если же кристалл был нагрет выше точки перехода в фазу I / $T > 414$ К/, то и после

охлаждения какие-либо дифракционные пики отсутствуют. При многократных нагревах и охлаждениях описанная картина повторялась.

Рис.6. Зависимость интенсивности отражения /200/ CHS от температуры. Скорость нагрева 0,25 град/мин.

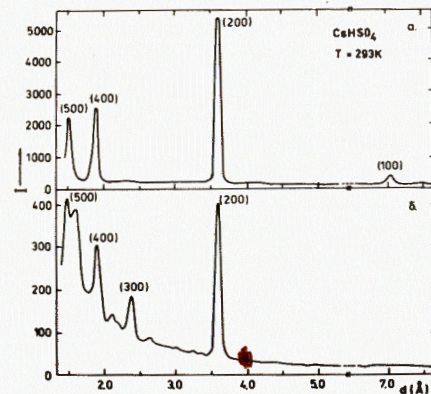
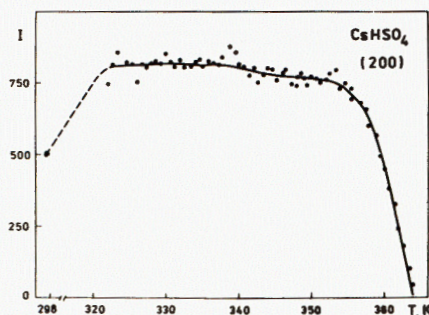


Рис.7. Восстановление дифракционной картины в CHS после перехода III → II. а/ - исходный дифракционный спектр /сектор $h00$ /, б/ - после нагревания до 370 К и охлаждения до 293 К. Интенсивность ряда пиков, например /100/ и /300/, сильно изменилась.

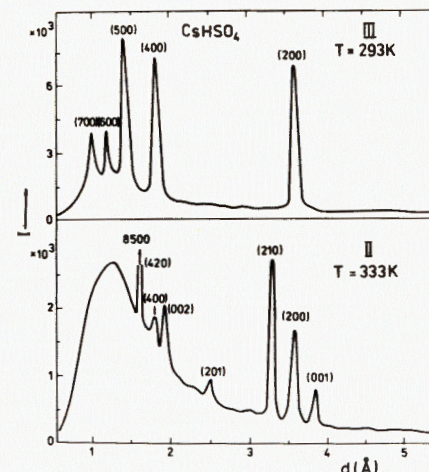


Рис.8. Фазовый переход III → II в CHS в атмосфере ~ 100% влажности. Дифракционные спектры /сектор $h00$ / при $T = 293$ К и 333 К.

Как отмечалось в работе^{/6/}, на процесс перехода поликристаллического CHS из фазы III в фазу II и обратно существенное влияние оказывает степень влажности образца. В связи с этим были проведены циклы нагревания до $T \approx 370$ К и охлаждения монокристалла CHS в атмосфере с относительной влажностью $\psi \approx 100\%$. Оказалось, что в этом случае уже при $T \approx 330$ К происходит переход в фазу II, кристалл разбивается на блоки, но число блоков невелико, уменьшение средней интенсивности дифракционных пиков незначительно /рис.8/. При охлаждении блочная структура кристалла сохраняется.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенного исследования можно суммировать следующим образом.

1/ Переход II → I в CDS сопровождается разбиением кристалла на блоки и протекает в течение длительного времени /несколько часов/.

2/ При переходе III → II в CHS, в том случае, если нагревание кристалла велось в атмосфере низкой влажности / $\psi \approx 30\%$ /, дифракционная картина практически полностью исчезает.

3/ После охлаждения CDS из фазы I, а CHS - из фазы II до комнатной температуры происходит частичное возвращение к исходному состоянию: восстанавливаются параметры и симметрия элементарной ячейки, но структурные параметры, по крайней мере некоторых атомов, изменяются, на что указывают изменения интенсивностей в дифракционных спектрах /рис.7/.

4/ После охлаждения CHS из фазы I до комнатной температуры дифракционная картина не возникает.

5/ Степень влажности атмосферы, в которой происходит нагрев кристалла, оказывает существенное влияние на процесс перехода. При $\psi \approx 100\%$ переход III \rightarrow II в CHS происходит быстро и практически во всем объеме кристалла.

6/ Разрушение монокристаллического состояния CDS при переходе II \rightarrow I и отсутствие дифракционных пиков от CHS в фазе I не позволили определить даже точечную группу этих кристаллов в суперионной фазе.

Перечисленные факты однозначно указывают на то, что оба перехода (III \rightarrow II и II \rightarrow I) сопровождаются значительной перестройкой атомной структуры, которая полностью завершается только в микрообъемах кристалла. В большей же части объема начавшийся процесс перехода атомов на новые позиции не доходит до конца, по-видимому, из-за возникновения многочисленных микротрещин, и структура становится разупорядоченной /происходит трансляционное и ориентационное плавление/. Неполное восстановление исходного состояния при охлаждении связано с этой же причиной. Такое предположение объясняет сильное влияние влажности окружающей среды на "легкость" перехода - проникающая в микротрещины вода уменьшает степень дефектности кристалла и таким образом способствует завершению перестройки структуры за ограниченное время. Соответственно этому различие в кинетике фазовых переходов в поли- и монокристаллах обусловлено присутствием в поликристаллических образцах значительных количеств адсорбированной воды, облегчающей и ускоряющей переход /6/.

На незавершенность перестройки атомной структуры при переходах указывает еще одно обстоятельство, четко наблюдаемое на рис.4,7,8, а именно - резкое увеличение диффузного фона на нейтронограммах в диапазоне межплоскостных расстояний $1 \div 2 \text{ \AA}$, что свидетельствует о потере дальнего порядка в значительной части объема кристалла.

В настоящее время отсутствуют достоверные экспериментальные данные по структуре фаз II и I в CHS и CDS, известны лишь параметры и симметрия элементарной ячейки фазы II CDS /8/. Если исходить из совпадения структур фазы II CDS и фазы II CHS, то, сравнивая кристаллографические данные фазы III CHS и фазы II CDS, можно все же сделать некоторые предположения относительно перестройки атомной структуры при переходе III \rightarrow II в CHS. Как отмечалось в /9/, с- и e-позиции в группе $P2_1/m$, которые соответствуют связыванию цепочек тетраэдров SO_4 атомами водорода

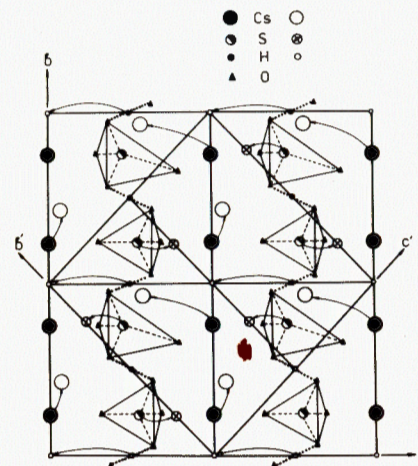


Рис.9. Предполагаемая структурная модель перехода III \rightarrow II в CHS /проекция на плоскость bc/. Знаки слева и справа от химических символов элементов обозначают положение атомов в ячейке соответственно до и после фазового перехода. Показаны возможные смещения атомов Cs, S и H; развороты тетраэдров SO_4 и переходы атомов H в e-позиции не показаны. с- и e-позиции пространственной группы $P2_1/m$ отвечают исходному размещению атомов H и Cs в ячейке.

вдоль осей b и c, энергетически оказываются почти эквивалентными. По-видимому, усиливающаяся при повышении температуры миграция атомов водорода между с- и e-позициями приводит к сжатию структуры вдоль оси c вследствие появления водородной связи, направленной по этой оси. На возможное существование такого явления указывает сравнение межатомных расстояний O-O в CHS и в изоморфной структуре CsH_2PO_4 /13/ в которой атомы водорода занимают как с-, так и e-позиции. Расстояние между атомами кислорода, соединенными водородом в с-позиции, составляет $2,472 \text{ \AA}$ в CsH_2PO_4 и $2,572 \text{ \AA}$ в CHS/атомы O/3/ и O/3' //, в то время как для e-позиции водорода соответствующие расстояния равны $2,537 \text{ \AA}$ в CsH_2PO_4 и $3,210 \text{ \AA}$ в CHS/атомы O/1/ и O/2' // . В действительности сжатия не происходит /оно было бы слишком сильным/, а происходит разворот тетраэдров SO_4 и переходы атомов Cs и H таким образом, что координатные оси b и c новой ячейки оказываются направленными почти по диагоналям старой /рис.9/. Сохранение винтовой оси 2_1 требует довольно больших перемещений атомов Cs /~ 2,5 \AA/ и разворотов тетраэдров SO_4 . Процесс, по-видимому, носит диффузионный характер, что и определяет наблюдающиеся в эксперименте замедленную кинетику и другие особенности фазового перехода III \rightarrow II в CHS.

Прямой проверкой этой модели может быть структурный эксперимент, выполненный на CDS при комнатной температуре. Другой возможностью является определение структуры кристалла CHS, выращенного в фазе II. Косвенной проверкой модели явилась бы информация о заселенности с- и e-позиций атомами водорода или дейтерия в фазе II.

По-видимому, не менее существенная перестройка структуры CHS и CDS происходит и при переходе II \rightarrow I. По аналогии с $CsHSeO_4$ /11/ и из данных работы /3/, в которой наблюдалась четверная ось сим-

метрии для оптических доменов в CDS в фазе I, можно ожидать, что структура фазы I имеет тетрагональную симметрию, чему, однако, противоречат нейтронограммы поликристаллов CHS и CDS в фазе I, содержащие дифракционные пики, неиндицирующиеся в тетрагональной решетке^{/8/}. Возможно, что проявление четверной оси является эффектом, связанным с пластичностью структуры кристалла в фазе I /свободное вращение тетраэдров SO₄, миграция атомов H и D/, на что косвенно указывают данные ЯМР-исследований^{/5/} и эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов^{/14/}.

Авторы благодарны А.И.Баранову, И.Натканцу, Ю.М.Останевичу и Н.М.Плакиде за плодотворное обсуждение полученных результатов и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, с. 381.
2. Baranov A.I. et al. Ferroelectrics Lett., 1984, 2, p. 25.
3. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Кристаллография, 1984, 28, с. 35.
4. Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Розанов О.В. ФТТ, 1984, 26, с. 38.
5. Blinc R. et al. phys.stat.sol.(b), 1984, 123, p. K 83.
6. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-83-855, Дубна, 1983.
7. Koiukaе M. et al. J.Phys.Soc.Japan, 1981, 50, p. 3187.
8. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 14-84-536, Дубна, 1984.
9. Itoh K., Ozaki T., Nakamura E. Acta Cryst., 1981, B37, p. 1908.
10. Ozaki T., Itoh K., Nakamura E. J.Phys.Soc. Japan, 1982, 51, p. 213.
11. Yokota S. J.Phys.Soc. Japan, 1982, 51, p. 1884.
12. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
13. Matsunaga H., Itoh K., Nakamura E. J.Phys.Soc. Japan, 1980, 48, p. 2011.
14. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-84-612, Дубна, 1984.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 октября 1984 года.

Балагуров А.М. и др.

P14-84-684

Особенности фазовых переходов в кристаллах CaHSO₄ и CsDSO₄ по данным дифракции нейтронов

Приведены результаты нейтронографических исследований особенностей фазовых переходов в монокристаллах CaHSO₄ и CsDSO₄. Установлены существенные различия в характере изменения дифракционной картины при нагревании кристаллов обоих соединений в диапазоне температур от комнатной до 440 К. Переход кристалла в промежуточную (II) и суперionicную фазы (I) сопровождается исчезновением дифракционной картины; при охлаждении образца исходное состояние частично восстанавливается, если температура нагрева не превышает температуры перехода в суперionicную фазу I. Переход в фазу I обладает замедленной кинетикой и сопровождается разбиением кристалла на блоки с произвольной ориентацией кристаллографических осей; охлаждение кристалла не восстанавливает исходного состояния. Высказано предположение о возникновении частично разупорядоченной структуры в высокотемпературных фазах I и II CaHSO₄ и CsDSO₄; предложена структурная модель перехода кристалла CaHSO₄ в промежуточную фазу II.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Balagurov A.M. et al.

P14-84-684

The Properties of Phase Transitions in CaHSO₄ and CsDSO₄ Crystals According to Neutron Diffraction Data

The results of neutron diffraction studies of peculiarities of phase transitions in CaHSO₄ and CsDSO₄ crystals are presented. Essential differences in the nature of changing the diffraction patterns at heating both compounds in the 293-440 K temperature range have been observed. The crystal transition into the intermediate (II) and superionic (I) phases is accompanied with disappearance of diffraction picture; at cooling a sample the initial state is partly restored, if the heating temperature did not exceed the temperature of transition into superionic phase I. The transition into phase I shows a slow kinetics and is accompanied by the splitting of a sample into blocks of arbitrary orientation of crystallographic axes; the crystal cooling does not restore the initial state. An assumption is made as to the appearance of partially disordered structure in high temperature phases I and II of CaHSO₄ and CsDSO₄; a structural model for transition into phase II of CaHSO₄ crystal is proposed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984