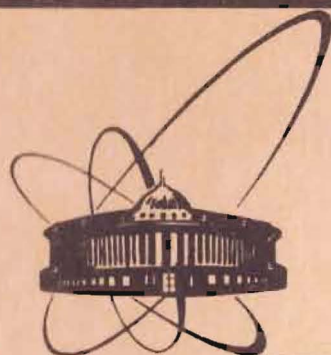


85-436



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-85-436

А.В.Белушкин, Я.Вонсицки, М.Голомб,¹ И.Натканец,
Н.М.Плакида, Л.А.Шувалов²

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ
И СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
В CsHSeO_4 МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

¹ Ягеллонский университет, Краков

² Институт кристаллографии АН СССР, Москва

1985

ВВЕДЕНИЕ

В экспериментах^{/1-3/} был обнаружен новый класс суперионных проводников среди кристаллов гидросульфатов и гидроселенатов. Высокая ионная проводимость $\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ / в них обусловлена диффузией протонов^{/3,4/}. Для выяснения микроскопического механизма суперионного перехода и роли протонов в нем в работах^{/5-7/} было проведено исследование упругого и неупругого рассеяния нейтронов в кристаллах CsHSO_4 (CHS) и $\text{CsH}_x\text{D}_{1-x}\text{SO}_4$ (CDS), $x = 0,3$. При этом было показано, что суперионный переход при температуре $T_c = 414 \text{ K}$ в CHS / $T_c = 412 \text{ K}$ для CDS / сопровождается структурным переходом из моноклинной фазы C_{2h}^2 ($P2_1/m$) в более симметричную, по-видимому, тетрагональную фазу D_{4h} ($4/mmm$) / см. также^{/8/} /. Значительные изменения испытывает при переходе и колебательный спектр решетки, в особенности полосы, связанные с либрациями групп SO_4 , а также с колебаниями протонов на водородных связях. Эти исследования позволили высказать предположение о статистическом разупорядочении протонов в суперионной фазе^{/5/} и построить модельную теорию суперионного фазового перехода^{/9/}.

Весьма близким по характеру является фазовый переход в суперионную фазу в кристалле CsHSeO_4 (CHSe)^{/1,4/}. Как и в CHS^{/8/}, суперионный переход при $T_c \approx 398 \text{ K}$ сопровождается сегнетоэластическим фазовым переходом $C_{2h} - D_{4h}$ ^{/10/}. Рентгенографическое исследование^{/10/} позволило определить параметры элементарной ячейки лишь при комнатной температуре: $a = 7,972 \text{ \AA}$, $b = 8,427 \text{ \AA}$, $c = 7,811 \text{ \AA}$, $\beta = 111,2^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$. Выше T_c кристалл обнаруживает пластические свойства, и поэтому параметры тетрагональной ячейки: $a = b = 4,18 \text{ \AA}$, $c = 7,20 \text{ \AA}$, были получены в^{/10/} лишь на основании изучения доменной структуры при сегнетоэластическом переходе.

Для выяснения механизма суперионного фазового перехода в кристаллах CHSe и сопоставления его с подобным переходом в CHS в настоящей работе проведено исследование неупругого некогерентного рассеяния нейтронов /ННР/ с одновременным изменением спектра дифракции нейтронов /ДН/ на порошке CHSe в интервале температур 110-425 K при нагревании и охлаждении образца.

В разделе 1 описана постановка эксперимента и приведены экспериментальные результаты, в разделе 2 - их обсуждение, в разделе 3 - выводы.

1. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

1.1. Условия эксперимента

Поликристаллические образцы CHSe получены путем синтеза по схеме: $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow 2\text{CsHSeO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$ с последующей однократной перекристаллизацией в H_2O и сушкой при 350 К в течение нескольких часов в вакууме. Масса образца составляла 29 г. Он помещался в плоскую алюминиевую кассету размером $150 \times 150 \text{ мм}^2$. От стенок порошок изолировался фторопластовой пленкой толщиной 20 мкм с целью предотвращения химической реакции. Пропускание образца составило около 95%. Кассета помещалась в криостат, позволяющий менять температуру от 80 до 500 К. Стабильность поддержания температуры составляла $\pm 0,2 \text{ К}$. Измерение и контроль температуры осуществлялись платиновыми термометрами сопротивления.

Измерения проводились на спектрометре КДСОГ-М¹¹. Для монохроматизации нейтронов, рассеянных на образце, использовался охлаждаемый азотом бериллиевый фильтр и расположенный за ним анализатор, собранный из пластин пиролитического графита. Ширина на полувысоте упругой линии составила 0,6 мэВ при средней энергии упругого пика 4,87 мэВ. Одновременно проводились измерения спектров ННРН для четырех углов рассеяния и спектра ДН для одного угла рассеяния. При нагревании образца измерения спектров ННРН проведены при температурах: 110; 293; 360; 375; 393; 405 К для углов рассеяния 30° , 50° , 70° , 90° , а также 80° , 100° , 120° , 140° соответственно. Для этих температур спектры ДН измерены при углах рассеяния $2\theta = 30^\circ$ и 70° . Для $T = 415$ и 425 К неупругие спектры были измерены при 30° , 50° , 70° , 90° , дифракция для $2\theta = 30^\circ$. При охлаждении образца спектры ННРН получены при 80° , 100° , 120° , 140° , а дифракция для $2\theta = 30^\circ$.

1.2. Спектры дифракции

В низкотемпературной фазе дифракция от порошка CHSe в основном хорошо согласуется с приведенными во введении параметрами моноклинной элементарной ячейки, определенными в¹⁰. Рефлексы при 4,25 Å и 4,8 Å отвечают дифракции на держателе кассеты и наблюдаются в фоновом спектре от криостата без образца.

При повышении температуры спектры дифракции начинают изменяться уже при $T = 360 \text{ К}$. Надо отметить, что каждый из спектров, приведенных на рис. 1Н, измерялся в течение $\approx 10 \text{ ч}$. Полная перестройка спектра завершается лишь при $T > 400 \text{ К}$, дальнейший нагрев образца не меняет спектра ДН. Такая картина позволяет предположить, что структурный фазовый переход начинается в порошке уже при 360 К. Этот переход сильно затянут по температуре, и в диапазоне 360 К - 400 К мы имеем двухфазную систему.

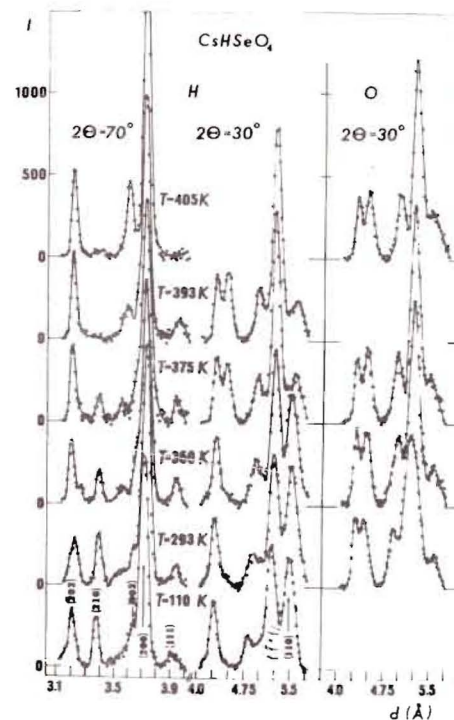


Рис. 1. Спектры дифракции от порошка CsHSeO_4 при различных температурах. Н - нагрев образца; О - охлаждение образца. Приведены экспериментальные данные после деления на спектр падающих на образец нейтронов и вычитания некогерентного фона.

В высокотемпературной фазе наблюдаемые дифракционные пики не индексируются приведенными во введении параметрами тетрагональной элементарной ячейки, предложенной в¹⁰. Для исследования симметрии и параметров ячейки высокотемпературной фазы необходимы исследования монокристаллов и рентгеновские измерения с высоким разрешением на порошках.

Как видно из рис. 1(О), охлаждение образца от 425 К с выдержкой его в течение нескольких часов при температуре 405; 375; 360 до 293 К, не привело к восстановлению исходного спектра ДН. После выдержки при комнатной температуре в течение 4 недель образец все еще оставался в двухфазном состоянии.

1.3. Неупругое рассеяние

Температурная зависимость спектров ННРН от исследуемого образца CHSe показана на рис. 2. Неупругая часть представляет собой сумму 8 спектров для углов рассеяния 30° , 50° , 70° , 80° , 90° , 100° , 120° , 140° после вычитания фона от пустого криостата. Результаты нормированы на 10^6 счета монитора, что соответствует примерно десяти часам измерения. Как можно видеть из рис. 2, основные изменения в спектрах ННРН происходят уже при $T = 360 \text{ К}$. В области частот 50-100 мэВ перестает наблюдаться одна из полюсов спектра. Упругая линия на рис. 2 отвечает углу рассеяния 30° и для удобства ее интенсивность увеличена вдвое. При $T = 360 \text{ К}$ наблюдается сильное падение интенсивности упругой линии. Дальнейшее повышение температуры оказывает значительно меньшее воздействие на спектры ННРН и интенсивность упругой линии. После охлаждения образца спектр ННРН, так же, как и спектр ДН, не возвращается к спектру исходной фазы. Сравнение спектров ННРН

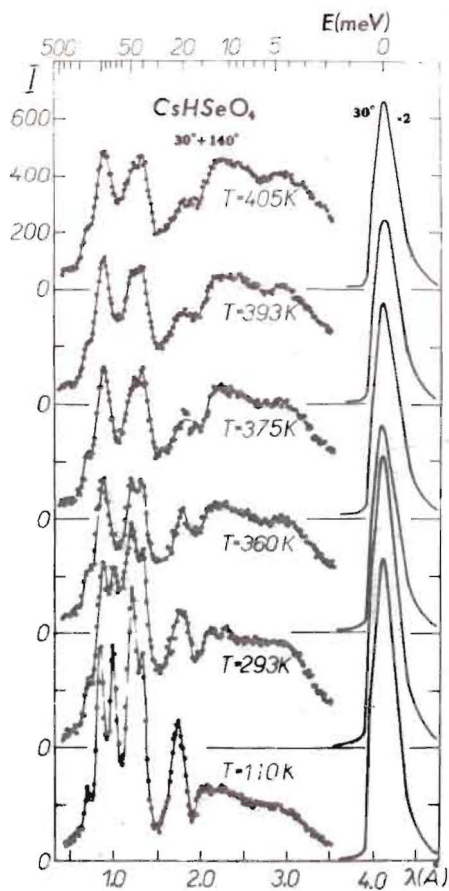


Рис.2. Времяпролетные спектры ННРН от порошка CHSe. По оси ординат - интенсивность, нормированная на 10^6 счета монитора.

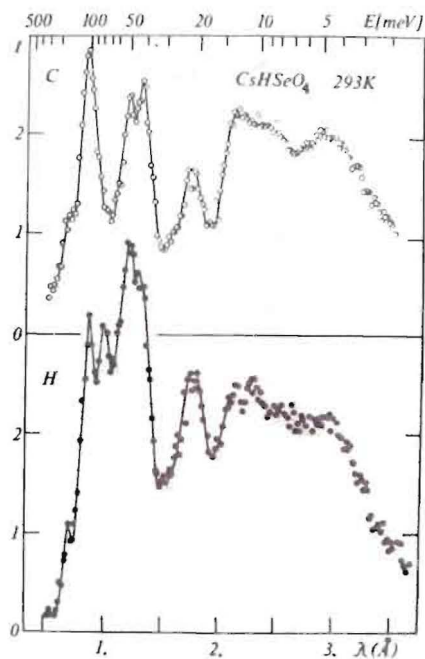


Рис.3. Времяпролетные спектры ННРН от CHSe при 293 К. Н - спектр от исходного образца; С - спектр от этого же образца, испытавшего фазовый переход.

при $T = 293$ К исходного образца и образца, испытавшего фазовый переход, показано на рис.3. Так же, как и спектр ДН, спектр ННРН не восстановился после 4 недель выдержки образца при комнатной температуре.

2. ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.4. представлены взвешенные плотности фононных состояний $G(\omega)$, вычисленные из спектров ННРН по формуле однофононного рассеяния в некогерентном приближении. Сравнение спектров

CHSe с аналогичными спектрами $\text{CHS}^{5/}$ выявляет их значительное сходство. Колебания кристаллической решетки CHSe, как и CHS, отвечают энергиям меньше 25 мэВ. В этой области энергий выделяются две полосы. Граничная энергия первой полосы для этих кристаллов равна примерно 16 мэВ, и с ростом температуры несколько сдвигается в сторону низких частот. В этой области энергий в спектрах ННРН не наблюдается существенных изменений при фазовом переходе. Вторая полоса имеет при $T = 110$ К ярко выраженный максимум при энергии 21 мэВ для CHSe и 23 мэВ - для фазы II CHS. Если рассчитать моменты инерции групп SO_4 и SeO_4 по размерам этих тетраэдров, приведенных в работах ^{13,14}, то они оказываются равными: $I_{\text{SO}_4} = 153 \cdot 10^{-40}$ г.см²; $I_{\text{SeO}_4} = 190 \cdot 10^{-40}$ г.см². В гармоническом приближении частоты либраций молекулярных групп SO_4 и SeO_4 должны быть связаны простой формулой: $\nu_{\text{SO}_4} / \nu_{\text{SeO}_4} =$

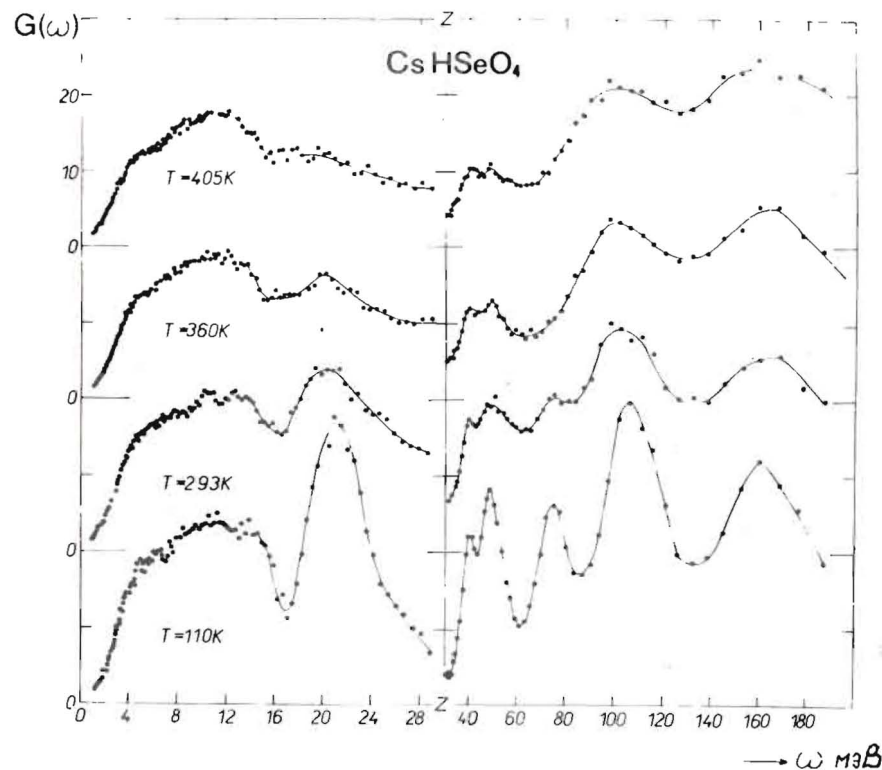


Рис.4. Функция $G(\omega)$ для CHSe, полученная из спектров на рис.2.

$= \sqrt{I_{\text{SeO}_4} / I_{\text{SO}_4}}$, если предположить, что соответствующие константы связи в обоих кристаллах одинаковы. В нашем случае это соотношение соблюдается с хорошей точностью, что позволяет предположить, что рассматриваемые полосы в спектрах CHSe и CHS действительно отвечают либрациям молекулярных групп. Этот вывод подтверждается и данными оптической спектроскопии^{/12/}. Смягчение и размытие пика с ростом температуры свидетельствует о росте ангармонизма торсионных колебаний групп SeO_4 и разупорядочении протонов на водородных связях.

Для оценки высоты барьера для либрационных колебаний групп SeO_4 на частоте 21 мэВ можно воспользоваться простой моделью потенциала в виде $V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos N\phi)$, где N - кратность периодического потенциала. Тогда, используя данные для момента инерции группы SeO_4 , получим следующую зависимость высоты барьера V_0 от N /решение данной задачи приведено, например, в^{/15/} /: $V_0/\text{эВ} = 6,0/N=2/$; $2,7/N=3/$; $1,5/N=4/$; $0,67/N=6/$. Величина барьера $V_0 = 67$ эВ при $N = 6$ неплохо согласуется с энергией активации $V \approx 0,6$ эВ, полученной при измерениях проводимости в^{/1/} при $T \leq 360$ К. Шестикратный барьер можно получить в предположении, что группа SeO_4 претерпевает изотропные реориентации, заключающиеся в наложении на реориентационное движение вокруг оси 2 порядка тетраэдра реориентаций вокруг оси 3 порядка. Такое наложение приведет к шести эквивалентным ориентациям тетраэдра. Данный механизм реориентаций был предложен для групп NH_4 в гидроселенате аммония NH_4HSeO_4 ^{/16/}.

Полосы на частотах около 40; 49 мэВ, согласно^{/12/}, можно отнести к внутренним колебаниям тетраэдра SeO_4 . По аналогии с CHS к таким колебаниям относится и полоса на частоте около 73 мэВ^{/5/}, не наблюдавшаяся в^{/12/}, вероятно, согласно правилам отбора для комбинационного рассеяния света. Полоса при 105 мэВ отвечает деформациям тетраэдра SeO_4 и связанным с ними колебаниям водорода перпендикулярно плоскости водородных связей - вне этих плоскостей - у (OH) колебанию. Смягчение и уширение с ростом температуры этой полосы также свидетельствует о разупорядочении водорода на связях. В результате смягчения и уширения эта полоса сливается с полосой при 73 мэВ, что приводит к исчезновению последней в спектрах ННРН. Здесь следует отметить, что если в CHS изменение спектра проявлялось вплоть до температуры суперионного перехода, то в CHSe основные изменения в спектрах ННРН завершаются при 360 К, т.е. почти на 40 К ниже температуры суперионного перехода, равной 398 К^{/1/}. Как отмечалось в пп.1.2 и 1.3, после нагревания образца выше T_c он не возвращается в исходное состояние в течение, по крайней мере, 4 недель. На рис.5 показаны функции $G(\omega)$ для CHSe, полученные из спектров, приведенных на рис.3.

Дополнительную информацию о механизме диффузии протонов можно получить, изучая температурную зависимость квазиупругого

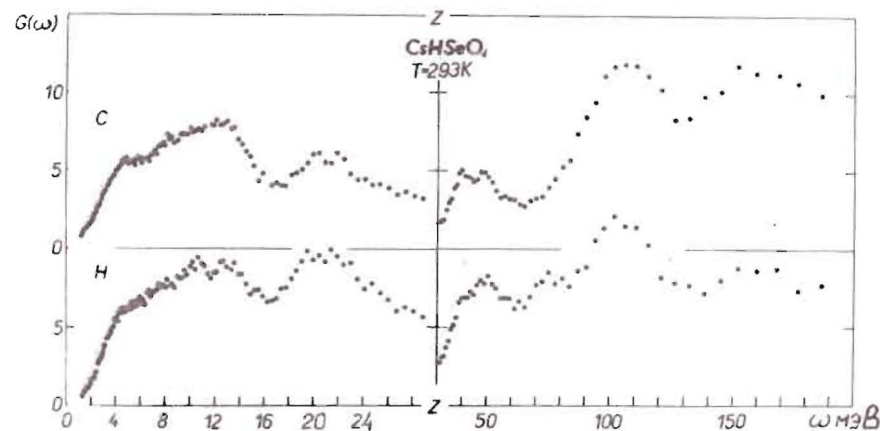


Рис.5. Функция $G(\omega)$ для CHSe, полученная из спектров на рис.3.

рассеяния нейтронов. Поскольку разрешение спектрометра $\Delta E = 0,6$ мэВ недостаточно для наблюдения изменения формы линии квазиупругого рассеяния, то нами была измерена лишь интегральная интенсивность упругого и квазиупругого рассеяния в интервале энергий $\Delta E = 1,65$ мэВ, отвечающем упругой линии в наших спектрах ННРН. На рис.6 приведена зависимость от температуры логарифма отношения интенсивностей при 110 К и данной температуре для угла рассеяния $30^\circ/Q \approx 0,79 \text{ \AA}^{-1}$ для центра упругой линии/.

Как видно, $\ln(I_0/I)$ увеличивается примерно в 4 раза при $T = 360$ К по сравнению с комнатной температурой, и в дальнейшем растет медленнее, включая и область фазового перехода при $T = 400$ К. Несколько иное поведение этой величины наблюдается в порошках CHS, что показано на рис.7, где основное изменение приходится на область фазового перехода при $T_c = 414$ К. Сплошной линией на рис.7 показано изменение проводимости $\lg(\sigma T)$, полученное в^{/1/}. Значительное уменьшение интенсивности упругого рассеяния в CHSe при 360 К и в CHS при 414 К может быть связано с ростом эффективного фактора Дебая-Валлера при появлении диффузии протонов или реориентационных перескоков

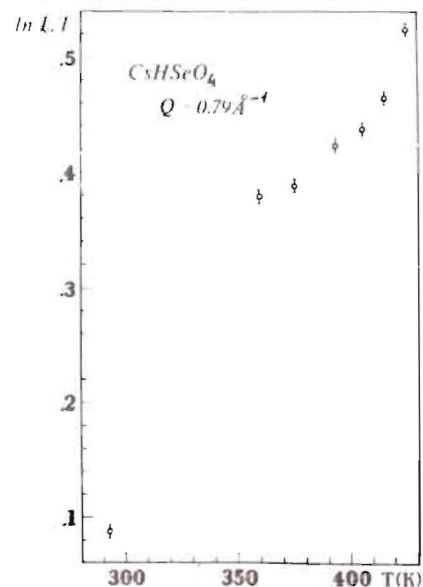


Рис.6. Зависимость $\ln(I_0/I)$ для CHSe от температуры.

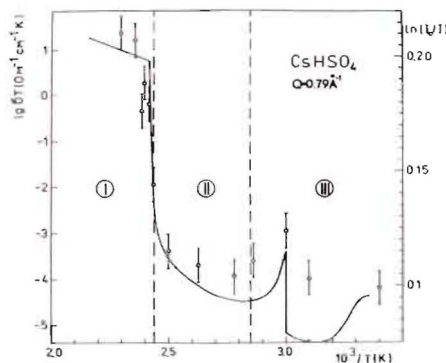


Рис.7. Зависимость $\ln(I_0/I)$ для CHS от обратной температуры. Сплошная линия - зависимость проводимости $\lg(\sigma T)$ от обратной температуры $1/T$. Римские цифры обозначают фазу образца.

групп SeO_4 -H или SO_4 -H соответственно. Последнее кажется более вероятным и коррелирует с наблюдаемым изменением спектра ННРН в области либрационных частот групп SeO_4 ($\nu \approx 21$ мэВ) и SO_4 ($\nu \approx 23$ мэВ^{1/5}).

Более подробную интерпретацию наблюдаемого изменения интенсивности упругой линии может дать дальнейшее исследование квазиупругого рассеяния с высоким разрешением $\Delta E \approx 10$ мкэВ/, необходимым для определения параметров в различных моделях диффузии протонов в исследуемых кристаллах.

3. ВЫВОДЫ

В целом проведенные исследования спектров ННРН и ДН на порошках CHSe позволяют сделать следующие выводы:

1. Структурный переход и сопутствующее изменение колебательного спектра решетки в этом кристалле начинается при его нагревании в области температур $T \approx 360$ К, значительно раньше суперионного перехода при $T = 398$ К^{1/1}. В этом отношении CHSe отличается от CHS, где основные изменения в структуре и спектре ННРН происходят вблизи температуры суперионного перехода.

2. При охлаждении образца, нагретого выше 400 К, структура и спектр ННРН его высокотемпературной фазы сохраняются в течение длительного времени. Значительно больший гистерезис при суперионном фазовом переходе в CHSe по сравнению с CHS регистрируется и в других экспериментах: диэлектрических^{1/1} и ЯМР^{4/}.

3. Описанный выше характер изменения спектров ДН и ННРН можно объяснить, предполагая, что частичное разупорядочение протонов и сопутствующие структурные изменения в кристалле начинаются задолго до суперионного перехода и носят активационный характер, возможно, связанный с реориентационными перескоками группы SeO_4 -H. При этом полное разупорядочение протонов и окончательная перестройка решетки происходят при суперион-

ном фазовом переходе 1-го рода - при нагревании выше 400 К не происходит заметных изменений в спектрах ДН и ННРН.

4. Для однозначной интерпретации механизма суперионного фазового перехода в CHSe необходимо определение структуры кристалла в низко- и высокотемпературной фазе и положения протонов в решетке рентгеновскими и нейтронографическими методами высокого разрешения. Значительный интерес представляет также проведение экспериментов по рассеянию света /КР и МБ-методами/ и измерение ультразвуковых аномалий при фазовом переходе.

Нами предполагается исследование дейтерированных порошков CsDSeO_4 и более детальное исследование температурного интервала 290-360 К.

Авторы благодарят Н.М.Щагину за приготовление образца, С.И.Брагина, Е.Браньковски, В.Олеярчик за помощь при проведении измерений, С.Олеярчик и И.Войняк - за помощь в подготовке рисунков.

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. Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Розанов О.В. ФТТ, 1984, 26, с.38.
4. Blinc R. et al. Phys.Stat. Sol.(b), 1984, 123, p. K83.
5. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, Р14-84-612, Дубна, 1984.
6. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, Р14-84-536, Дубна, 1984.
7. Балагуров А.М. и др. Р14-84-684, Дубна, 1984.
8. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Кристаллография, 1984, 29, с.1203.
9. Плакида Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, с.96.
10. Yokota S. J.Phys. Soc.Japan, 1982, 51, p.1884.
11. Балука Г. и др. ОИЯИ, Р13-84-242, Дубна, 1984.
12. Carter R.L., Edmonds R.V., McMahon J.J. Spectroscopy Lett., 1982, 15/5/, p.341.
13. Itoh K., Ozaki T., Nakamura E. Acta Cryst., 1981, B37, p.1908.
14. Александров К.С. и др. Кристаллография, 1980, 25, вып.6, с.1142.
15. Svare I., Thorkildsen G., Othes K. J.Phys.C: Solid St. Phys., 1979, 12, p.2177.
16. Москвич Ю.Н. Розанов О.В. Препринт ИФ СО АН СССР № 270 ф, Красноярск, 1984.

Рукопись поступила в издательский отдел
10 июня 1985 года