

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-85-773

А.М.Балагуров, Б.Мроз*, Н.Попа, Б.Н.Савенко

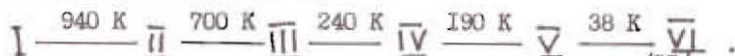
ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В КРИСТАЛЛЕ LiKSO_4
В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

* Институт физики Университета А.Мицкевича,
Познань, ПНР.

1985

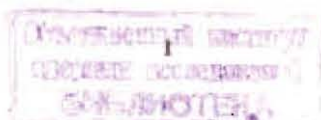
I. Введение

Физические свойства кристалла литий-калий сульфата LiKSO_4 (LKS) в последние годы широко исследовались самыми различными методами ^{/1+10/}, и при этом был обнаружен целый ряд фазовых переходов как в низко- (~ 38 , ~ 190 и ~ 240 К), так и в высокотемпературной (~ 700 и ~ 940 К) областях. На основании этих работ различные фазы LKS можно пронумеровать следующим образом:



Известно, что фазы IV и V - сегнетоэлектрические ^{/11/}, а фаза V еще и ферроэластическая ^{/12/}. Кристаллическая структура LKS определена только в фазе III при комнатной температуре рентгеновскими методами ^{/13/} (пространственная группа $P6_3$), а для остальных фаз окончательно еще не решен даже вопрос о точечной симметрии. В работе ^{/7/}, выполненной на монокристалльном рентгеновском дифрактометре, для фаз IV и V предложены группы симметрии $6mm$ и $mm2$ соответственно, а на основании экспериментов по дифракции нейтронов ^{/14/} переход IV \rightarrow V интерпретируется как $6mm \rightarrow 2$. В работе ^{/5/} утверждается, что переход III \rightarrow IV является переходом из гексагональной фазы с симметрией 6 в тригональную фазу с симметрией $3m$, а в результате исследований с помощью оптического поляризационного микроскопа цепочки фазовых превращений III \rightarrow IV \rightarrow V предлагаются ^{/10/} переходы $6 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Для фазы I высказывается ^{/4, 15/} предположение о симметрии $6/mmm$, а относительно фазы II недавно получены оптические данные ^{/15/}, что она ферроэластическая и, может быть, имеет ромбическую симметрию mmm . В работе ^{/9/} на основании измерений диэлектрической проницаемости делается вывод о существовании еще одной низкотемпературной фазы VI при $T < 38$ К и утверждается, что наблюдаемая в фазе V с помощью оптического поляризационного микроскопа картина доменной структуры сохраняется неизменной и в фазе VI. Существование доменной структуры в фазе VI дает авторам работы ^{/9/} основание опровергнуть предположение об идентичности фаз VI и III, высказанное в работе ^{/8/}.

В работах ^{/6, 8/} из данных ЭПР-экспериментов сделаны выводы о существовании нескольких несоизмеримых фаз при различных температурах в области фазового перехода IV \rightarrow V. В недавней нейтронографической работе ^{/16/} обращается внимание на замедленную кинетику фазовых переходов в LKS (время установления равновесия - сутки и более),



что, возможно, в какой-то степени объясняет противоречивость результатов разных экспериментов как относительно температур фазовых переходов, так и относительно симметрий различных фаз.

В настоящей работе сделана попытка решить спорные вопросы о существовании фазовых переходов и о симметрии фаз в LKS с помощью нейтронографического эксперимента. Известно, что ферроэластические фазовые переходы с понижением точечной симметрии (как предполагается, в LKS это переходы I → II, III → II и IV → V) приводят к изменению формы (расщеплению) узлов обратной решетки кристалла (см., напр., /17/). Геометрия расщепления узлов определяется симметрией как пара-, так и феррофазы, что и позволяет установить соответствующие точечные группы. Ранее нами проведен подробный симметричный анализ доменной структуры, возникающей при ферроэластических фазовых переходах в кристаллах LKS /17/. В этой работе рассмотрены случаи переходов из кристаллографических классов $6mm$ или 6 в класс $mm2$, 2 или 1 и получены формулы для параметров расщепления узлов решетки.

Эксперименты проведены на нейтронном дифрактометре по времени пролета с позиционно-чувствительной детекторной системой /18/. Эта методика является одним из наиболее удобных способов наблюдения окрестностей узлов обратной решетки кристалла /19/, так как сочетает в себе большую скорость набора данных и отсутствие каких-либо перемещений образца и детектора.

2. Эксперимент

Измерения дифракционных спектров от монокристаллов LKS были проведены в интервале температур от 15 до 960 K, исследовались области фазовых переходов IV → V, V → I, I → II-III. Образцы* представляли собой прямоугольные призмы с размерами $3 \times 3 \times 5$ мм³ или $5 \times 5 \times 0,7$ мм³ для работы с криостатом при низких температурах или печкой при высоких температурах соответственно. Стабильность поддержания заданной температуры была около 0,05 K в криостате и 1 K в печке. Скорости нагрева и охлаждения составляли 2 и 0,5 K в минуту соответственно и уменьшались в два раза при приближении к точкам фазовых переходов.

Все эксперименты выполнены на нейтронном дифрактометре ДН-2 /20/ на импульсном реакторе ИБР-2 /21/. Средний угол рассеяния 2θ составлял обычно 90° , параллельная регистрация дифракционных спектров

велась в интервале углов рассеяния $\pm 5^\circ$ от среднего угла и интервале длин волн $1,5 \div 12$ Å. Среднее время регистрации данных при фиксированной температуре составило 10 мин. Разрешение дифрактометра по длине волны — около 1% при $\lambda = 4$ Å, а угловое разрешение в разных экспериментах составляло от 7 до 25 угл. мин. Дифракционная информация регистрировалась в виде двумерных сечений с разверткой по длине волны нейтрона λ и по углу рассеяния 2θ . Обычно использовались 1024 канала по λ с шириной $\sim 0,01$ Å и 32 канала по 2θ с шириной ~ 18 угл. мин. В дальнейшем характерные точки ($\lambda, 2\theta$)-сечений (положения максимумов) переводились в обратное пространство кристалла. Связь экспериментальных координат ($\lambda, 2\theta$) с координатами ($x^*/a^*, y^*/b^*$) в обратном пространстве описывается формулами (7) работы /19/.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Переходы III → IV → V и симметрия фазы V

При охлаждении кристаллов LKS от комнатной температуры (из фазы III) до перехода в фазу V при $T_c = 189$ K положения и форма дифракционных пиков оставались неизменными. Это согласуется с тем, что переход III → IV связан только с перестройкой атомной структуры, заключающейся в небольшом развороте тетраэдров SO_4 и приводящей к повышению симметрии кристалла до $6mm$ /17/. При переходе в фазу V происходит расщепление узлов обратной решетки в сечении $[hkc]$ с одновременным увеличением интенсивности рассеяния в 3 раза. Эти эффекты наблюдались для всех исследованных узлов типа (hkc) ; для узлов $(00l)$ ни расщепления, ни заметного изменения интенсивности не наблюдалось. Фазовый переход IV ↔ V имеет обратимый характер с гистерезисом $2 \div 3$ K, и повторение (до 5 раз) температурных циклов дает устойчивые по конфигурации картины расщепления. Примеры измеренных двумерных сечений обратной решетки представлены на рис. 1 и 2 для окрестностей узлов (120) и (100) соответственно.

Как отмечалось во введении, наблюдаемое расщепление узлов связано с образованием в фазе V ферроэластических доменов, суперпозиция обратных решеток которых дает составную обратную решетку /22/. Каждый узел составной решетки состоит из компонент, количество которых и геометрия их расположения относительно исходного положения нерасщепленного узла определяются точечной симметрией как пара-, так и феррофазы. Из фаз III и IV возможны переходы в фазу с ромбической ($mm2$), моноклиной (2) или триклинной (1) симметрией. Триклинную

* Кристаллы были выращены в Институте физики Университета А.Мидлсвича, Познань, ПНР.

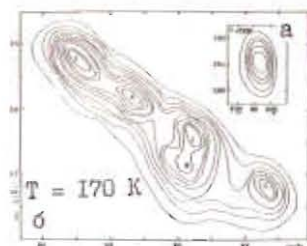


Рис.1. Сечение узла (120) в координатах $(\lambda, 2\theta)$:
а) при $T=293$ К в фазе III;
б) при $T=170$ К в фазе У.

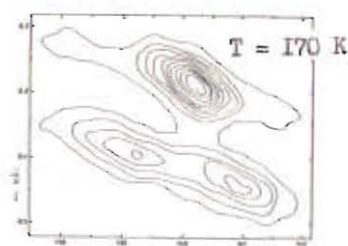


Рис.2. Сечение узла (100) в координатах $(\lambda, 2\theta)$ при $T=170$ К в фазе У.

симметрию фазы У оказалось возможным отвергнуть на основании анализа дифракционной картины от базисной плоскости (001). Пространственная группа $R\bar{3}$ исходной фазы III запрещает появление дифракционных пиков типа $(00l)$ с $l = 2n + 1$. Как оказалось, этот запрет действует и в фазе У, и, следовательно, при переходах III \rightarrow IY \rightarrow У возможно только понижение порядка винтовой оси до 2_1 . Выбор между группами $mm2$ и 2 произведен нами на основании результатов работы /17/. На рис.3 показано возможное расположение максимумов компонент составной обратной решетки для узла (120) в координатах $(\Delta H_{||}, \Delta H_{\perp})$ и $(\lambda, 2\theta)$ в предположении перехода в группу $mm2$. Характерной особенностью расщепления узлов при переходе $6/mmm \rightarrow mm2$ является образование шести компонент, четыре из которых лежат на прямой, перпендикулярной вектору \vec{H}_0 . \vec{H}_0 - вектор узла (120) в обратной решетке, $\Delta H_{||}$ и ΔH_{\perp} направлены соответственно вдоль и перпендикулярно вектору \vec{H}_0 . Сравнение рис. 1б и рис.3б показывает геометрическое подобие положений максимумов на этих рисунках.

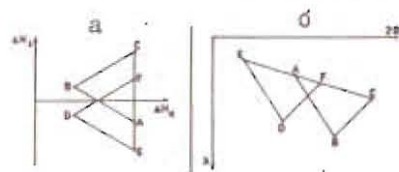


Рис.3. Схема расщепления узла (120) при переходе в фазу У:
а) в координатах $(\Delta H_{||}, \Delta H_{\perp})$;
б) в координатах $(\lambda, 2\theta)$.

Отсутствие четко выраженного пика в точке D можно объяснить малым числом доменов соответствующего типа. В принципе, такое же расщепление узла можно получить при переходе из $6/mmm$ в 2 , а именно (см. /17/), если $\chi_3 = \pm \sqrt{3} \eta / 2$, где χ_3 - изменение угла между \vec{a} и \vec{b} , $\eta = (\epsilon_1 - \epsilon_2) / 2$, $\epsilon_1 = \Delta a / a$, $\epsilon_2 = \Delta b / b$, \vec{a} и \vec{b} - базисные векторы ромбической элементарной ячейки фазы $6/mmm$. Однако такое искажение решетки представляется маловероятным,

и, скорее всего, переход идет из $6/mmm$ в $mm2$. Исходя из этого предположения и экспериментальных данных по расщеплению дифракционных максимумов были определены изменения параметров элементарной ячейки при переходе в фазу У: $\Delta a / a = -\Delta b / b = 0,018$, и поворот ячейки как целого вокруг оси \vec{c} на угол $\pm 15'$.

3.2. Фазовый переход У \rightarrow VI

На рис.4 показано сечение узла (120) составной обратной решетки кристалла LKS при двух температурах: 60 и 20 К, что соответствует фазам У и VI. При обеих температурах отчетливо видно расщепление дифракционного максимума, связанное с существованием в этих фазах ферромагнитической доменной структуры. Видно также, что конфигурация

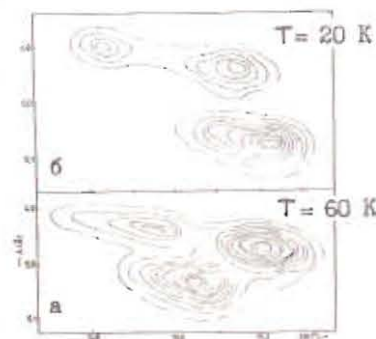


Рис.4. Сечение узла (120) в координатах $(\lambda, 2\theta)$:
а) при $T=60$ К в фазе У;
б) при $T=20$ К в фазе VI.

расщепления в фазе VI имеет другой вид, чем в фазе У, т.е. при переходе в фазу VI произошла перестройка доменной структуры кристалла. Таким образом, из наших результатов следует, что при переходе в фазу VI кристалл не возвращается в парафазу, как указывали авторы работы /8/, а переходит в фазу с доменной структурой, подобной доменной структуре фазы У, что наблюдалось и в работе /9/.

Отдельно следует отметить, что при многократных экспериментах с различными кристаллами LKS в интервале температур от 15 К до комнатной в направлении $(00l)$ и в сечении $[hk0]$ в направлениях, близких к (100) и (110) , спутанных рефлексов не наблюдалось, и, таким образом, данные /6,8/ о возникновении в LKS несоизмеримых фаз подтвердить не удалось.

3.3. Фазовые переходы I \rightarrow II \rightarrow III

В работе /15/ с помощью оптического поляризационного микроскопа наблюдалось возникновение доменной структуры в фазе II и была доказана её ферромагнитическая природа. Авторы /15/ предположили симметрию $6/mmm$ для фазы I (максимальная симметрия гексагональной решетки) и $mm2$ для фазы II. Следовательно, при переходах III \rightarrow II и I \rightarrow II должно наблюдаться расщепление дифракционных пиков, так же как при переходе IY \rightarrow У. Мы действительно наблюдали существенное изменение

формы и интенсивности дифракционных пиков при этих переходах, однако из-за меньшего, чем при переходе $IY \rightarrow Y$, искажения решетки отдельные компоненты на двумерных нейтронограммах не проявлялись. На рис.5 показан пик (100), измеренный при температурах 530 К (фаза Ш), 780 К (фаза П) и 960 К (фаза I).

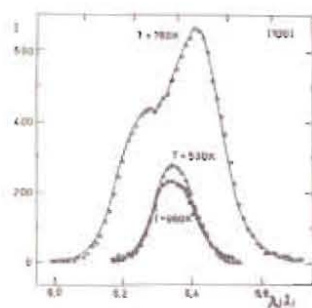


Рис.5. Дифракционный максимум (100) в фазе Ш при $T = 530$ К, в фазе П при $T = 780$ К и в фазе I при $T = 960$ К.

активационным эффектом, т.е. связано с уменьшением степени совершенства кристалла при возникновении ферроэластических доменов. Таким образом, наши результаты подтверждают ферроэластическую природу доменов в фазе П, но из них не удастся сделать заключения о симметрии этой фазы.

4. Заключение

Основные выводы работы состоят в следующем:

1. При нейтронографическом исследовании кристаллов LKs в интервале температур $15 \div 960$ К наблюдались четыре из пяти перечисленных во введении фазовых переходов, и, таким образом, подтверждено существование фаз I, II, III, Y и VI. Переход III \rightarrow IY не наблюдался, поскольку он не является ферроэластическим.

2. Вплоть до 15 К не наблюдалось возникновения рефлексов типа (00 l) с $l = 2n + 1$, что противоречит гипотезе о возникновении триклинной симметрии при $T < 189$ К.

3. В направлении (00 l) и в сечении $[hko]$ в направлениях, близких к (100) и (110), спутанных рефлексов не наблюдалось ни при каких температурах, и, таким образом, сообщения о возникновении в LKs несоизмеримых фаз подтвердить не удалось.

4. Расщепление дифракционных пиков, связанное с наличием доменной структуры, возникало в фазах II, Y и VI, из чего можно сделать вывод, что кристаллы в этих фазах – ферроэластик.

5. Геометрия составной обратной решетки, возникающей в фазе Y, хорошо совместима с предположением о переходе $IY \rightarrow Y$ как о переходе из 6×6 в 4×4 . Маловероятно, что фаза Y моноклинная.

6. Деформация решетки кристалла при переходе $IY \rightarrow Y$ состоит в дилатации по базисным направлениям с $\Delta a/a = -\Delta b/b = 0,018$ и повороте ячейки как целого вокруг оси \vec{c} на углы $\pm 15'$.

7. Наиболее вероятно, что в фазе I кристаллы принадлежат к гексагональной сингонии, а в фазе II – к ромбической.

Авторы благодарны А.И.Бескровному и И.Д.Датту за помощь в проведении измерений и Л.А.Шувалову за интерес к работе и полезные обсуждения.

Литература

1. Breczewski T., Krajewski T., Mroz B. *Ferroelectrics*, 1981, 33, p.9.
2. Mroz B. et al. *Ferroelectrics*, 1982, 42, p.71.
3. Sharma D.P. *Framana*, 1979, 13, p.223.
4. Bansal M.L. et al. *Framana*, 1983, 20, p.183.
5. Bansal M.L. et al. *Solid St. Comm.*, 1980, 36, p.1047.
6. Holuj P., Drozdowski M. *Ferroelectrics*, 1981, 36, p.379.
7. Tomaszewski P.E., Lukaszewicz K. *Phase Transitions*, 1983, 4, p.37.
8. Fonseca C.H.A. et al. *Solid St. Comm.*, 1983, 46, p.221.
9. Cach R. et al. *Ferroelectrics*, 1984, 53, p.337.
10. Ivanov M.R. *Ferroelectrics*, 1985, 64, p.329.
11. Fujimoto S. et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1984, 17, p.L35.
12. Krajewski T. et al. *Ferroelectrics*, 1984, 55, p.811.
13. Bradley A.J. *Phil. Mag.*, 1925, 49, p.1225;
Сандомирский П.А., Мешалкин С.С., Рождественская И.В. *Кристаллография*, 1983, 28, стр.67;
Karppinen M., Lundgren J.-O., Liminga R. *Acta Cryst.*, 1983, C39, p.34.
14. Balagurov A.M. et al. *phys. stat. sol.(a)*, 1984, 83, p.K117.

15. Krajewski T. et al. *Ferroelectrics Letters*, 1985, 4, p. 95.
16. Bhakay-Tamhane S., Sequeira A., Chidambaram R. *Acta Cryst.*, 1984, C40, p. 1648.
17. Балагуров А.М., Попа Н., Савенко Б.Н. ОИЯИ, PI7-85-450, Дубна, 1985.
18. Balagurov A.M. et al. *Nucl. Instr. Methods*, 1982, 193, v. 51, p. 617.
19. Balagurov A.M. et al. *phys. stat. sol. (a)*, 1979, p. 367.
20. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
21. Frank I.M., Pacher P. *Physica*, 1983, 120B, p. 37.
22. Rattu G.S. *Acta Cryst.*, 1962, 15, p. 596.

Рукопись поступила в издательский отдел
28 октября 1985 года.

Балагуров А.М. и др.

P14-85-773

Исследование структурных фазовых переходов в кристалле LiKS_0_4 в широком интервале температур

На нейтронном дифрактометре по методу времени пролета исследованы фазовые переходы и симметрия фаз кристалла литий-калий сульфата LiKS_0_4 . В интервале температур от 15 до 960 К наблюдались четыре из пяти известных по опубликованным данным фазовых переходов. Один из переходов не наблюдался, поскольку он не является ферроэластическим. Расщепление дифракционных пиков, связанное с наличием доменной структуры, возникало в трех фазах, из чего можно сделать вывод, что кристалл в этих фазах - ферроэластик. На основе результатов симметричного анализа возникающей при $T < 189$ К доменной структуры в ферроэластической фазе сделан вывод о ромбической $\text{mm}2$ -точечной симметрии этой фазы. Деформация решетки кристалла при переходе в эту фазу состоит в дилатации по базисным направлениям с $\Delta a/a = -\Delta b/b = 0,018$ и повороте ячейки как целого вокруг оси c на углы $\pm 15^\circ$.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод О.С.Виноградовой

Balagurov A.M. et al.

P14-85-773

Investigation of Structure Phase Transitions in LiKS_0_4 Crystal in a Wide Temperature Range

The phase transition and symmetries in LiKS_0_4 were studied by the neutron time-of-flight diffraction using the neutron diffractometer. Four from the five transition given in literature were found in the $15 \div 960$ K temperature range. One transition, having not a ferroelastic nature, was not observed. In three phases the splitting of the diffraction peaks, takes place due to domain occurrence, confirming thus their ferroelastic nature. The geometry of the splitting has pointed out the symmetry $\text{mm}2$ for phase appearing for $T < 189$ K. At the transition into this phase the unit cell deformation consists in a dilatation upon orthorhombic axes $\Delta a/a = -\Delta b/b = 0.018$ accompanied by a rotation around c axis with $\pm 15^\circ$ angle.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985