

Посвящается памяти К.С. Александрова

НОВЫЕ СВЕДЕНИЯ О ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В SrAlF_5

© 2011 г. В. С. Бондарев, А. Д. Васильев, М. В. Горев, С. В. Мельникова, Л. И. Исаенко*

Институт физики СО РАН, Красноярск

E-mail: msv@iph.krasn.ru

**Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*

Поступила в редакцию 10.06.2010 г.

Проведены исследования теплофизических характеристик кристалла SrAlF_5 на образцах различного качества, а также анализ результатов по исследованию теплового расширения и двупреломления в процессах нагрева–охлаждения в интервале температур 100–800 К. Обнаружены аномалии теплоемкости, положение которых на шкале температур зависит от качества образцов и термической предыстории. Рентгеноструктурные исследования SrAlF_5 показали отсутствие структурных фазовых переходов в исследованной области температур. Предполагается, что аномалии теплоемкости связаны с особенностью транспортных свойств данного кристалла.

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл SrAlF_5 активно исследуется в качестве матрицы для перестраиваемого твердотельного лазера, а также как материал для преобразователей частоты излучения на периодической поляризованной структуре. Во втором случае интерес основывается на теоретических предположениях и экспериментальных подтверждениях наличия сегнетоэлектрического состояния при комнатной температуре: $d_{33} \approx 0.1\text{--}0.8 \times 10^{-12}$ Кл/Н, наблюдение генерации второй гармоники (ГВГ) на порошковых образцах [1], наличие петли диэлектрического гистерезиса [2]. Экспериментально обнаруженные аномалии теплоемкости, диэлектрической проницаемости [1] и двупреломления [3] вблизи 700 К авторы связывают с сегнетоэлектрическим переходом $I4 \leftrightarrow I4/m$.

Однако есть другие данные: симметрия кристалла при комнатной температуре $I4_1/a$ [4], ГВГ на монокристаллах отсутствует, наличие центра инверсии подтверждено исследованиями поляризационных спектров ИК и КР [5]. Предполагается, что наблюдаемые аномалии физических свойств при температурах $T_{0\uparrow} = 715$ К и $T_{0\downarrow} = 710$ К связаны со структурным фазовым переходом $I4_1/a \leftrightarrow I4/m$, сопровождающимся упорядочением ионов фтора [6]. Эти выводы авторы сделали, исходя из расчетов значения энтропии перехода, по поведению электропроводности в высокотемпературной области. Кроме того, в области температур 350–600 К были замечены факты существования “метастабильного” состояния и эффектов памяти в процессах нагрева–охлаждения. Исследования [7] подтвердили, что

кристаллы SrAlF_5 , полученные методом Бриджмена, относятся к центросимметричной пр. гр. $I4_1/a$. Этот вывод был сделан не только из прямых рентгеновских исследований, но и на основе отрицательных результатов по измерению электро-механического коэффициента d_{33} , уровня второй оптической гармоники и петель диэлектрического гистерезиса. В процессах нагрева не было обнаружено аномалий теплового расширения и двупреломления вблизи $T_{0\uparrow} = 715$ К [7], тем самым было поставлено под сомнение существование предполагаемого в [6] структурного фазового перехода ($I4_1/a \leftrightarrow I4/m$).

В данной работе проведены тщательные исследования теплофизических характеристик кристалла SrAlF_5 , а также анализ результатов с использованием данных [7] по исследованию теплового расширения и двупреломления в процессах нагрева. Проведены рентгеноструктурные исследования при температурах 300, 600 и 770 К с целью определения симметрии кристалла при высоких температурах. Эксперименты проведены на образцах, полученных разными методами и с разной степенью стехиометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Кристаллы выращивались при $T \approx 1050$ К из высокотемпературного (~1600 К) расплава AlF_3 и SrF_2 или спеканием компонент. В процессе роста по методу Бриджмена сублимацию (из-за высокой летучести AlF_3) подавляли избыточным давлением в одну атмосферу за счет наполнения ампулы N_2 и добавлением CF_4 в качестве фтор-агента.

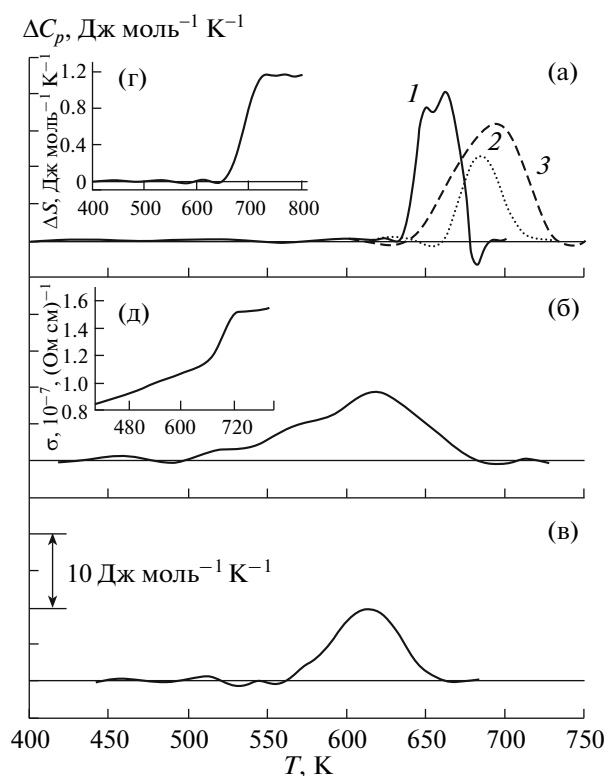


Рис. 1. Температурная зависимость избыточной теплоемкости монокристаллов SrAlF_5 : а – зависимость аномальной части теплоемкости $\Delta C_p(T)$ (кристаллизация № 1) (сплошная линия – второй нагрев; точки – третий нагрев; прерывистая линия – четвертый нагрев); б – поведение $\Delta C_p(T)$ (кристаллизация № 2); в – зависимость $\Delta C_p(T)$ (кристаллизация № 3); г – зависимость полного изменения энтропии $\Delta S(T)$ (кристаллизации № 1) (прерывистая линия); д – зависимость проводимости от температуры $\sigma(T)$, вычисленная из калориметрических данных.

В процессе выращивания из расплава проводились опыты с разным соотношением исходных компонент. Опыт № 1: в исходную реакционную смесь добавлялся избыток AlF_3 (~2 мас. %). Опыт № 2 проведен методом многократной перекристаллизации полученного вещества № 1 с отбором наиболее прозрачной части. При кристаллизации № 3 к веществу, полученному из опыта № 2, добавили AlF_3 (~5 мас. %). Кристаллизации № 4 и № 5 получены спеканием исходных компонент в закрытом графитовом тигле. Быстрое нагревание доводилось до температуры ≈ 1170 К, затем печь отключалась. При кристаллизации № 4 добавлялся избыток AlF_3 (~5 мас. %), при № 5 – около 10 мас. %. Полученные спеки представляли собой керамику, основной состав которой, согласно порошковой рентгенограмме, соответствовал SrAlF_5 .

Теплофизические исследования были выполнены на дифференциальном сканирующем мик-

рокалориметре ДСМ-10ма (ДСМ) в режиме непрерывных нагревов. В калориметрических экспериментах использовались ориентированные образцы, которые ранее исследовались в [7] для измерения двупреломления и теплового расширения. Размер пластинок среза (100) составлял около $2 \times 4 \times 5$ мм. Образцы упаковывались в алюминиевый контейнер без каких-либо теплопроводящих паст с тепловым контактом по плоскости (100). Керамические образцы перетирались в агатовой ступке до состояния мелкодисперсного порошка и также упаковывались в алюминиевый контейнер. Все измерения проводились при атмосферном давлении со скоростью нагрева и охлаждения 16 К/мин. Погрешность ДСМ исследований теплоемкости существенно выше, чем при измерениях на других калориметрах, например адиабатическом, и составляет $\approx 10\%$. Разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышал 1%.

На рис. 1 представлены данные исследований аномальной части теплоемкости кристаллических образцов в режиме нагрева. Следует отметить, что при первом нагреве на всех образцах никаких особенностей в поведении теплоемкости не выявлено. На рис. 1а представлены результаты трех повторных нагревов на образце из кристаллизации № 1. Обнаружена аномалия теплоемкости, максимум которой постепенно смещается в сторону высоких температур: $T_1 \approx 664$, $T_2 \approx 685$ и $T_3 \approx 694$ К. При втором нагревании на зависимости теплоемкости от температуры наблюдаются два пика, которые не удалось разделить из-за их близости. При последующих нагревах фиксируется только один пик. Аномальная часть теплоемкости $\Delta C_p(T)$ наблюдается в широком интервале температур $\Delta T \sim 70$ К. При обработке калориметрических результатов были получены интегральные термодинамические характеристики этой аномалии. Энтальпия происходящего процесса $\Delta H = \int \Delta C_p(T) dT$ при трех последовательных нагревах составляет: $\Delta H_1(T) = (586 \pm 60)$, $\Delta H_2(T) = (321 \pm 30)$ и $\Delta H_3(T) = (800 \pm 80)$ Дж/моль. Энтропия, соответствующая аномальному поведению теплоемкости, была рассчитана интегрированием функции $\Delta C_p(T)/T$. Полное изменение энтропии составляет $\Delta S_1 = (0.9 \pm 0.1)$, $\Delta S_2 = (0.47 \pm 0.1)$ и $\Delta S_3 = (1.16 \pm 0.1)$ Дж/мольК соответственно.

Исследования теплоемкости в образцах из кристаллизаций № 2 и № 3 также показали наличие ее аномального поведения (рис. 1б, 1в). Обращает на себя тот факт, что в кристаллах № 1 и № 3, где ранее [7] были обнаружены включения оксифторида алюминия AlOF , образовавшиеся из-за избытка AlF_3 , аномалии теплоемкости представляют собой острый пик. В чистом образце № 2,

без примесей и включений, аномалия растянута и занимает область температур 500–700 К. В то же время величина изменения энтальпии для всех образцов в пределах ошибки составляет одинаковую величину: $\Delta H = (750 \pm 150)$ Дж/моль. Обнаружить аномалию теплоемкости в режиме охлаждения не удалось из-за недостаточной чувствительности микрокалориметра при таких высоких температурах и слабости наблюдаемого теплового эффекта. Исследования в диапазоне температур 100–300 К не выявили каких-либо особенностей в поведении теплоемкости кристалла SrAlF₅.

На рис. 2 представлены результаты исследований теплоемкости керамических образцов из кристаллизаций № 4 и № 5 с различной степенью стехиометрии компонент. Во всех случаях наблюдается аномальное поведение теплоемкости в двух температурных областях: ~550 и ~700 К. При повторных нагревах аномалия ~550 К постепенно смещается в область более высоких температур, приближаясь и накладываясь на тепловой эффект при ~700 К. Эта сложная картина пиков характеризуется плохой воспроизводимостью при повторных экспериментах и связана с разной термической предысторией, зависящей от скорости охлаждения.

Температурная зависимость решеточной теплоемкости в ДСМ-исследованиях аппроксимировалась гладкой полиномиальной функцией, совпадающей с экспериментальной кривой вне аномального поведения теплоемкости. При экстраполяции решеточной составляющей в область более высоких температур величина теплоемкости кристалла SrAlF₅, согласно закону Дюлонга–Пти, стремится к классическому значению $C_p \approx 174$ Дж/мольК. Отклонение аномальной составляющей от решеточной теплоемкости составляет ~8%. Во всех проведенных опытах, как и в [1], получено небольшое значение энтропии аномальной части теплоемкости $\Delta S = 1.2$ Дж/мольК. Такая величина характерна для фазовых переходов типа смещения и не соответствует процессам упорядочения, предполагавшимся в [6].

Описание рентгеноструктурных исследований кристалла SrAlF₅ сделано в [7]. Структурные данные получены с помощью рентгеновского автодифрактометра SMART APEX II с двухкоординатным CCD-детектором на MoK_α-излучении. Измерения проводились в пределах до $2\theta_{\max} = 58^\circ$ при температурах 300, 600 и 770 К. В результате исследований установлено, что при комнатной температуре структура SrAlF₅ представляет собой тетрагональную ячейку с группой симметрии $I4_1/a$ с параметрами ячейки $a = b = 19.89(1)$, $c = 14.323(7)$ Å (большая ячейка) [7]. В такой пространственной группе нет разупорядочения атомов фтора и димерные комплексы [Al₂F₁₀] представляют собой два октаэдра с общим ребром. Эта

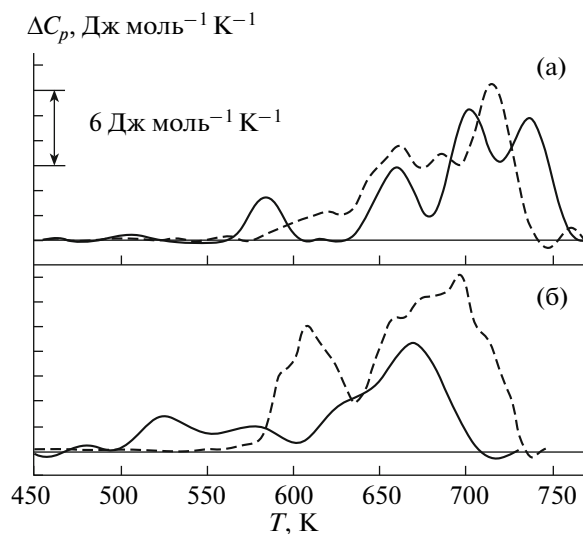


Рис. 2. Зависимость аномальной части теплоемкости $\Delta C_p(T)$ для керамических образцов с разным соотношением исходных компонент: а – $\Delta C_p(T)$ (кристаллизация № 4) при повторном нагреве (сплошная линия); прерывистая линия – последующий нагрев; б – $\Delta C_p(T)$ (кристаллизация № 5) при повторном нагреве (сплошная линия); прерывистая линия – последующий нагрев.

группа симметрии выбрана с учетом дополнительных, хотя и слабых отражений, вынуждающих принять модель с увеличенным в 4 раза объемом ячейки [7]. На обратном изображении кристалла SrAlF₅ (рис. 3а) видны слои таких отражений, отмеченные стрелками. При их отсутствии выбирается модель структуры с группой симметрии $I4/m$ и “малой” ячейкой $a = b = 14.076(2)$, $c = 7.1683(9)$ Å. Структура SrAlF₅ с такими характеристиками [4] имеет разупорядоченные димерные анионные комплексы [Al₂F₁₀]. Таким образом, существование структурного фазового перехода $I4_1/a \leftrightarrow I4/m$ вблизи 710 К, предполагавшегося в [6], должно сопровождаться исчезновением слабых “сверхструктурных” отражений при высоких температурах. Эксперименты показывают, что при нагревании образца дополнительные отражения сохраняются как при 600 К, так и при 770 К (рис. 3б). Таким образом, рентгеновские исследования не обнаружили никаких изменений в структуре и симметрии кристалла, за исключением теплового расширения. При 770 К параметры ячейки составляют: $a = b = 20.050(2)$, $c = 14.414(2)$ Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных экспериментов получены дополнительные доказательства в пользу мнения, предложенного в [7], об отсутствии в кристалле SrAlF₅ структурного фазового перехода

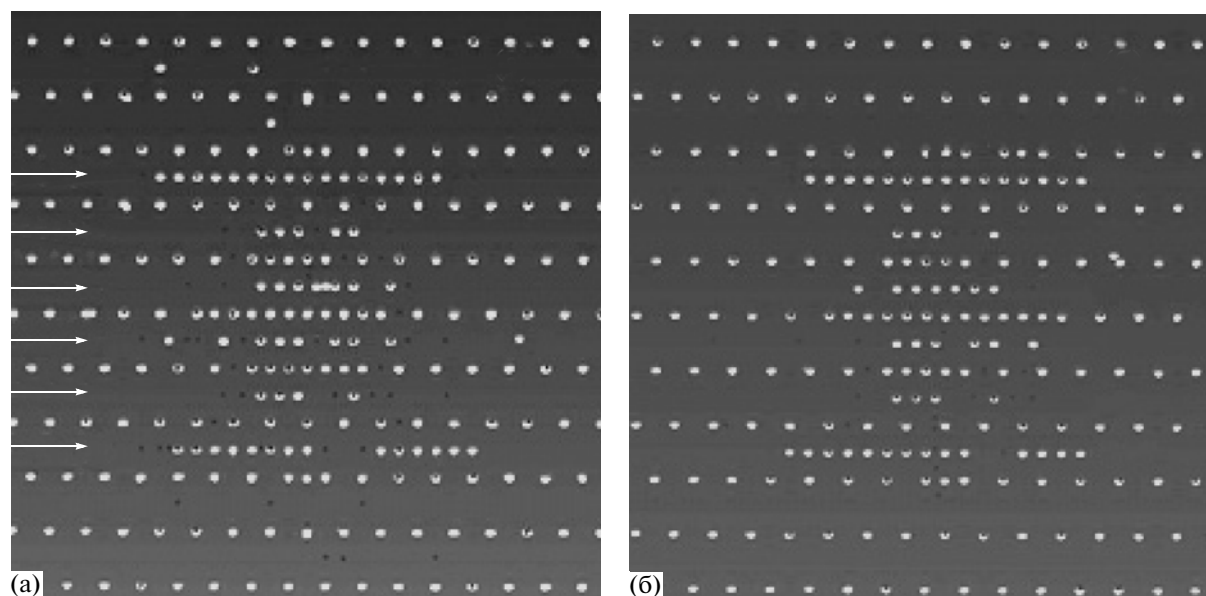


Рис. 3. Обратное изображение кристалла SrAlF_5 вдоль b : а – при комнатной температуре; б – при 770 К. Стрелками показаны дополнительные отражения.

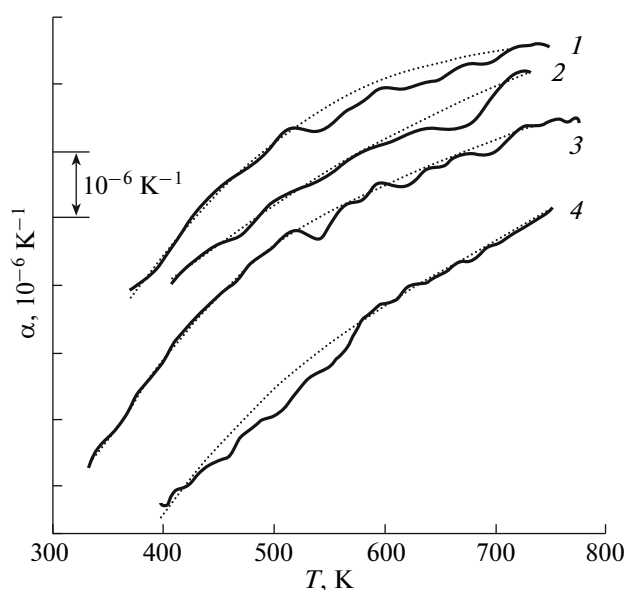


Рис. 4. Зависимость коэффициента линейного расширения от температуры $\alpha(T)$ (кристаллизация № 2): 1–3 – повторные измерения коэффициента $\alpha_a(T)$, 4 – $\alpha_c(T)$. Решеточная составляющая $\alpha(T)$, вычисленная с помощью комбинаций функций Дебая–Эйнштейна представлена в виде кривой из точек.

вблизи 700 К. Это предположение было сделано на основании высокоточных измерений температурных зависимостей двупреломления $\Delta n(T)$ и коэффициентов теплового расширения $\alpha_i(T)$. Прямые рентгеновские эксперименты, выполненные при температурах 300, 600 и 790 К, подтверждают этот вывод.

В настоящей работе, как и в [1], выявлено наличие одной или даже нескольких слабых аномалий на температурной зависимости теплоемкости кристалла SrAlF_5 в области температур 550–750 К. Кроме того, в кристалле наблюдались аномалии диэлектрической проницаемости и проводимости в этой температурной области [1, 6]. Из этого следует, что высокотемпературная аномалия в SrAlF_5 выявляется не всеми экспериментальными методами. Дифференциальный сканирующий микрокалориметр в настоящее время является наиболее универсальным прибором термического анализа в области высоких температур. Он независим относительно видов измеряемых тепловых эффектов и применяется для измерения теплоемкости и ее температурной зависимости, определения энергии и температуры различных фазовых и структурных превращений, для исследования кинетики этих явлений.

Измерения температурных зависимостей коэффициентов линейного расширения, выполненные в [7], не показали каких-либо особенностей в широком интервале температур из-за значительного разброса экспериментальных точек. В предлагаемой работе на первом этапе было выполнено сглаживание полученных данных по методу Савицкого–Голея [8], а затем из полученных данных с помощью комбинаций функций Дебая–Эйнштейна выделена решеточная составляющая линейного коэффициента теплового расширения. Результаты расчета представлены на рис. 4. На температурной зависимости коэффициента линейного расширения по обоим кристаллографическим направлениям видны неповторяющие-

ся от опыта к опыту отклонения от регулярного поведения $\alpha(T)$, превышающие ошибку измерений, в области температур 500–700 К. Таким образом, заметны корреляции между результатами измерения теплоемкости (рис. 1, 2) и коэффициентов теплового расширения (рис. 4).

На рис. 5 приведены результаты измерения главного двупреломления ($\Delta n = n_e - n_o$) компенсатором Сенармона с точностью $\pm 0.5 \times 10^{-6}$ в процессе нагревания. Получена гладкая кривая, описываемая полиномом второго порядка. Никаких аномалий не наблюдается. Однако в процессе охлаждения проявляются некоторые особенности. Так, в области температур 660–760 К имеет место ухудшение условий компенсации и, как следствие, понижение точности эксперимента из-за появившихся оптических неоднородностей. Кроме того, в кристалле можно наблюдать гистерезисные явления, связанные с замедленными релаксационными процессами. На вставке приведены результаты измерения двупреломления в процессе охлаждения со скоростью 0.2 К/мин после резкого изменения температуры от 800 до 720 К. Наблюдается отклонение от температурного хода, полученного при нагреве, в 3 раза превышающее точность метода. Примерно через 5 ч кривые нагрева и охлаждения совмещаются.

Как показано выше, форма и положение аномалий теплоемкости на шкале температур зависит от качества образца и температурного режима (рис. 1, 2). Они могут проявляться в области температур 500–700 К подобно аномалиям диэлектрической проницаемости [6]. Поэтому, исключив фазовый переход, предполагаем, что наличие аномалий проводимости, диэлектрической проницаемости и теплоемкости вблизи 700 К связано с особенностями транспортных свойств этого кристалла, которые тщательно исследовались в [6]. Увеличение проводимости кристалла на четыре порядка в диапазоне температур 300–700 К позволило авторам отнести соединение SrAlF₅ к разряду твердых электролитов. В общем случае зависимость проводимости от температуры в электролитах определяется соотношением Аррениуса вида

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta H_f/2 + \Delta H_m}{kT}\right),$$

где σ_0 – проводимость при абсолютном нуле; ΔH_f – энтальпия формирования заряженных частиц; ΔH_m – энтальпия перемещений заряженных частиц. В предположении, что сумма энтальпий формирования и перемещения заряженных частиц соответствует величине ΔH , экспериментально определенной из калориметрических данных (рис. 1г), была построена зависимость проводимости от температуры (рис. 1д). Наблюдается качественное согласие наших расчетов с экспериментальными результатами $\sigma(T)$ [6], но измерен-

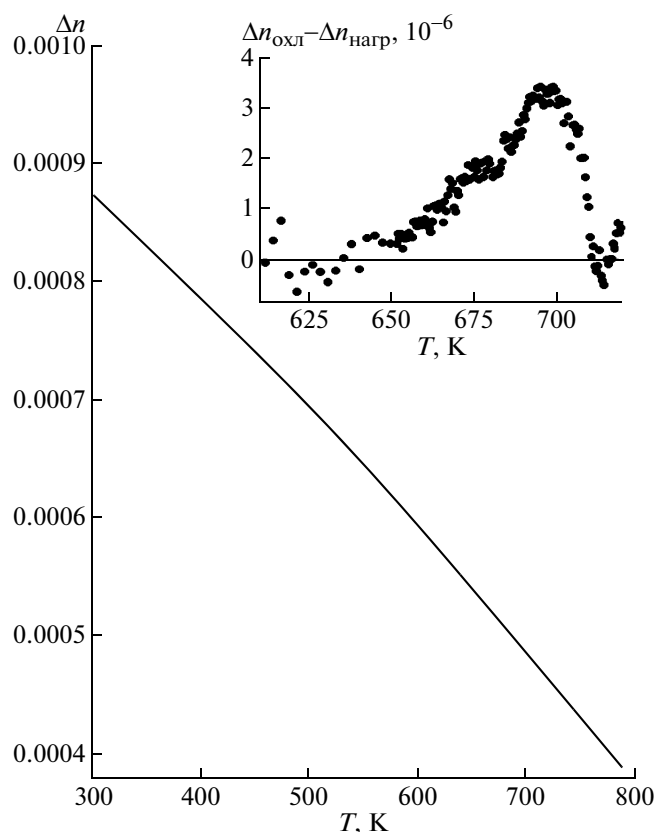


Рис. 5. Температурная зависимость главного двупреломления кристалла SrAlF₅ в режиме нагрева; вставка – отклонение температурного хода двупреломления в режиме охлаждения после резкого охлаждения от 800 до 720 К от кривой в режиме нагрева.

ная величина проводимости в области высоких температур больше рассчитанной примерно на 3 порядка. Скорее всего, этот факт указывает на наличие нескольких механизмов проводимости в области высоких температур.

Согласно исследованиям [6], в кристалле SrAlF₅ существуют две температурные области с различными временами релаксации: $T < 600$ К и $T > 600$ К. В низкотемпературной области термостатирование приводит к необратимым явлениям в режимах нагрева и охлаждения, тогда как выше 600 К наблюдаются обратимые процессы при термоциклировании. Принимая во внимание эти результаты [6], предполагаем, что аномалии теплоемкости и теплового расширения вблизи 550–650 К связаны с метастабильными необратимыми состояниями, возникающими в кристалле при охлаждении – появление в кристалле дефектов с низкой рекомбинационной динамикой. Как показано в [6], эти метастабильные состояния образуются в результате охлаждения со скоростью больше 0.01 К/мин.

Аномалия теплоемкости вблизи 700 К, возможно, связана с изменениями, происходящими

в системе анионных комплексов $[Al_2F_{10}]$ и дополнительными механизмами проводимости при высоких температурах по аналогии с диэлектрическими релаксорами. Как показано в [9, 10], аномалия теплоемкости, совпадающая с областью аномального поведения диэлектрической проницаемости, наблюдается при отсутствии структурного фазового перехода в результате изменений в системе реориентируемых полярных нанодоменов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования доказывают отсутствие структурного фазового перехода в кристалле $SrAlF_5$ в интервале температур 100–800 К. В то же время обнаружены слабые, размытые аномалии теплоемкости, теплового расширения в области 550–700 К. Установлено, что форма и положение этих аномалий на шкале температур зависит от качества образца и температурного режима (рис. 1, 2, 4) (подобно диэлектрической проницаемости [6]). Поэтому предполагаем, что эти аномалии проводимости и теплоемкости связаны с особенностью транспортных свойств данного кристалла. Эксперименты указывают на существование метастабильных необратимых состояний, для которых малая скорость охлаждения не приводит к квазистационарным состояниям. Кроме того, особенности могут быть связаны с изменениями, происходящими в системе заряженных комплексов и подключением дополнительного механизма проводимости при высоких температурах. Интегральные характери-

стики, такие как энтропия и энтальпия аномалий теплоемкости в монокристаллах и порошках $SrAlF_5$, определенные из теплофизических данных, не соответствуют процессам упорядочения, предполагавшимся в [6], а скорее всего связаны с образованием и небольшими перемещениями заряженных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента НШ-4645.2010.2 и Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 34.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abrahams S.C., Ravez J., Simon A., Chaminade J.P.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 4740.
2. *Shimamura K., Villora E.G., Muramatsu K., Ichinose N.* // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. 128.
3. *Canouet S., Ravez J., Hagenmuller P.* // J. Fluorine Chem. 1985. V. 27. P. 241.
4. *Kubel F.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1998. B. 642. S. 1481.
5. *Silva E.N., Ayala A.P., Mendes Filho J. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 7511.
6. *Silva E.N., Ayala A.P., Moreira R.L., Gesland J-Y.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 2511.
7. *Мельникова С.В., Исаенко Л.И., Горев М.В. и др.* // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 474.
8. *Savitzky A., Galay M.J.* // Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 1627.
9. *Горев М.В., Флеров И.Н., Бондарев В.С., Сью Ф.* // ЖЭТФ. 2003. Т. 123. Вып. 3. С. 599.
10. *Gorev M., Bondarev V., Sciau Ph., Savariault J-M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 4407.