

И. П. АЛЕКСАНДРОВА, В. Ф. ШАБАНОВ, В. И. ЮЗВАК,
член-корреспондент АН СССР К. С. АЛЕКСАНДРОВ

МЕХАНИЗМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА В $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Диэлектрическими и калориметрическими исследованиями было установлено, что в кристалле $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $T_c = -93,3^\circ\text{C}$ наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода, близкий к критической точке (1). Величина постоянной Кюри — Вейсса $C \sim 400^\circ\text{K}$ характерна для переходов типа порядок — беспорядок. С целью изучения микромеханизма перехода был проведен комплекс исследований: определение структуры соединения, включая координаты протонов (2), анализ градиентов электрических полей (г.э.п.) в местах локализации ядер Na^{23} и D^2 , исследование спектров комбинационного рассеяния (к.р.). Обобщение результатов этих работ и является предметом данной публикации.

1. При исследовании механизма поляризации, связанного с процессами упорядочения, прежде всего возникает вопрос о наличии в структуре постоянных дипольных моментов и ориентационной подвижности полярных и неполярных структурных единиц.

Структура кристалла $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в высокотемпературной фазе (пространственная группа $P2_12_12_1$) изображена на рис. 1. Молекулы воды, обладающие элементарным дипольным моментом $\sim 1,8\text{D}$ входят в ближайшее окружение ионов Na и образуют вместе с кислородами SeO_4 -групп характерный октаэдрический мотив. Оценка показывает, что в каждом натрий-кислородном столбце (см. рис. 1б) вдоль оси c существует составляющая дипольного момента $\sim 1,2\text{D}$ на ячейку, создаваемая молекулами воды. Эта составляющая в соседнем столбце ориентирована антипараллельно. Дипольными моментами в высокотемпературной фазе обладают также тетраэдрические группы: NH_4 ($p \sim 0,1\text{D}$), SeO_4 ($p \sim 0,05\text{D}$). Согласно требованиям симметрии, их дипольные моменты также взаимно скомпенсированы в объеме элементарной ячейки.

Водородсодержащие группы NH_4 , H_2O в параэлектрической фазе имеют высокую ориентационную подвижность: аммонийные группы реориентируются относительно более чем одной оси симметрии (однако их эффективная симметрия ниже кубической) (3), молекулы воды реориентируются относительно биссектрисы угла $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ с частотой $\nu_k \sim 10^5 - 10^6$ гц вблизи T_c (2).

В спектрах к.р. в области валентных колебаний воды наблюдаются две широкие полосы ($\sigma \sim 250 - 300\text{cm}^{-1}$), максимумы которых расположены у 3300 и 3400cm^{-1} . Аномально большая полуширина полос является общей закономерностью проявления водородной связи: положения максимумов этих полос соответствуют слабой H -связи. Сетка водородных связей между молекулами воды и SeO_4 -группами показана на рис. 1а (2).

В области внутренних колебаний $[\text{SeO}_4]^{2-}$ ионов в высокотемпературной фазе вместо единичной линии типа E (для симметрии T_d), наблюдается дублет с максимумами интенсивности при 326 и 340cm^{-1} . Появление этого дублета объясняется симметрией положения группы SeO_4 , так как из поляризационных спектров видно, что обе линии относятся к типу колебаний, полученному при рассмотрении корреляции между неприводимыми представлениями собственной группы симметрии иона, группы,

характеризующей его положение в кристалле и фактор-группы кристалла в параэлектрической фазе. Вырождение также снято и с колебаний типа F_2 . Характер искажения SeO_4 -группы соответствует симметрии типа C_{2v} .

2. При фазовом переходе наблюдаются определенные изменения в структуре, которые фиксировались по данным спектров я.м.р. (³, ⁵) и к.р.

Решеточные позиции ионов Na , NH_4 и SeO_4 структурно-эквивалентные в высокотемпературной фазе, ниже точки перехода становятся попарно-неэквивалентными (пространственная группа $P2_1$). Если в месте локализации ядер типа NaI характер распределения г.э.п. почти не меняется, то в решеточной позиции NaII главные оси тензора г.э.п. существенно изменяют свою ориентацию. Поскольку эквивалентные ионы Na входят в один натрий-кислородный столбец, столбцы октаэдров I и II на рис. 1 более не

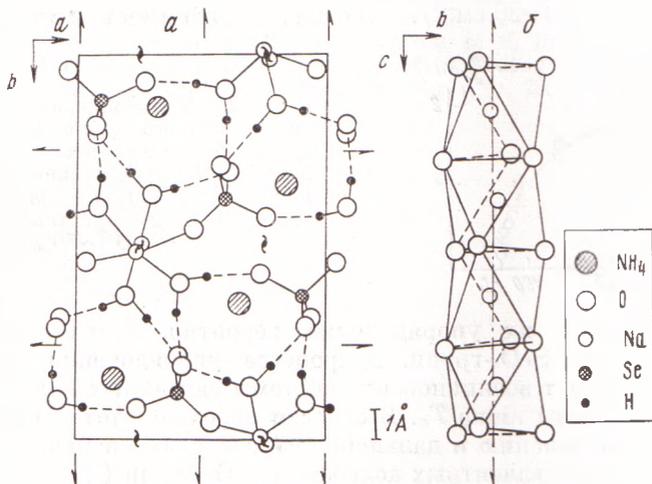


Рис. 1. а — проекция структуры $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на плоскость ab ; б — столбец $(\text{Na}-\text{O})$ -октаэдров вдоль оси c

эквивалентны. В результате вдоль оси c возникает поляризация за счет раскомпенсации в ячейке вкладов от дипольных моментов молекул воды. Из данных спектров п.м.р. известно, что ориентация $(p-p)$ -векторов молекул воды не меняется при фазовом переходе (⁴). И, таким образом, ориентация дипольных моментов молекул воды может измениться лишь за счет поворотов вокруг $(p-p)$ -векторов. Оценка этого вклада приводит к величине $p \sim 0,4 \text{ D}$ на ячейку. Ниже T_c , наряду с группами NH_4I , появляются более искаженные группы NH_4II с дипольным моментом $\sim 0,2 \text{ D}$ и сохраняется высокая ориентационная подвижность NH_4 -групп. Из спектров к.р. видно, что компоненты рассмотренного выше дублета смещаются к 320 и 352 см^{-3} ; увеличивается расщепление и других линий SeO_4 -группы. Симметрия этих групп сохраняется, но степень искажения слегка возрастает.

Спонтанная поляризация, рассчитанная из приведенных выше оценок дипольных моментов групп, даже в предположении их полного упорядочения не превышает $\sim 0,5 \text{ мкк/см}^2$. Это значительно меньше экспериментальной величины спонтанной поляризации насыщения $P_s > 2,0 \text{ мкк/см}^2$. Таким образом, величина P , исследуемого кристалла не определяется только упорядочением постоянных дипольных моментов структурных единиц; должен существовать также вклад в поляризацию, индуцированный ионными смещениями.

3. Перестройка структуры при фазовом переходе занимает интервал температур $\sim 15^\circ$ ниже T_c , что позволяет изучить особенности процесса упорядочения и его взаимосвязь с сегнетоактивными ионными смещениями. На рис. 2 по изменению расщепления δ центральной компоненты ре-

зонанса Na^{23} видно нарастание степени неэквивалентности решеточных позиций NaI и NaII ниже T_c . Параметр δ , характеризующий изменение г.э.п., определяется в основном изменением положения атомов ближайшего окружения NaII . Температурная зависимость $\delta(T)$, как видно из того же рисунка, следует ходу спонтанной поляризации $P_s(T)$ (сплошная кривая). Этот факт указывает на прямую связь ионных смещений в натрий-кислородных октаэдрах с параметром перехода. Можно полагать, что именно с этими смещениями и связано появление индуцированного вклада в спонтанную поляризацию.

Данные спектров к.р., полученные при $T \leq T_c$ позволяют установить взаимосвязь между смещениями в $(\text{Na}-\text{O})$ -октаэдрах и процессом упорядочения водородных связей. В сегнетоэлектрической фазе полосы водородной связи смещены в сторону меньших частот на величину $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ и сильно сужены ($\sigma = 10-20 \text{ см}^{-1}$). Это означает, что имеет место упрочнение

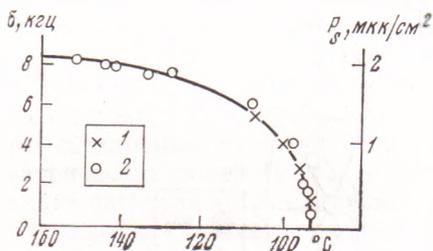


Рис. 2. Температурная зависимость квадрупольного расщепления δ центральной компоненты спектра я.м.р. Na^{23} . $c \perp H_0$, $b \parallel H_0$. Сплошная линия — поведение $P_s(T)$, 1 — кристалл $\text{NaNH}_4 \cdot \text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 — кристалл $\text{NaNH}_4 \cdot \text{SeO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ ($\sim 50\%$ D)

водородных связей и их упорядочение, вероятно, за счет уменьшения амплитуд колебаний SeO_4 -групп. В процессе упорядочения этих связей активную роль играет возникновение системы связанных колебаний SeO_4 -групп и молекул воды ниже T_c . В области перехода этот процесс хорошо наблюдается по появлению и дальнейшему росту интенсивности одной из компонент в спектрах валентных колебаний SeO_4 -групп (6).

Недавно была обнаружена * низкочастотная релаксация диэлектрической проницаемости ϵ в параэлектрической фазе. Явление диэлектрической релаксации наблюдается в диапазоне частот (10^5-10^6 гц), совпадающем с частотой ν_h процесса 180° -реориентации молекул H_2O вблизи T_c . Можно полагать, что существует вклад в P_s , определенным образом связанный с ориентационной подвижностью этой структурной единицы. Поскольку при 180° -реориентации дипольный момент молекулы H_2O не меняет своего направления, необходимо допустить, что с подвижностью воды связано появление индуцированного дипольного момента вдоль оси c . Таким образом, мы приходим к триггерному механизму возникновения спонтанной поляризации. В этом предположении становится ясной взаимосвязь между комплексом явлений, наблюдаемых в области перехода; появление ниже T_c связанных колебаний свидетельствует о наличии триггерной цепочки $\text{SeO}_4-\text{H}_2\text{O}$, укорочение и упорядочение водородных связей $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}-\text{Se}$ приводит к возникновению индуцированных дипольных моментов в натрий-кислородном октаэдре. Активная роль молекул H_2O в триггерной цепочке видна из отмеченных выше релаксационных явлений. Роль SeO_4 -групп в этом процессе следует из известного факта понижения на 80° точки Кюри в изоморфном сегнетоэлектрике $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7), что, по-видимому, связано с ослаблением водородных связей $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ в сульфате и меньшей массой SO_4 -групп. В рамках рассматриваемой модели естественно объясняется также отсутствие смещения точки Кюри при дейтерировании исследуемого кристалла.

Таким образом имеющиеся данные позволяют считать, что в кристалле $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается фазовый переход типа порядок — беспорядок триггерного типа. Для этих переходов характерно то, что процессы

* Неопубликованные данные М. П. Зайцевой и др.

упорядочения одного структурного звена индуцируют смещения, а с ними и поляризацию в другом элементе структуры. В исследуемом кристалле определенный вклад в поляризацию вносит также упорядочение постоянных дипольных моментов. Дальнейшие исследования позволят уточнить детали этого механизма.

Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Академии наук СССР
Красноярск

Поступило
19 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. С. Александров, И. П. Александрова и др., ФТТ, т. 11, 7, 2027 (1969).
² А. И. Круглик, В. И. Симонов, В. И. Юзвак, Кристаллография, т. 18, 2, 287 (1973).
³ И. П. Александрова, В. И. Юзвак, В. Н. Щербаков, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 35, 9, 1807 (1971). ⁴ И. П. Александрова, К. С. Александров, В. П. Крупная, ФТТ, т. 12, 4, 1024 (1970). ⁵ В. И. Юзвак, И. П. Александрова, В. Н. Щербаков, ФТТ, т. 13, 7, 1032 (1971). ⁶ J. P. Aleksandrova, V. Y. Yuzvak, V. F. Shabanov, J. Phys. Suppl., v. 33, 62 (1973). ⁷ Y. Makita, T. Sekido, J. Phys. Soc. Japan, v. 20, 6, 954 (1965).