

Фазовые переходы в смешанных кристаллах $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}\text{LiSO}_4$

© С.В. Мельникова, М.В. Горев, В.А. Гранкина

Институт физики им. Л.В.Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 16 января 1998 г.)

Исследованы структурные фазовые переходы в смешанных кристаллах $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}\text{LiSO}_4$ (x изменяется от нуля до единицы) в температурном интервале от точки плавления до температуры жидкого азота. На основе калориметрических (ДТА и ДСК) данных, результатов измерений двупреломления и поляризационно-оптических наблюдений построена полная фазовая ($T-x$)-диаграмма. Установлено, что кристаллы вырастают в большинстве составов ($x \leq 0.95$) в гексагонально-тригональной структуре KLiSO_4 . Замена К на более крупный Rb приводит к значительному увеличению области существования фазы $P31c$ и вытеснению высокотемпературной гексагональной фазы.

Тридимитоподобные кристаллы ALiSO_4 ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$) имеют структуру каркасного типа, построенную из чередующихся тетраэдров LiO_4 и SO_4 , объединенных вершинами в шестичленные кольца, в середине которых находится катион А. При больших ионных радиусах этого катиона может иметь место искажение гексагональной симметрии колец, как в случае Cs или Rb. Все названные представители семейства имеют существенно различающиеся последовательности фазовых переходов (ФП) в процессе понижения температуры. Различие в симметрии фаз связано с разными вариантами упорядочения тетраэдрических групп в них. В KLiSO_4 (KLS) и RbLiSO_4 (RLS) имеют место более сложные последовательности изменения симметрии при ФП по сравнению, например, с CsLiSO_4 , где имеется только один ФП.

Хотя свойства большинства названных соединений хорошо изучены, ответа на вопрос о том, почему именно в RbLiSO_4 и KLiSO_4 столь велико разнообразие фаз и ФП (по сравнению с CsLiSO_4 и NH_4LiSO_4), пока еще нет. Немало информации для решения этой задачи дают систематические исследования твердых растворов перечисленных веществ.

В смешанных кристаллах с большими катионами $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{LiSO}_4$ [1,2] даже малые добавки Rb и Cs в чистые вещества RLS и KLS резко понижают температуры переходов в моноклинную фазу $P112_1/n$, и затем она исчезает. В средней части фазовой диаграммы становится стабильной фаза $P2_1/c11$ с исчезающе малым моноклинным искажением элементарной ячейки, которая в чистом RLS имеет узкий интервал существования (475–458 К). Похожий вид имеет фазовая диаграмма $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ [3]. Но наиболее интересны, на наш взгляд, исследования твердых растворов RbLiSO_4 и KLiSO_4 — кристаллов, имеющих наиболее сложные последовательности смены фаз.

В первом из них наблюдаются следующие фазы: 1 — $Pm\bar{c}n$, $c = c_0$ выше 477 К; в узком температурном интервале 477–475 К найдена последовательность фаз несообразная—соразмерная сегнетоэлектрическая; между 475 и 458 К — моноклинная сегнетоэлектрическая фаза 3 — $P2_1/c11$, $c = 2c_0$; в области 458–439 К — фаза 4 — $P11n$, $c = 5c_0$; при более низких температурах

имеет место сегнетоэластическая фаза 5 — $P112_1/n$, $c = c_0$ [4].

В KLS найден иной порядок смены фаз при понижении температуры: 1* — $P6_3mmc$ или $P6_3mc$ выше 941 К, 2* — ромбическая $Pc2_1n$, $Pbn2_1$ или $Pm\bar{c}n$ (941–708 К); 3* — $P6_3$ (708–242 ↑, ↓ 201 К), 4* — $P31c$ (242 ↑, ↓ 201–178 К), 5* — Cc или $Cmc2_1$ ниже 178 К. Несмотря на активную работу с этим веществом, до сих пор остается много вопросов, связанных с симметрией фаз, их количеством и даже температурами ФП. Основные причины этих трудностей — сложное двойникование во всех фазах и сосуществование разных структур в некоторых температурных областях [5,6].

В настоящей работе представлены результаты исследований твердых растворов $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}\text{LiSO}_4$. Исследована фазовая ($T-x$)-диаграмма этого вещества методом поляризационно-оптических наблюдений пластинок разных ориентаций с использованием данных измерений двупреломления и тепловых аномалий.

1. Эксперимент

Монокристаллы для исследований получены медленным испарением соответствующих смесей водных растворов KLS и RLS при $T \approx 300$ К. Выращенные монокристаллы имели форму шестигранных таблеток для $x \leq 0.3$, шестигранных призм для $x > 0.8$ и игл для средних значений x . Образцы проходили обязательную проверку на количественный состав методами рентген-флуоресцентного и атомно-адсорбционного анализа. Как правило, соотношение Rb:K в кристаллах отличалось от заложенного в растворе. Наиболее крупные и качественные кристаллы получены в составах с малым x . Образцы для оптических исследований под микроскопом вырезались перпендикулярно и параллельно грани роста.

Область перехода гексагональная—тригональная фаза изучалась с помощью измерений двупреломления методом компенсатора Берека с точностью $\cong 10^{-5}$ в пластинках, параллельных грани роста. Этот метод использовался нами из-за возможности работать на мелких образцах, в которых выбирались монокристаллические области.

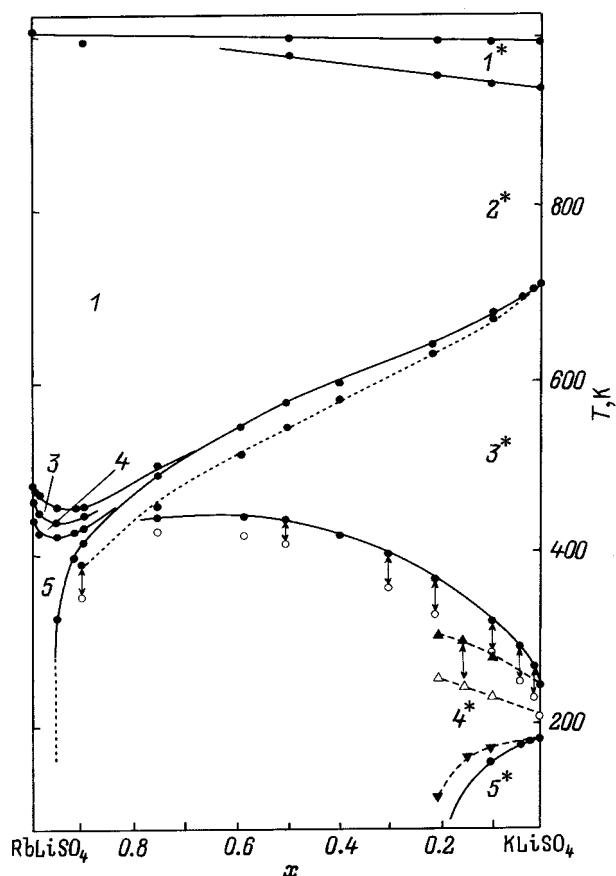


Рис. 1. Фазовая диаграмма твердых растворов $Rb_xK_{1-x}LiSO_4$. Треугольниками обозначены результаты работы [11].

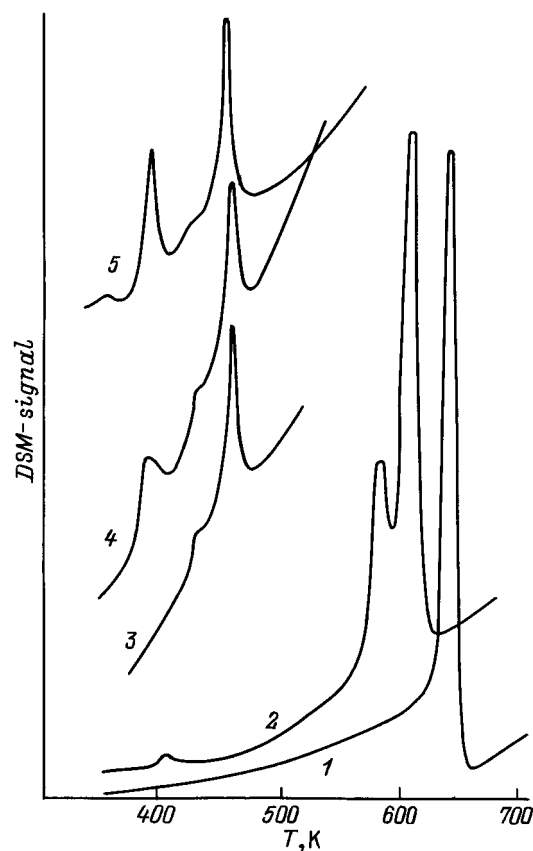


Рис. 2. Тепловые аномалии в кристаллах с различным содержанием Rb. $x = 0.12$ (1), 0.40 (2), 0.95 (3), 0.92 (4) и 0.90 (5).

Наличие тепловых аномалий определялось на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М в области 150–750 К при скоростях изменения температуры 8 К/мин, а также с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) до точки плавления и выше.

На рис. 1 представлена полученная нами фазовая диаграмма твердых растворов $Rb_xK_{1-x}LiSO_4$. Из наблюдений под микроскопом в поляризованном свете следует, что при комнатной температуре в твердом растворе реализуется оптически одноосная симметрия вплоть до величин $x \cong 0.95$. При нагревании она изменяется на ромбическую 2^* с характерными 120° двойниками и прямыми погасаниями. Температура этого ФП снижается от $\cong 700$ до $\cong 400$ К с увеличением x . Этот ФП носит черты реконструктивного со взрывоподобным растрескиванием образца и затягиванием его температуры. В ДСМ-измерениях этот факт отражается в наличии одного, двух и даже трех пиков теплопоглощения (кривая 2 на рис. 2). На рис. 1 эта область сосуществования двух фаз ограничена пунктирной линией снизу и имеет наибольшую ширину у составов с $x = 0.3–0.8$.

В зависимости от величины изменения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) составы можно разделить на две части: соединения с малым ($x = 0–0.5$) и боль-

шим содержанием Rb ($x = 0.9–1$) (см. таблицу). В первом случае обнаружены одна или несколько аномалий, соответствующих ярко выраженному фазовому переходу первого рода между фазами 2^* и 3^* . Изменение энтальпии составляет 5200–6800 J/mol и хорошо согласуется с данными, полученными в работах [7,8] для чистого KLS. Изменение энтропии, определяемое как $\Delta S = \Delta H/T$, в зависимости от x имеет величину в пределах 8.7–9.7 J/mol·K, близкую к значению $R \ln 3 = 9.13$ J/mol·K.

Параметры фазовых переходов, определенные из ДСМ-исследований

x	T, K	$\Delta H, J/mol$	$\Delta S, J/mol \cdot K$
0.00	709	6193	8.73
0.014	703	6794	9.66
0.02	699	6088	8.78
0.043	697	6398	9.16
0.22	663; 635	6343	9.76
0.40	622; 595	5236	8.80
0.75	433–530	3400	6.75
0.90	457; 418; 385; 356	2000	4.6
0.92	453; 425; 380	1440	3.21
0.95	458; 428	1600	3.5

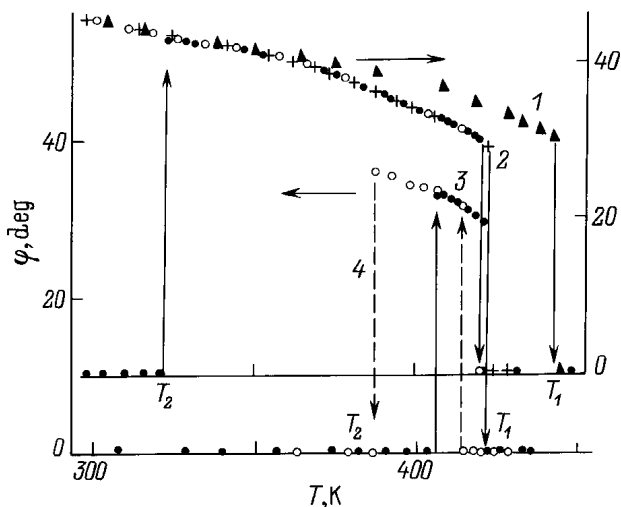


Рис. 3. Температурная зависимость угла поворота оптической индикатрисы в моноклинной $P112_1/n$ фазе $Rb_xK_{1-x}LiSO_4$. $x = 1.0$ (1), 0.99 (2), 0.95 ($\Delta T_1 = 2$ К, $\Delta T_2 = \infty$) (3), 0.90 ($\Delta T_1 = 16$ К, $\Delta T_2 = 20$ К) (4).

Во втором случае фиксируется несколько аномалий, связанных с различными фазовыми переходами. Аномалии довольно близки по температуре и размазаны, так что разделить их все невозможно. Оценка ΔH и ΔS дает для ФП 1–3: $\Delta H_{1-3} = 1000-1300$ J/mol, $\Delta S_{1-3} \cong 3-3.5$ J/mol·K. Изменение энтальпии и энтропии в результате переходов 3–4–5 составляет 400–600 J/mol и 1–1.6 J/mol·K соответственно.

В соединении с $x = 0.75$ суммарные изменения энтальпии и энтропии в результате нескольких ФП из ромбической фазы в тригональную составляют $\Delta H = 3400$ J/mol, $\Delta S = 6.75$ J/mol·K.

Малые добавки К и Rb в чистые вещества RLS и KLS резко понижают температуры переходов в сегнетоэластические фазы 5 ($P112_1/n$) (RLS) и 5* ($Cmc2_1$) (KLS) таким образом, что при $x \leq 0.95$ и ≥ 0.20 эти фазы уже отсутствуют в твердом растворе. На рис. 3 показано температурное поведение угла поворота оптической индикатрисы вокруг [001] в фазе 5 в разных составах относительно погасания в ромбической $Pmcn$. Зависимость $\varphi(T)$ во всех соединениях одинакова. Добавка К в $RbLiSO_4$ не влияет на характер ФП, а только смещает его температуру. Интересным в этом рисунке является то, что для некоторых составов угол φ может существовать в узкой температурной области, ограниченной снизу оптически одноосной фазой. Так, при $x = 0.90$ в процессе нагрева моноклинная фаза 5 существует в температурном интервале 407–423 К, а при охлаждении — 416–388 К. Кристалл с $x = 0.95$ вырастает одновременно в моноклинной фазе 5 (погасящие части) и оптически одноосной (непогасящие, темные области). В процессе нагрева при $T_0 = 323$ К такой образец начинает погасать полностью под углом $\varphi(T)$, а выше $T_1 = 410$ К $\varphi = 0$. При охлаждении

фазового перехода T_2 не обнаружено. Вплоть до температуры жидкого азота образец остается моноклинным. Но со временем (несколько часов при комнатной температуре) в кристалле вновь формируется оптически одноосная фаза, и описанный выше процесс можно повторить.

Граница между двумя оптически одноосными фазами $P6_3$ и $P31c$ исследовалась с помощью измерений температурных зависимостей двупреломления. Результаты представлены на рис. 4. Интересующий нас переход имеет характерный температурный гистерезис $\Delta n(T)$ шириной ≈ 50 К [9]. Добавка Rb в KLS сдвигает этот ФП вверх и стабилизирует тригональную симметрию при комнатной температуре. С увеличением x постепенно уменьшается величина скачка двупреломления δn и величины температурного гистерезиса ΔT . При $x = 0.00, 0.043, 0.014$ эти величины таковы: $\delta n = 3 \cdot 10^{-3}$, $\Delta T \approx 45$ К, а при $x = 0.57, 0.74$ $\delta n = 2 \cdot 10^{-3}$, $\Delta T \approx 20$ К с резким скачком двупреломления. Нужно отметить большую растянутость гистерезисной кривой в составах с $x = 0.22, 0.10$. Возможно, это объясняется сосуществованием фаз, характерным для KLS [1,2], или сильной зависимостью температуры перехода от x (рис. 1).

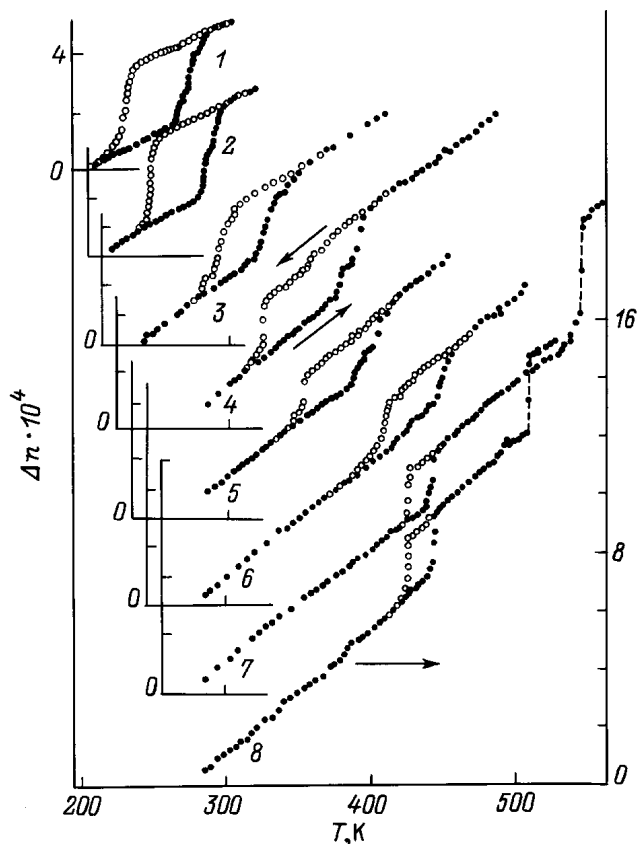


Рис. 4. Зависимость двупреломления от температуры вблизи перехода гексагональная–тригональная фаза $Rb_xK_{1-x}LiSO_4$. $x = 0.014$ (1), 0.043 (2), 0.1 (3), 0.22 (4), 0.30 (5), 0.50 (6), 0.57 (7) и 0.74 (8).

2. Обсуждение результатов

В настоящей работе мы исследовали фазовую ($T - x$)-диаграмму твердых растворов $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}\text{LiSO}_4$ от температуры жидкого азота до плавления вещества. Проведенные исследования позволили установить существующие в нем границы фаз (рис. 1).

Добавки ионов Rb в KLS повышают температуру самого верхнего структурного ФП из гексагональной фазы 1^* в ромбическую 2^* и постепенно приближают к температуре плавления таким образом, что при $x > 0.5$ две аномалии ДТА, сопровождающие эти два процесса, уже не разделяются. При этом мы не нашли границы, которая бы разделяла области существования фаз 1 (RLS) и 2^* (KLS). По этой причине предполагаем, что симметрия фазы 2^* KLS та же, что и в случае фазы 1 RLS, — *Pm3n*. Кроме того, из полученных данных можно полагать, что в RbLiSO_4 нет высокотемпературной гексагональной фазы.

С увеличением содержания Rb в твердом растворе температура реконструктивного перехода $2^* \rightarrow 3^*$ понижается, а температура перехода $3^* \rightarrow 4^*$ повышается так, что в большинстве составов при комнатной температуре имеет место тригональная симметрия. Таким образом, в полученных веществах наиболее устойчивой оказалась гексагонально-тригональная структура.

Двупреломление кристалла KLS очень широко исследовалось разными авторами [9–11] и др. Нужно отметить, что все они использовали для измерений наиболее чувствительные относительные методы, например компенсатор Сенармона. Использованный нами компенсатор Берекса позволяет измерять абсолютную величину двупреломления. Оказалось, что и в KLS, и в твердых растворах при комнатной температуре величина $\Delta n \approx 4 \cdot 10^{-4}$ ($\lambda = 630 \text{ nm}$) невелика и при охлаждении уменьшается до нуля вблизи 270 К. При дальнейшем понижении температуры двупреломление становится отрицательным. Как можно заметить из рис. 4, действительная температурная зависимость двупреломления в KLS выглядит несколько иначе, чем мы привыкли [9–11].

Исследованные нами вещества имеют так называемую "точку оптической изотропии" на шкале температур, которая зависит как от величины x , так и от длины волны света, так как вещества обладают большой дисперсией двупреломления. В пределах длин волн от красной до зеленой оно изменяется на $\delta n \approx 1 \cdot 10^{-3}$. Этот факт привлекает внимание возможностью практического использования исследованных здесь веществ в качестве материалов для узкополосных оптических фильтров, но мерздрическое двойникование является непреодолимым препятствием для осуществления такого проекта.

Исследования твердых растворов $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}\text{LiSO}_4$ с $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.50$ при температурах ниже комнатной были начаты в [11]. Авторы этой работы показали, что кристалл KLS с добавкой Rb испытывает те же ФП, что и чистый. Введение Rb сдвигает тригонально-

гексагональный переход к высоким температурам, а ФП в сегнетоэластическую фазу — к низким. В общих чертах наши результаты сходятся с [11]. Однако, как видно из рис. 1, фазовые границы на наших диаграммах существенно не совпадают с данными [11]. Мы наблюдали более сильное влияние замещения на температуры переходов. Возможные причины кроются в разных условиях измерения двупреломления. В наших измерениях образец находился в свободном состоянии, а в [11] — под одноосным сжатием в 50 bar. Согласно [10], под таким воздействием наблюдается смещение температуры сегнетоэластического ФП вверх на 7 К. Схожий эффект имеет место и при гидростатическом воздействии [12].

Однако такое объяснение не подходит для ФП между одноосными фазами. Согласно [12], этот ФП также смещается вверх при сжатии. Во избежание ошибок в определении x , считая, что состав может отличаться в разных пирамидах роста, мы проводили атомно-адсорбционный анализ прошедших исследования образцов.

Таким образом, из полученных данных следует, что гексагонально-тригональная структура KLiSO_4 является более устойчивой по сравнению с RbLiSO_4 и потому занимает почти всю площадь фазовой диаграммы (рис. 1). Частичная замена K на больший катион Rb способствует "разрыхлению" структуры и стабилизации симметрии $P31c$ с большим объемом элементарной ячейки [5,6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (проект 6F0157).

Список литературы

- [1] С.В. Мельникова, В.А. Гранкина, В.Н. Воронов. ФТТ **36**, 4, 1126 (1994).
- [2] S.V. Melnikova, A.D. Vasiliev, V.A. Grankina, V.N. Voronov, K.S. Aleksandrov. Ferroelectrics **170**, 139 (1995).
- [3] K. Kawamura, A. Kuramashi, N. Nakamura, H. Kasano, H. Mashijama, S. Nakanishi, H. Itoh. Ferroelectrics **105**, 279 (1990).
- [4] Y. Szyroishi, A. Nakata, S. Sawada. J. Phys. Soc. Jap. **40**, 911 (1976).
- [5] P.E. Tomaszewski, K. Lukaszewicz. Phys. Stat. Sol. (a) **71**, K53 (1982).
- [6] P.E. Tomaszewski. Phase Trans. **4**, 37 (1983).
- [7] Li Yin-Yuan. Solid State Commun. **51**, 6, 355 (1984).
- [8] S. Bhakay-Tanhane, C. Karunakaran, C. Vaidyo. High Temp. High Pres. **16**, 91 (1986).
- [9] W. Kleeman, F.J. Schäfer, A.S. Chaves. Solid State Commun. **64**, 7, 1001 (1987).
- [10] U.A. Leitão, A. Righi, P. Bourson, M.A. Pimenta. Phys. Rev. **B50**, 5, 2754 (1994).
- [11] R.L. Moreira, P. Bourson, U.A. Leitão, A. Righi, L.C.M. Belo, M.A. Pimenta. Phys. Rev. **B52**, 12 591 (1995).
- [12] S. Fujimoto, N. Yasuda, H. Hibino. Phys. Lett. **A104**, 1, 42 (1984).