

УДК 537.94

©1994

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ T, x ДИАГРАММЫ КРИСТАЛЛОВ $Rb_xCs_{1-x}LiSO_4$

С.В.Мельникова, В.А.Гранкина, В.Н.Воронов

Выполнены поляризационно-оптические исследования, исследования с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра, а также измерения двупреломления в широком интервале температур в твердых растворах $Rb_xCs_{1-x}LiSO_4$. Построена фазовая T, x диаграмма. Обнаружены новые фазовые переходы. Обсуждается возможная симметрия искаженных фаз.

1. В последнее время большой интерес со стороны как теоретиков, так и экспериментаторов проявляется к веществам, имеющим в определенном интервале температур фазы с большими периодами идентичности: модулированные, несоразмерные, а также «стекольные». В качестве объектов для таких исследований используются в основном кристаллы типа A_2BX_4 , в которых наблюдается большое разнообразие фаз и фазовых переходов.

$CsLiSO_4$ (CLS) и $RbLiSO_4$ (RLS) также относятся к этой группе соединений с псевдогексагональной структурой. В CLS имеет место фазовый переход из ромбической параэлектрической фазы I ($Pm\bar{c}n$) в моноклинную сегнетоэластическую II ($P112_1/n$) [1]. RLS обнаруживает последовательность фазовых переходов между шестью фазами [2]. Симметрии самой высокотемпературной I и низкотемпературной II фаз соответствуют двум фазам цезиевого аналога. Между 475 и 458 К имеет место моноклинная сегнетоэластическая фаза III ($P2_1/c11, c = 2c_0$), а в области 458–439 К (фаза IV) наблюдаются признаки как сегнетоэлектричества (петли диэлектрического гистерезиса), так и несоразмерности [2]. Симметрия этой фазы ($R11n$) под действием электрического поля изменяется на $P2_1cn$ ($c = 3c_0$). В узком температурном промежутке 475–473 К наблюдается последовательность фаз: несоразмерная \leftrightarrow соразмерная сегнетоэлектрическая подобно K_2SeO_4 или Rb_2ZnCl_4 .

Пространственные группы и структуры фаз I и II RLS и CLS одинаковы, параметры решетки близки, что дает возможность получить непрерывный ряд твердых растворов $Rb_xCs_{1-x}LiSO_4$, а наличие различных фаз в RLS позволяет предположить необычную фазовую диаграмму этого вещества. Попытки проведения таких экспериментов предпринимались в работах [3,4], где показано, что даже малые добавки Cs в $RbLiSO_4$ приводят к исчезновению фазы IV .

В настоящей работе представлены результаты исследования твердых растворов $Rb_xCs_{1-x}LiSO_4$. Фазовая T, x диаграмма этого вещества получена методом поляризационно-оптического наблюдения пла-

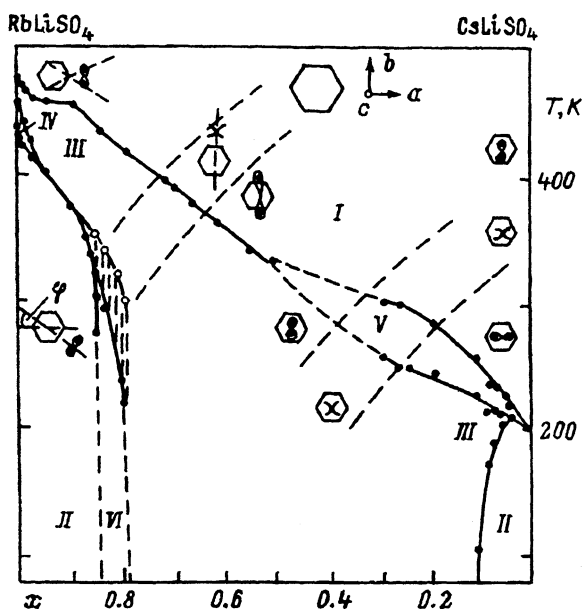


Рис. 1. Фазовая диаграмма и расположение оптической индикатрисы в $Rb_xCs_{1-x}LiSO_4$.

стинок разных ориентаций с использованием данных измерения дву- преломления и тепловых аномалий.

2. Монокристаллы для исследований получены методом медленно- го испарения из водного раствора и по методу Бриджмена из расплава смесей RLS и CLS. Полученные вторым способом поликристаллы два- жды растирались и проплавились в платиновой пробирке, затем ме- дленно охлаждались, проходя осевой градиент в печи ≈ 0.2 К/мм со скоростью ≈ 0.8 мм/ч. После этого кристаллы поступали на исследо- вания.

Выращенные из водного раствора кристаллы имели различную форму: шестигранные призмы для $x \approx 1 \div 0.8$, шестигранные пира- миды для $x \approx 0.7 \div 0.4$ и шестигранные таблетки для $x \approx 0.4 \div 0$. Кри- сталлы проходили обязательную проверку на количественный состав методом атомного адсорбционного анализа или рентгеновской люми- несценции. Исследования образцов показали, что, как правило, хими- ческий состав выращенных кристаллов не соответствует заложенному соотношению Rb:Cs. Наиболее удовлетворительные кристаллы по ка- честву и составу получены для $x \leq 0.3$, т.е. близки к $CsLi_2SO_4$, где при температуре роста имеет место параэлектрическая ромбическая фа- за. Здесь наблюдалось систематическое уменьшение x по отношению к заложенному в раствор. Составы с $Rb_{0.5}$ и $Rb_{0.6}$ получены расплав- ным методом, и количественный состав удовлетворительный. Однако вещества с $x = 1 \div 0.7$ вырастают обычно или с $x \approx 1$ или с $x \approx 0.85$ как из расплава, так и из водного раствора. По этой причине левая часть фазовой диаграммы изучена недостаточно.

Выращенные с большими трудностями монокристаллы ориентиро- вались рентгеновским способом по трем кристаллографическим напра- влениям [100], [010], [001], полировались и исследовались с помощью поляризационного микроскопа. Двупреломление измерялось методом

компенсатора Сенармона с чувствительностью $\sim 10^{-7}$. Наличие тепловых аномалий определялось на дифференциальном сканирующем микрокалориметре (ДСМ).

Исследования кристаллических пластинок в сходящемся поляризованном свете показали, что в полученных кристаллах происходит сильная деформация оптической индикатрисы по мере замещения $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ и при изменении температуры. На рис. 1 показано расположение острой биссектрисы по отношению к срезу (001), изображенному в виде шестиугольника. Плоскость оптических осей изменяет свое расположение от (010) при температурах ниже комнатной в CsLiSO_4 на (100) при $x \approx 0.5$ и на (001) в RbLiSO_4 . В соответствии с этим наблюдаются две переходные области, где имеет место оптическое изотропное состояние вдоль [001] и [010].

На рис. 1 представлена полученная нами фазовая диаграмма твердого раствора $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{LiSO}_4$. Моноклинная фаза II очень быстро выклинивается как со стороны RLS, так и со стороны CLS. Она отличается от других фаз в поле зрения микроскопа наличием двойников в срезе (001), различающихся разворотом оптических индикатрис на большой угол 2φ , который изменяется с температурой и исчезает при переходе в фазу IV в процессе нагрева. На рис. 2 показана температурная зависимость этого угла для различных составов. Видно, что с увеличением количества примесей в RLS и CLS переход приобретает все более выраженные черты переходов I рода.

У RLS увеличивается величина скачка $\varphi(T)$ в переходе, хотя величина насыщения сохраняется. Температурный гистерезис у PLS $\Delta T = 1$ К, а при $x = 0.85$ $\Delta T = 10$ К. С добавлением Rb в CLS плавная зависимость $\varphi(T)$ превращается в скачкообразную.

В фазе IV наблюдается яркая, цветная мозаичная непогасающая картина в срезе (001). Эта фаза уже при малых добавках Cs в RLS исчезает. При этом расширяется область фазы III с сегнетоэластическими двойниками в (100).

Линия переходов I–III определялась нами методом ДСМ, так как этот переход в RLS сопровождается более сильной тепловой аномалией.

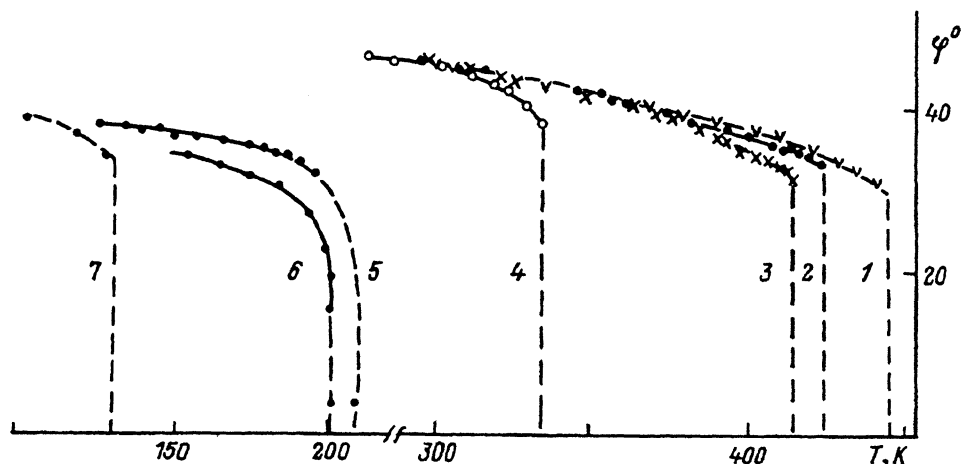


Рис. 2. Температурная зависимость угла поворота оптической индикатрисы в фазе II.

$x=1.0$ (1), 0.99 (2), 0.98 (3), 0.86 (4), 0.05 (5), 0 (6), 0.1 (7).

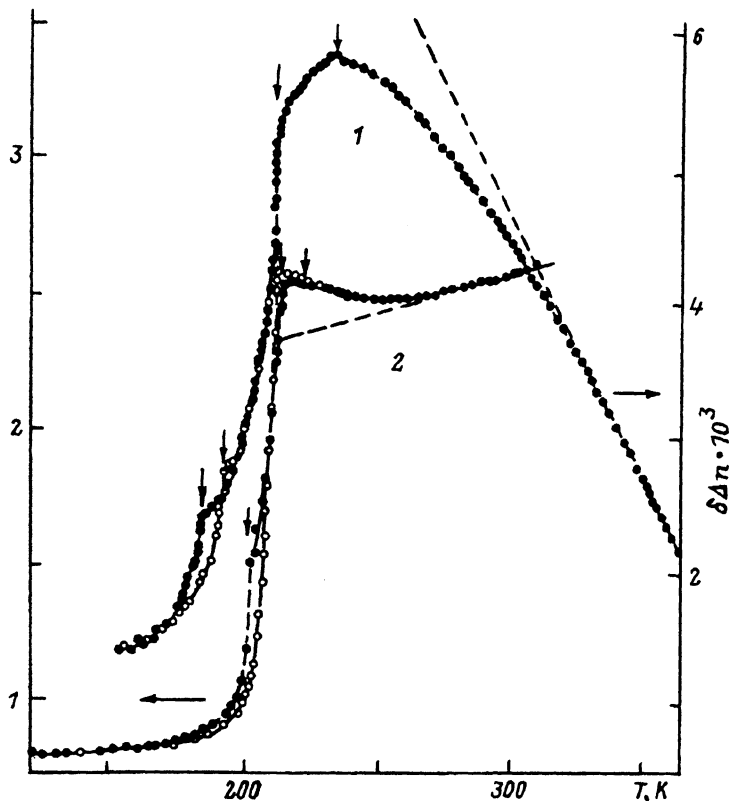


Рис. 3. Температурная зависимость двуупреломления в $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{LiSO}_4$.
 1 — $\delta\Delta n_a(T)$, $x = 0.08$; 2 — $\delta\Delta n_b(T)$, $x = 0.065$.

ей [5]. Эксперимент показал, что по мере замещения $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ тепловая аномалия постепенно уменьшается: при $x = 0.85$ энтальпия $\Delta H = 980 \text{ J/mol}$, при $x = 0.69$ $\Delta H = 630 \text{ J/mol}$, при $x = 0.63$ $\Delta H = 530 \text{ J/mol}$. Когда рубидий наполовину замещен цезием, аномалия настолько мала, что метод ДСМ не способен ее измерить. Наличие фазового перехода в этом составе определялось с помощью двуупреломления $\Delta n(T)$.

В составах, соответствующих обширной средней части фазовой диаграммы, поляризационно-оптические наблюдения не обнаружили двойникования ни в одном направлении. Погасание сохраняется четким подобно исходной фазе I.

В кристаллах, выращенных из расплава, найдена узкая область VI, примыкающая к фазе II RLS, несколько напоминающая ее в срезе (001), но имеющая яркую мозаично-двойниковую структуру и по другим двум направлениям. Фазовый переход в эту область имеет очень большой $\approx 100 \text{ K}$ температурный гистерезис. Выше этого перехода в процессе нагревания наблюдаются остаточные пятна, повторяющие вид двойников в низкотемпературной фазе. Они сохраняются вплоть до перехода в фазу I, постоянно теряя яркость. В процессе охлаждения из фазы I таких явлений нет.

Левая часть диаграммы (рис. 1) изучена нами достаточно хорошо. Переход $I \rightarrow II$ в CLS уже при небольших добавках Rb расщепляет-

ся, образуя дополнительно еще две фазы. Появляется область V , где в пластинках среза (001) кристалл имеет неоднородное плавущее погасание. Эта фаза ярко выраженных неоднородностей расширяется при $x \approx 0.2$ и сужается к $x \approx 0.4$. В процессе охлаждения пластинка (001) снова становится однородно-гаснущей. В области III^* видны двойники в срезе (100), различающиеся небольшим углом разориентации оптических индикатрис.

Результаты измерения двупреломления представлены на рис. 3. Отчетливо видны две аномалии при температурах, соответствующих границам на фазовой диаграмме $V \rightarrow III^*$ и $III^* \rightarrow II$. Однако четкой аномалии при $I \rightarrow V$ переходе нет. Есть область температур, где $\Delta n(T)$ отклоняется от линейной зависимости. Она значительно шире обозначенной на рис. 1 фазы V . Переход в фазу II постепенно теряет черты переходов II рода в CLS. Двупреломление в точке перехода изменяется скачком, образуя температурный гистерезис, увеличивающийся с увеличением x : при $x = 0.065$ $\Delta T = 4$ К, а при $x = 0.08$ $\Delta T = 7$ К.

Таким образом, проведенные исследования позволяют определить границы фаз, существующие в твердом растворе $RbLiSO_4-CsLiSO_4$, а также наметить расположение ранее неизвестных областей на T, x диаграмме. Есть вероятность предположить, что моноклинная фаза III в RLS в процессе замены $Rb \rightarrow Cs$ становится наиболее устойчивой при низких температурах и, постепенно расширяясь, занимает и среднюю часть фазовой диаграммы. Полученные данные этому не противоречат, хотя левая часть диаграммы изучена еще недостаточно хорошо. О симметрии фазы VI , обнаруженной только в кристаллах, выращенных из расплава, можно предположить, что она триклинная. Двойникование в области III и III^* имеет одинаковый характер и указывает на моноклинность фаз. Что касается области V , ее свойства и симметрия пока недостаточно изучены, чтобы сделать однозначное заключение. Возможно, причиной оптической неоднородности является композиционный беспорядок, который характерен для твердых растворов, способствующий диффузии фазовых переходов и появлению широкой предпереходной области, отмеченной в зависимостях $\Delta n(T)$. Остается непонятным, почему эти неоднородности видны только по [001], где оптика низкотемпературной фазы не отличается от исходной. Чтобы решить эти вопросы, нами проводятся дополнительные эксперименты, включая и рентгеноструктурные.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки, грант IF0095.

Список литературы

- [1] Круглик А.И., Симонов М.А., Александров К.С. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 2. С. 274-277.
- [2] Mashiyama H., Unruh H.G. // J. Phys. Soc. Jap. 1985. V. 54. N 2. P. 822-828.
- [3] Hasebe K., Asahi T. // Ferroelectrics. 1989. V. 96. P. 63-66.
- [4] Pietraszko A. // Acta Cryst. (Suppl.) 1981. V. A37. P. 109.
- [5] Shiroishi Y., Sawada S. // J. Phys. Soc. Jap. 1979. V. 46. N 1. P. 148-153.

Институт физики им.Л.В.Киренского СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
23 ноября 1993 г.