

РЕАЛЬНАЯ P - T -ДИАГРАММА НИТРАТА КАЛИЯ

© С.К.Асадов, И.П.Василенко, Э.А.Завадский, Б.М.Тодрус

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 28 июля 1995 г.

В окончательной редакции 15 ноября 1995 г.)

Фазовые переходы в нитрате калия KNO_3 изучались при высоких давлениях неоднократно и различными методами [1-3]. Основное внимание в исследованиях уделялось определению областей устойчивости отдельных фаз и классификации реализующихся кристаллических структур.

Полученные при этом P - T -диаграммы можно назвать схематическими, так как на них, как правило, отражены усредненные границы переходов и число реализующихся фаз. На рис. 1 приведена такая диаграмма для KNO_3 . Она обобщает результаты многих измерений. Здесь фазы I, III являются ромбоэдрическими, а II и IV — орторомбическими со следующими пространственными группами симметрии: $R\bar{3}m$, $R3m$, $Pnma$, $Pmn2_1$ соответственно. Одной из особенностей этой диаграммы является наличие тройных точек. Мы задались целью построить реальную P - T -диаграмму KNO_3 , на которой были бы указаны и области метастабильных состояний, где в зависимости от предыстории образца могут реализоваться различные фазовые состояния. Поскольку метастабильные состояния оказываются весьма устойчивыми, а области их существования обширными [4,5], такой подход кажется нам перспективным.

Наш опыт изучения метастабильных состояний, возникающих между двумя фазами [6,7], убеждает нас в том, что состояние, реализующееся в изолированной точке метастабильной области, зависит не только от температуры и давления, но и от последовательности их наложения. Поэтому для получения реальных P - T -диаграмм необходимо использовать как изотермы, так и изобары. В нашем случае это достигалось использованием газового мембранного компрессора высокого давления, в котором рабочей средой, передающей давление, служил газообразный гелий. Применение такой методики позволяло изменять давление непосредственно в процессе эксперимента во всем диапазоне исследуемых температур. Для определения границ фазовых переходов использовался дифференциально-термический метод. Измерения проводились на поликристаллических образцах размером $4 \times 4 \times 3$ мм. Точность определения температуры — 1 К, а давления — 10 бар.

Результаты наших исследований приведены на рис. 2. Области стабильности фаз I, II, III заштрихованы. Стрелки на границах переходов указывают ход изменения температуры (повышение \uparrow , понижение \downarrow), значки Λ и V — выделение либо поглощение тепла соответственно. Низкотемпературной является фаза II. Она стабильна в области, ограниченной линией $hklm$. Однако при давлениях менее 1.3 кбар эта фаза сохраняется по крайней мере до 77 К.

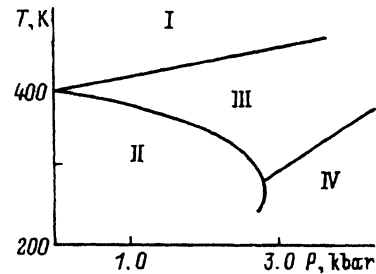


Рис. 1. Схематическая P - T -диаграмма KNO_3 .

$II \rightarrow III$. Обратный переход из фазы I непосредственно в фазу II невозможен. Всегда фаза III или III' оказывается промежуточной. Фаза III как в стабильном, так и в метастабильном состояниях обладает сегнетоэлектрическими свойствами [2,3] и давно привлекает внимание исследователей. Она стабильна лишь в области edq , но ее метастабильные состояния оказываются очень устойчивыми. Поэтому полезно изучить возможности сохранения фазы III. Определенную ясность по этому вопросу можно получить, анализируя рис. 2. Однако предварительно следует подчеркнуть, что линия bc определяет переход фазы III в фазу I, а ef — границу обратного перехода.

Как отмечалось ранее, положение границы устойчивости сильно зависит от последовательности изменения T и P . В точке 1 имеем стабильную фазу II. Затем изменяем T и P , двигаясь по контуру 1-2-4-5-1. В точке 1, конечно, сохраняется фаза II, и возникает она при обходе в точке 7. Это вполне очевидно. Эксперименты убеждают нас в том, что линия hkl есть граница перехода от I к II через фазу III. Нами было замечено, что положение границы hkl незначительно зависит от скорости охлаждения образца. Возможно, это связано с тем, что при возникновении фазы III, как отмечалось ранее [1], происходит разрушение кристалла.

Доказательство зависимости положения границы устойчивости от последовательности изменения температуры и давления мы считаем одним из важных результатов данной работы. Согласно полученной P - T -диаграмме в точке 2, стартуя из точки 1, можно получить фазу II по пути 1-2, фазу III — по пути 1-5-4-2, фазу III — по пути 1-6-3-2.

Низкотемпературная граница области стабильности фазы II (ml на рис. 2) соответствует переходом фазы III в фазу II. Для определения этой границы мы использовали траекторию 1-5-4-8-9-10. Таким образом, линия ml наблюдается только в том случае, если траектория движения огибает область стабильного существования фазы II, а реализующийся переход является необратимым, поскольку фаза II при последующем охлаждении сохраняется по крайней мере до 77 К. По виду кривой $hklm$ можно предположить, что область устойчивости фазы II на реальной P - T -диаграмме оказывается замкнутой. Мы склонны считать, что для веществ, имеющих тройную точку на схематической диаграмме, подобная картина будет встречаться часто.

Следует отметить еще один обнаруженный нами интересный факт. Переход $III \rightarrow II$ как при охлаждении на линии hkl , так и при нагреве на границе ml происходит с выделением тепла. Необратимость и экзотермический характер этого перехода на линии ml позволяют рассма-

Область стабильного существования фазы I расположена выше линии abc . Переход из фазы II непосредственно в фазу I возможен лишь при $P < 150$ бар. Если $P \geq 150$ бар, то указанный переход будет осуществляться через стабильное или метастабильное состояние фазы III. Граничным в данном случае оказывается давление, соответствующее точке d (500 бар). На участке bd реализуется переход $II \rightarrow III'$ (III' — метастабильное состояние), а на участке dq — переход

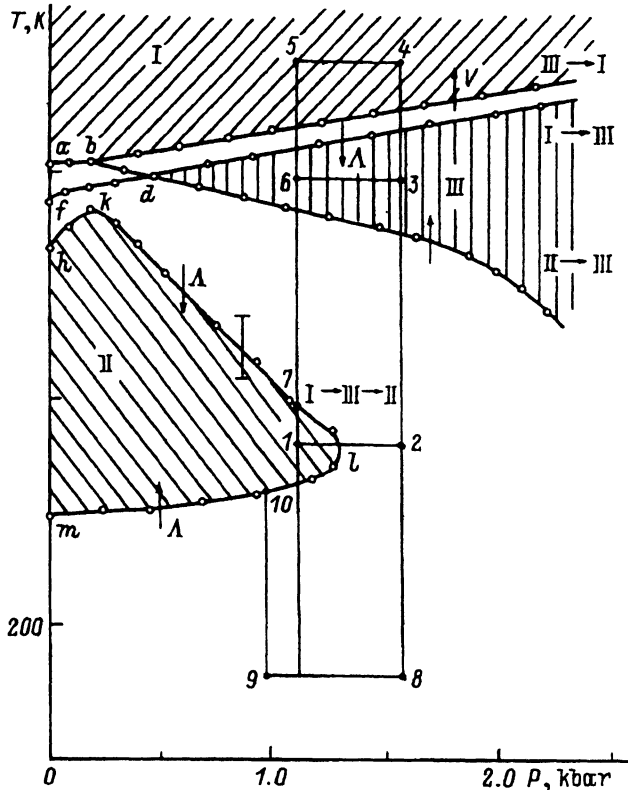


Рис. 2. Реальная P - T -диаграмма KNO_3 .

I, II, III — области стабильного существования фаз $R\bar{3}m$, $R3m$, P_{nma} соответственно.

ривать его как релаксационный процесс, подобный кристаллизации аморфных металлов, или как переход, полученный закалкой метастабильного при низких температурах состояния и устойчивое состояние в результате отжига.

Исследуя метастабильные области, необходимо также учесть возможность закалки отдельных состояний. При изучении P - T -диаграмм это явление следует исключать и изменять температуру достаточно медленно ($\sim 1 \text{ K/min}$), но в случае необходимости им можно воспользоваться как способом управления свойствами вещества. В плане целенаправленного изменения свойств нитрата калия можно прибегнуть к легированию его нитратами цезия или рубидия. Предварительные эксперименты в этом направлении показали, что слабое легирование оказалось эквивалентным смещению координат на фазовой P - T -диаграмме влево.

Авторы благодарят И.М. Ищука за предоставление образцов.

Список литературы

- [1] Davis B.L., Adams L.H. J. Phys. Chem. Sol. **24**, 6 787 (1963).
- [2] Rapoport E., Kennedy G. J. Phys. Chem. Sol. **26**, 12, 1995 (1965).
- [3] Yanagi T. J. Phys. Soc. Jap. **20**, 8, 1351 (1965).

- [4] Goodenough J.B., Kafalas J.A. Phys. Rev. 157, 2, 389 (1967).
[5] Варьяхтар В.Г., Боровик И.М., Витебский И.М. Изв. АН СССР. Сер. физ. 44, 7, 1401 (1980).
[6] Асадов С.К., Завадский Э.А., Каменев В.И., Тодрис Б.М. ФНТ 16, 12, 1584 (1990).
[7] Asadov S.K., Zavadskii E.A., Kamenev V.I., Kamenev K.V., Todris B.M. Physica B182, 2, 167 (1992).

Физика твердого тела, том 38, № 5, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 5, 1996

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ АНОМАЛИИ ЭКСИТОННЫХ СПЕКТРОВ

© Б.М. Ницович, К.Ю. Зенкова

Черновицкий государственный университет,
274012 Черновцы, Украина
(Поступило в Редакцию 8 ноября 1994 г.
В окончательной редакции 20 ноября 1995 г.)

Одной из отличительных особенностей экситона как квазичастицы является наличие дипольного момента экситонного перехода. Хорошо известно, что в молекулярных кристаллах следствием этого является давидовское расщепление экситонного уровня на две экситонные полосы поглощения в ортогональных поляризациях внешней световой волны [1]. Вторым важным фактором, вытекающим из наличия дипольного момента у экситона, является возможность реализации непрямого вертикального фотоперехода (НВФ) [2]. Поскольку экситон-фотонное взаимодействие пропорционально проекции дипольного момента перехода на вектор поляризации света, то колебания атомов решетки кристалла естественно приводят к вращательным колебаниям (либрациям) диполя. Вследствие этого наряду с прямым превращением фотона в экситон возможен и НВФ, при котором рождение экситона сопровождается одновременным рождением (или уничтожением) либрационного фонона.

Отметим следующие черты НВФ. Матричный элемент взаимодействия электромагнитной волны с экситонным возбуждением D пропорционален $\cos \alpha$ (α — угол между поляризацией света и дипольным моментом экситона). Разлагая его в ряд по угловым смещениям экситонного диполя относительно равновесных положений, получим оператор энергии НВФ, который будет иметь составляющие, пропорциональные $\sin \alpha$ или $\cos \alpha$. Следовательно, гамильтониан непрямого экситонного фотоперехода состоит из двух компонент: монополяризационной ($\alpha = 0$) и деполяризационной ($\alpha \neq 0$). Как показано нами ранее, учет монополяризационного НВФ приводит к температурной зависимости площади под кривой экситонного поглощения [3] и к увеличению высоты пика поглощения в области низких температур [4]. Использование идеи монополяризационного НВФ позволило адекватно объяснить температурные аномалии интегральной интенсивности и максимума экситонной полосы поглощения, экспериментально зарегистрированные на целом ряде слоистых полупроводников (GaSe, GaTe, GaS, InSe) [5].