

РЕНТГЕНОВСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$

С.В.Мельникова, А.Д.Васильев, В.Н.Воронов, А.Ф.Бовина

Институт физики им. Л.В.Киренского Сибирского отделения

Российской академии наук,

660036, Красноярск, Россия

(Поступило в Редакцию 20 января 1994 г.)

Первые попытки изучения твердых растворов сульфатов цезия — лития и рубидия — лития проводились в [1,2], однако полной и верной картины влияния замещения $Rb \rightarrow Cs$ на свойства и симметрию вещества не установлено: в [1] из-за малости исследованной области ($x < 0.1$), а в [2], возможно, вследствие отсутствия количественного определения состава. Результаты наших исследований опубликованы в [3], где проведен последовательный ряд замещений $Rb \rightarrow Cs$ с точным анализом содержания цезия и рубидия, приведена фазовая диаграмма твердых растворов $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$. В [3] установлено, что моноклинные низкотемпературные фазы ($P112_1/n$), существующие в чистых $CsLiSO_4$ и $RbLiSO_4$, быстро выклиниваются при небольших добавках Rb и Cs и появляются новые области, симметрия и свойства которых неизвестны.

В настоящей работе по результатам рентгеновских экспериментов и детальных исследований температурных измерений двупреломления уточняются границы и симметрия фаз, обсуждается необычное поведение двупреломления в широком интервале температур.

Методики выращивания и определения количественного состава твердых растворов $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$ описаны в [3]. Измерения двупреломления осуществлялись методом компенсатора Сенармона с чувствительностью $\sim 10^{-7}$. Рентгеновские исследования проводились как на монокристаллах при комнатной температуре с использованием четырехкружного дифрактометра КМ-4, так и на порошках при различных температурах.

Рентгеновские исследования монокристаллов с $x = 0.20$ и 0.40 при комнатной температуре выявили наличие сверхструктурных рефлексов вследствие удвоения параметра c ячейки. Пространственная группа, отвечающая удвоению и закономерным погасанием, может быть только $P2_1/c11$. Полный дифрактометрический набор интенсивностей рефлексов позволил уточнить структуру в этой группе до $R = 0.06$.

Рентгенограммы порошкообразных образцов с $x = 0.92$ исследовались при температурах 299, 223, 183 К. Различие рентгенограмм состояло в появлении ниже 183 К дополнительного рефлекса (030), который запрещен в группе $Pm\bar{3}n$, но возможен в $P2_1/c11$. Отсутствие сверхструктурных рефлексов, подтверждающих удвоение параметра c , мы сочли следствием неоднородности состава, всегда возможной в твердом растворе.

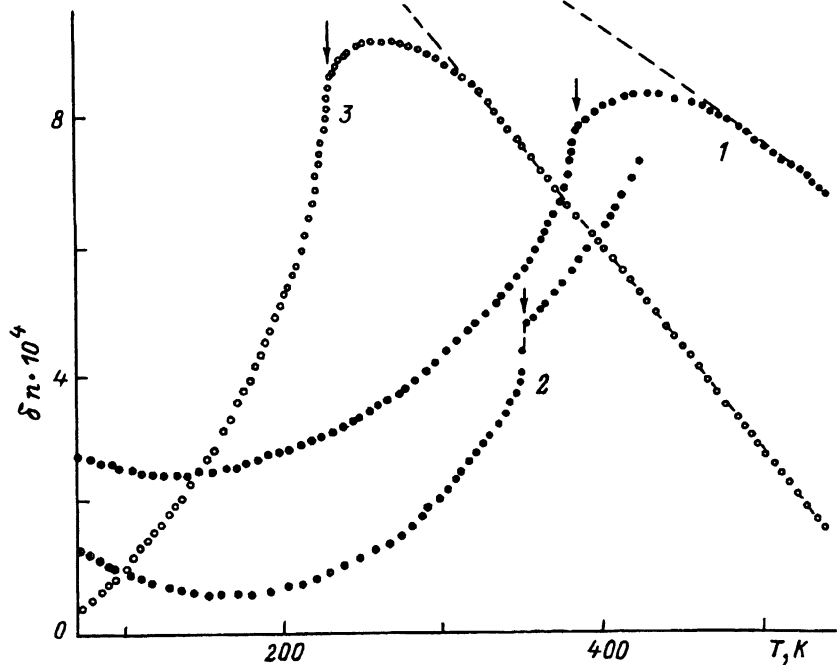


Рис. 1. Температурные зависимости двупреломления твердых растворов $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$.

x : 1 — 0.33 ($\delta n_a(T)$), 2 — 0.40 ($\delta n_c(T)$), 3 — 0.875 ($\delta n_a(T)$).

На рис. 1 представлены температурные зависимости двупреломления при различном содержании Cs. Наблюдается только одна аномалия $\delta n(T)$, соответствующая переходу при T_0 в фазу $P2_1/c11$. В ромбической фазе имеет место линейная зависимость $\delta n_i(T)$. Однако за ~ 100 К до фазового перехода эта линейность нарушается. Точные исследования $\delta n(T)$ не обнаружили особенностей, отмечающих верхнюю границу области V [3]. При низких температурах поведение $\delta n_i(T)$ для разных x различно. Двупреломление в составе с $x = 0.875$ (кривая 3) с понижением температуры непрерывно уменьшается, тогда как при $x = 0.40$ и 0.33 (кривые 1 и 2) знак его прироста ниже 200 К меняется.

Температурное поведение параметров решетки при низких температурах в составе с $x = 0.33$ представлено на рис. 2. Отмечается строгая линейная зависимость $a(T)$ и $b(T)$ выше 180 К, которая ниже этой температуры нарушается.

Таким образом, приведенные исследования позволили установить, что в твердых растворах $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$ моноклинная фаза $P2_1/c11$ ($c = 2c_0$) в процессе замещения $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ расширяется и становится наиболее стабильной при низких температурах, занимая всю среднюю часть фазовой (T, x) диаграммы. Что же собой представляет область V? Согласно [3], ее особенностью является отсутствие в некотором интервале температур в пластинках среза (001) четкого погасания в поляризованном свете, которое вновь появляется ниже перехода в $P2_1/c11$. Значит, в некотором интервале температур появляется сдвиговая (воз-

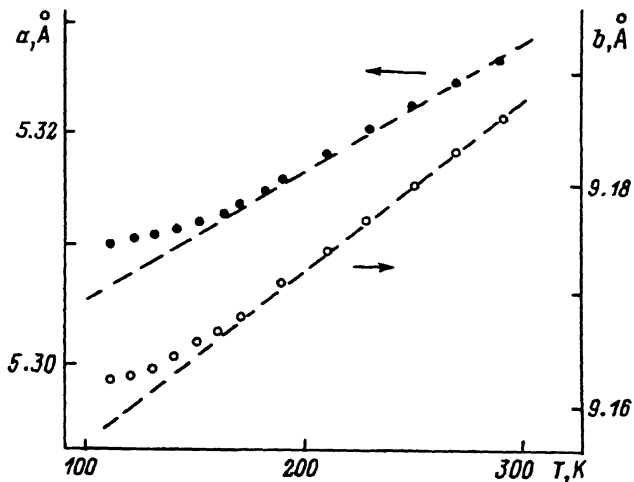


Рис. 2. Зависимость параметров решетки от температуры в составе с $x = 0.33$.

можно, подобная x_6 в чистом CsLiSO_4 и RbLiSO_4), но неоднородная по образцу деформация. Симметрия здесь, согласно описанным выше экспериментам, соответствует $Pm\bar{c}n$. Поэтому мы предполагаем, что область V — область наиболее сильных предпереходных явлений, таких, что их проявления видны глазом. На самом же деле она простирается гораздо выше по температуре ($T - T_0$) ≈ 100 К.

Самым интересным является то, что предпереходные явления относятся к переходу с изменением симметрии $Pm\bar{c}n \rightarrow P112_1/n$ (как в чистых CsLiSO_4 и RbLiSO_4), однако в точке T_0 происходит превращение $Pm\bar{c}n \rightarrow P2_1/c11$. При этом в пластинке (001)-среза мгновенно восстанавливается четкое погасание.

Наличие необычных зависимостей $\delta n(T)$, $a(T)$ и $b(T)$ при низких температурах привлекает внимание. Подобные зависимости обнаруживались ранее при переходах в стеклоподобную фазу [4,6]. К сожалению, таких однозначных выводов мы сделать не можем вследствие малости исследованного температурного интервала при низких температурах и недостаточности использованных методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант 3F0106).

Список литературы

- [1] Hasebe K., Asahi T. *Ferroelectrics*. **96**, 63 (1989).
- [2] Pietraszko A. *Acta Cryst. (Suppl.)* **A37**, 109. (1981).
- [3] Ммельникова С.В., Гранкина В.А., Воронов В.Н. *ФТТ* **36**, 4, 1126 (1994).
- [4] Terauchi H. *Jap. J. Appl. Phys.* **24** Suppl 24-2, 75 (1985).
- [5] Sommer D., Kleemann W. *Ferroelectrics* **106**, 131 (1990).
- [6] Burns G., Dacol F.H. *Ferroelectrics* **104**, 25 (1990).