

Исследование влияния постепенного замещения $K \leftrightarrow Rb$ на структуру и фазовый переход в твердых растворах $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$

© Л.И. Исаенко*, С.В. Мельникова, А.А. Меркулов*, В.М. Пашков*, А.Ю. Тарасова*

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

* Институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

E-mail: msv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2008 г.)

Выращены монокристаллы твердых растворов $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$, проведены поляризационно-оптические и рентгеновские исследования в диапазоне температур 270–640 К. Определены области существования тетрагональной ($I4/mcm$) и моноклинной ($P2_1/c$) структур. Показано, что частичное введение рубидия в KPb_2Br_5 повышает температуру сегнетоэластического фазового перехода ($P2_1/c \leftrightarrow mmm$), приближая его к температуре плавления. В составах с $x \approx 0.4–0.5$. Область существования ромбической фазы сужается до $\approx 1–2$ К. Показано, что с увеличением содержания калия в веществе значительно увеличивается коэффициент внедрения Er^{3+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (грант НШ-1011.2008.2).

PACS: 61.50.Ks, 61.72.Mm

1. Введение

Использование лазерных диодов для селективной накачки активных сред на основе кристаллов, легированных редкоземельными ионами, стимулирует поиск новых кристаллических матриц с узкими фоновыми спектрами, в которых минимальны тепловые потери, а излучательные процессы имеют высокий квантовый выход. Такие кристаллы представляют практический интерес как активные среды для лазеров среднего инфракрасного и видимого диапазонов излучения, телекоммуникационных усилителей и линий оптической связи. Известные матрицы на основе оксидов, фторидов, сульфидов, легированные редкоземельными элементами, излучают в диапазоне длин волн вплоть до 3, 4.5 и 6 μm соответственно. Оптические кристаллы бромидов и хлоридов привлекают своей уникальностью. Окно прозрачности этих веществ занимает область от 0.3 до 20 μm (хлориды) и 30 μm (бромиды). Наличие в структуре одновалентного катиона позволяет отнести кристаллы семейства APb_2X_5 ($A = K, Rb; X = Cl, Br$) к числу новых лазерных матриц, пригодных для легирования редкоземельными элементами (РЗЭ). Они не гигроскопичны, имеют высокую химическую стойкость, узкий фоновый спектр и удовлетворительные механические свойства [1].

Эти соединения в зависимости от соотношения ионных радиусов A/X и B/X принадлежат двум структурным типам: моноклинному или тетрагональному [2]. При комнатной температуре кристаллы KPb_2Cl_5 , KPb_2Br_5 и $RbPb_2Cl_5$ имеют моноклинную симметрию $P2_1/c$. Кристалл KPb_2Br_5 может существовать в обеих модификациях. Моноклинным он получается при высокотемпературных кристаллизациях [2], тетрагональным — из водного раствора [3]. Четвертый представитель этого семейства, $RbPb_2Br_5$, тетрагональный ($I4/mcm$). В то

же время известно, что несмотря на прозрачность эти вещества сильно рассеивают проходящий свет. В работах [4,5] установлено, что в пластинках (010), перпендикулярных оси второго порядка моноклинных кристаллов, наблюдаются оптические неоднородности — система двойников, возникающих при сегнетоэластическом фазовом переходе (ФП), происходящем при высоких температурах. В KPb_2Br_5 температура перехода составляет $T_{0\uparrow} = 519.5$ К, $T_{0\downarrow} = 518.5$ К. В KPb_2Cl_5 она немного выше: $T_{0\uparrow} = 530$ К, $T_{0\downarrow} = 528$ К. Это переходы первого рода, сопровождающиеся изменением симметрии $P2_1/c \leftrightarrow mmm$ и значительной тепловой аномалией: $\Delta H = 1300 \pm 200$ Дж/моль. Кристалл с рубидием, $RbPb_2Cl_5$, вплоть до температуры 640 К сохраняет моноклинную симметрию [5]. Температурные зависимости двупреломления этого кристалла в области температур вблизи 600 К выявляют тенденцию к аномальному предпереходному поведению, однако ФП в кристалле не реализуется, так как в нем раньше происходит плавление. По этой причине двойниковые границы образуются не по определенным кристаллографическим направлениям (как у кристаллов в калием), а имеют неправильную форму. С точки зрения использования данных веществ в оптических приборах наличие доменной (двойниковой) структуры является фактором нежелательным. Поэтому задачей исследований является нахождение способа получения монокристалла. С этой целью в настоящей работе выращены и исследованы твердые растворы $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$.

2. Результаты

Для получения монокристаллов твердых растворов использовались исходные реагенты — бромидные соли

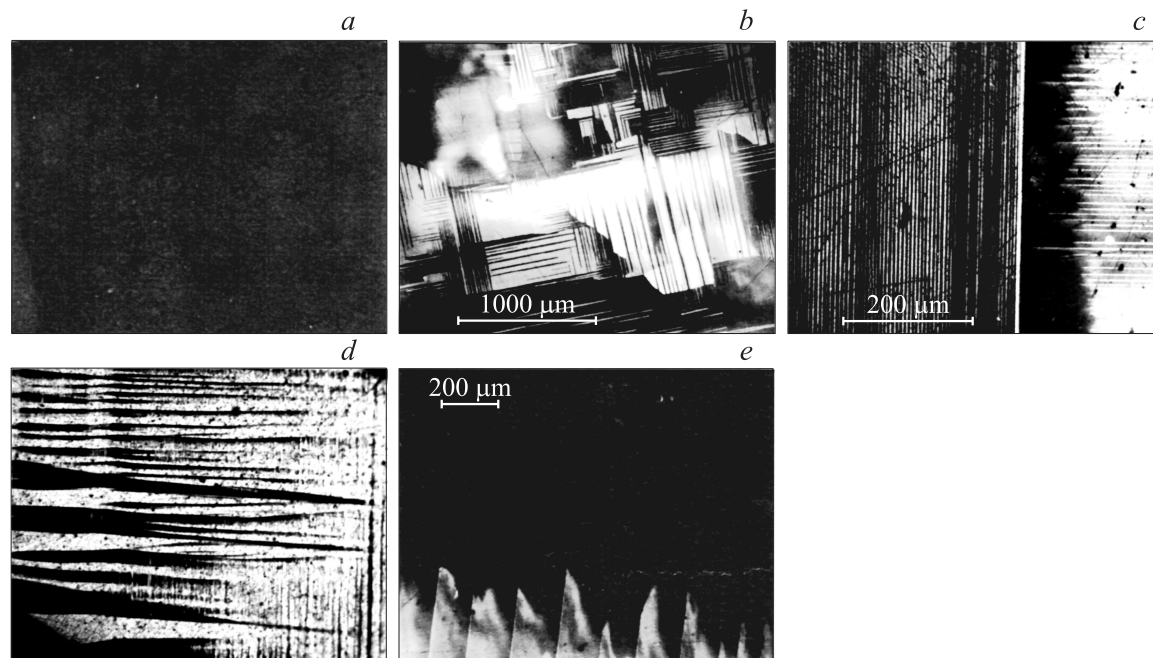


Рис. 1. Вид двойниковой структуры в твердых растворах $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$. $x = 0$ (a), 0.4 (b), 0.5 (без переохлаждения) (c), 1 (d), 0.5 (с переохлаждением) (e).

KPb_2Br_5 и $RbPb_2Br_5$ марки осч, которые дополнительно очищались многократной перекристаллизацией с предварительным удалением загрязненных частей. Компоненты в нужной пропорции помещались вакуумированные ампулы из стекла пирекс. При температуре 619 К вещества сплавлялись, а затем ампула вращалась в течение суток для полной гомогенизации состава. Выращивание кристаллов проводилось по методу Бриджмена–Стокбаргера в кварцевом ростовом контейнере с кристаллоотборником. Температурный градиент в области роса составлял 2 К/мм, скорость движения ампулы в холодную зону: 2–4 мм за сутки.

На выращенных кристаллах с $x = 0.0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$ и 1.0 проведены поляризационно-оптические наблюдения и измерения угла поворота оптической индикатрисы с помощью поляризационного микроскопа Axiolab. Структурные исследования осуществлялись на монокристаллических образцах с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker Nonius X8, оснащенного CCD-детектором. Параметры элементарной ячейки веществ определялись на комплексе программ APEX2 (Version 1.08) и SAINT (Version 7.03). Концентрация РЗЭ и величина x в кристаллах находились в помощь рентгеноспектрального микроанализа на установке GXL-8100.

Поляризационно-оптические исследования полученных веществ показали, что в зависимости от соотношения заложенных компонент вырастают кристаллы разной симметрии. В области $x = 0–0.35$ получены монокристаллы тетрагональной симметрии. Это оптически одноосные кристаллы, хорошо погасающие в срезах,

параллельных оптической оси. Такими они сохраняются в интервале от 600 К до температуры жидкого азота (рис. 1, a). В области $x = 0.35–1$ образуются кристаллы моноклинной симметрии. Они оптически анизотропны с „прямыми“ погасаниями в срезах (100) и (001), а в пластинках среза (010) при комнатной температуре визуализируется система двойников с компонентами, различающимися положениями погасания на угол $2\varphi \approx 3–4^\circ$ (рис. 1, b–d). В чистом KPb_2Br_5 ($x = 1.0$) (рис. 1, d) видна полосчатая двойниковая структура с границами вдоль [100] и [001]. Ширина двойников составляет от одного до десяти микрон. С увеличением содержания рубидия в веществе вид наблюдающейся двойниковой картины изменяется. Двойниковые области становятся крупнее (рис. 1, b) ($x = 0.4$).

Температурное поведение угла поворота оптической индикатрисы $\varphi(T)$ вокруг оси [010] в отдельном двойнике моноклинной фазы кристаллов $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ представлено на рис. 2. Кривая 1 отражает зависимость $\varphi(T)$ в калиевом кристалле ($x = 1.0$). Она имеет необычный вид. При комнатной температуре угол φ составляет около 4° . В процессе нагревания его величина остается постоянной и лишь вблизи перехода возрастает до 7° , а затем резко падает до нуля при температуре $T_{0\uparrow} = 520$ К. Дальнейшее нагревание не изменяет положение погасания пластинки. Кристалл приобретает ромбическую симметрию. В образцах $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ с $x = 0.5$ (кривая 3) и $x = 0.4$ (кривая 2) наблюдается аналогичное поведение угла поворота индикатрисы от температуры, но аномалии значительно смещаются в сторону высоких температур. ФП в исходную ромбиче-

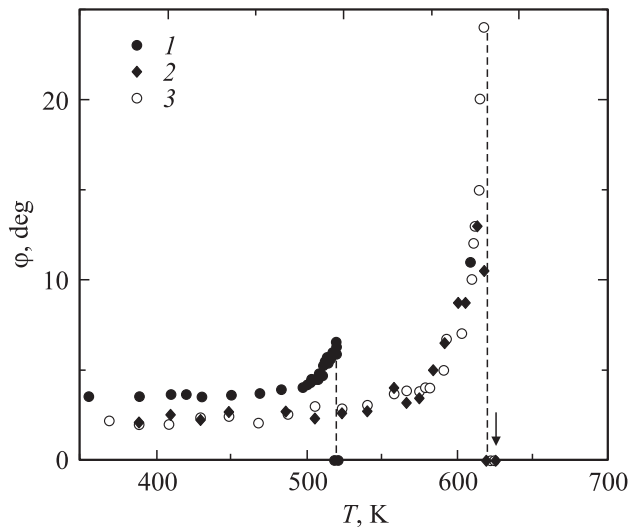


Рис. 2. Температурные зависимости угла поворота оптической индикатрисы $\varphi(T)$ кристаллов $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$. $x = 1$ (1), 0.5 (2), 0.4 (3).

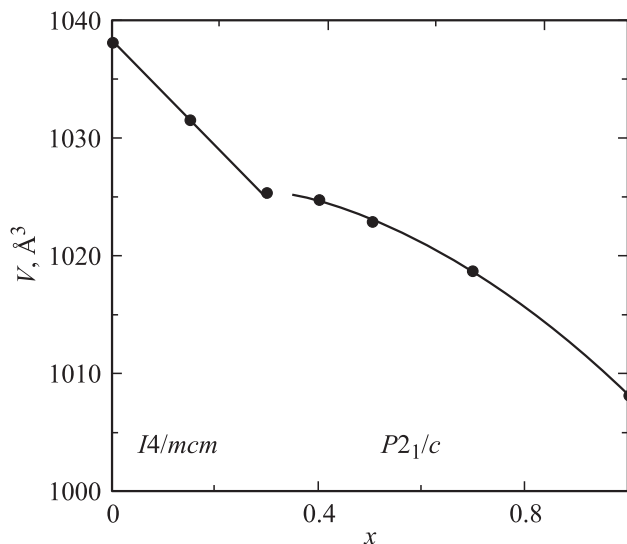


Рис. 3. Изменение объема элементарной ячейки кристаллов $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ в зависимости от содержания калия.

скую фазу в обоих составах происходит приблизительно при одной температуре $T_0 \approx 620$ К. Ромбическая фаза этих веществ существует в узкой области 1–2 К, а затем происходит плавление. Необычная форма кривой $\varphi(T)$ (рис. 2) наблюдалась ранее и в калиевом хлориде [5], там же она объяснялась взаимодействием компонент тензора поляризационных констант a_{ij} и большими изменениями двупреломления $\Delta n_b(T)$ вблизи ФП.

На рис. 3 приведены данные рентгенструктурных исследований. Результаты совпадают с описанными выше оптическими наблюдениями. Составы с $x = 0–0.35(5)$ принадлежат тетрагональной $I4/mcm$ симметрии. В об-

ласти $x = 0.35(5)–1$ вырастают кристаллы моноклинной симметрии $P2_1/c$. Кроме того, видно, что с увеличением содержания калия происходит постепенное уменьшение объема элементарной ячейки.

3. Обсуждение

Описанные выше экспериментальные результаты позволили построить фазовую $T-x$ -диаграмму твердых растворов $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ (рис. 4). На ней обозначены: область существования вещества с симметрией $I4/mcm$, обширная область моноклинной фазы $P2_1/c$ и небольшая площадь с ромбической симметрией mmm . Линия структурных фазовых переходов $P2_1/c \leftrightarrow mmm$ по мере увеличения содержания рубидия приближается к границе перехода в жидкое агрегатное состояние, но не пересекает ее. Поэтому в составах с $x = 0.4–0.5$ область существования ромбической фазы сужается до 1–2 К.

С учетом этой ситуации была сделана попытка провести кристаллизацию из переохлажденного расплава в моноклинной фазе, минуя ромбическую. Таким способом планировалось избежать реализации ФП и образования сегнетоэластических двойников. В результате такого эксперимента получены монокристаллы хорошего оптического качества. На рис. 1, е представлено фото пластинки среза (010) кристалла $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ с $x = 0.5$, выращенного с переохлаждением расплава. Показанная на фото система двойников образуется только на достаточно тонких, не более 0.5 мм, краях кристалла.

Как видно из рис. 1, а, в области существования тетрагональной фазы с $x = 0–0.35(5)$ в бромидных соединениях есть возможность подобрать условия для выращивания высококачественных монокристаллов. Они не испытывают фазовых превращений вплоть до температуры плавления и кристаллизуются без дефектов. Однако недостатком таких веществ является низкий

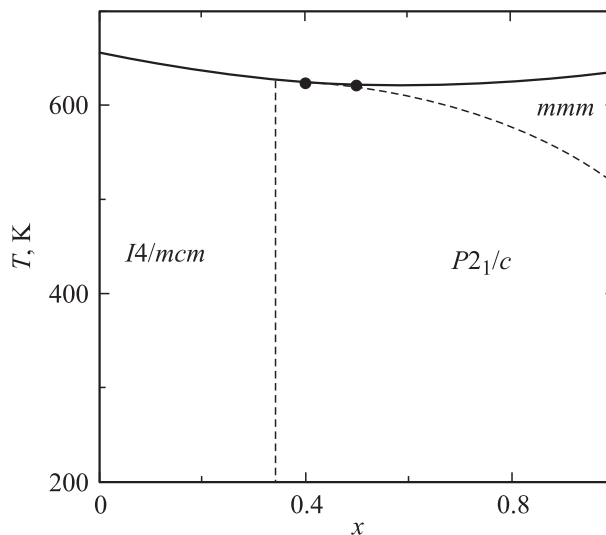


Рис. 4. Фазовая $T-x$ -диаграмма твердых растворов $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$.

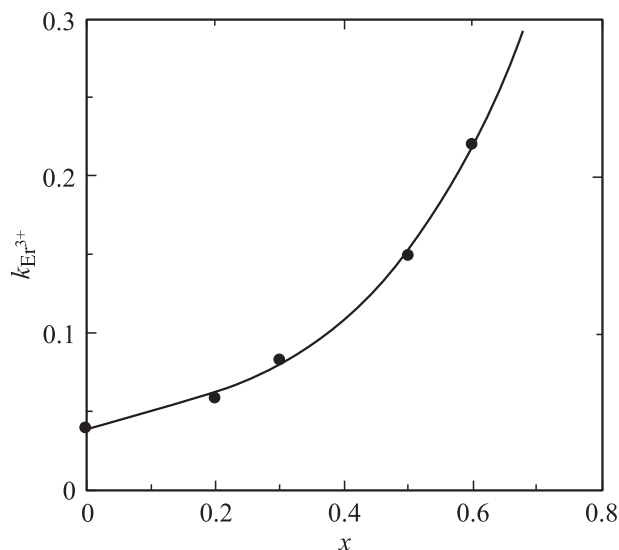


Рис. 5. Зависимость коэффициента вхождения атомов Er^{3+} от состава твердого раствора $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$.

коэффициент внедрения РЗЭ в кристаллическую матрицу. Например, в чистом $RbPb_2Br_5$ коэффициент внедрения Er^{3+} составляет $k \approx 0.04$. Это на порядок ниже, чем в KPb_2Br_5 : что затрудняет возможность получения эффективного инфракрасного лазерного материала. Результаты исследований коэффициента вхождения Er^{3+} в структуру твердых растворов $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ приведены на рис. 5. Редкоземельный элемент вносился при закладке (2% массы). Видно, что с увеличением содержания калия в структуре коэффициент k значительно увеличивается. При $0.2 \leq x \leq 0.5$ в смешанном кристалле достигается концентрация РЗЭ, достаточная для эффективной генерации лазерного излучения.

Таким образом, настоящие исследования выявили возможность избежать образования двойников, вызванного изменением симметрии $mmm \leftrightarrow P2_1/c$ при высокотемпературном сегнетоэластическом переходе в кристаллах бромидов APb_2Br_5 . Частичная замена калия на рубидий приводит к повышению температуры ФП и постепенному приближению к температуре плавления. В составах с $x \approx 0.4-0.5$ ширина области с ромбической фазой составляет $\approx 1-2$ К. Двойниковые области укрупняются. Смешанные кристаллы $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ при $0.2 \leq x \leq 0.5$ обладают положительными свойствами чистых соединений $RbPb_2Br_5$ и KPb_2Br_5 : они характеризуются низкими энергиями колебаний кристаллической решетки, что позволяет реализовать лазерное излучение в среднем ИК-диапазоне вплоть до $10 \mu m$. Кроме того, имеют преимущества по сравнению с чистыми соединениями — сочетание высокого коэффициента внедрения РЗЭ и хорошего оптического качества кристаллов. Методом кристаллизации из переохлажденного расплава выращены монокристаллы хорошего качества массой ≈ 70 г.

Список литературы

- [1] L. Isaenko, A. Yelisseyev, A. Tkachuk, S. Ivanova. Mid-infrared coherent sources and applications. Dordrecht, Springer (2008). P. 3.
- [2] Y.P. Beck, G. Clacqué, H. Nau. Z. Anorg. Allg. Chem. **536**, 35 (1986).
- [3] H.M. Powell, H.S. Tasker. J. Chem. Soc. 119 (1937).
- [4] С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, И.В. Певнев. ФТТ **47**, 2, 319 (2005).
- [5] С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, И.В. Певнев. ФТТ **48**, 11, 2032 (2006).