

# Теплоемкость и фазовые переходы в кристаллах $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ , $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ и $\text{RbLiSO}_4$

© И.Н. Флёрв, А.В. Карташев, В.А. Гранкина

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

E-mail: flerov@ksc.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 25 июня 2004 г.)

Выполнены измерения и проанализировано поведение теплоемкости кристаллов  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ ,  $\text{RbLiSO}_4$  и  $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$  в широком интервале температур, включающем области фазовых переходов. Изменения энтропии, сопутствующие структурным превращениям в изученных кристаллах, не характерны для процессов „чистого“ упорядочения структурных элементов. Результаты обсуждаются в рамках феноменологической теории и модельных представлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минпромнауки (грант НШ-939.2003.2) и в рамках программы Президиума РАН (проект 9.1).

Многочисленные соединения с общей химической формулой  $AA'CX_4$  ( $A$ ,  $A'$  и  $C$  — катионы,  $X$  — анион) образуют обширное семейство кристаллов, обладающих в некотором интервале температур структурой типа  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  (пр. гр.  $G_1 = D_{2h}^{16} - Pmcn$ ,  $z = 4$ ). Прафазой такой структуры является гексагональная структура  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$  (пр. гр.  $G_0 = D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ ,  $z = 2$ ), которая в соответствии с [1] может существовать лишь при наличии ориентационного разупорядочения тетраэдрических ионных групп  $CX_4$ . Экспериментально гексагональная фаза была обнаружена, однако, далеко не во всех кристаллах, имеющих структуру  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ . Надежно фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  установлен в некоторых кислородных соединениях, в которых катионы  $A$  и  $A'$  идентичны, например в  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и др. [1]. В то же время во многих кристаллах с  $A \neq A'$  либо фазовый переход в гексагональную фазу именно с пр. гр.  $P6_3/mmc$  не наблюдался вплоть до температуры плавления, либо пространственная группа гексагональной фазы не была установлена однозначно. Однако с точки зрения модельных представлений прафаза  $G_0$  вполне может существовать и в кристаллах такого рода [2].

При понижении температуры стабильная кристаллическая модификация  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  часто трансформируется в сегнетоэлектрические, сегнетоэластические и несоизмерные фазы вследствие единичных или последовательных обратимых фазовых переходов. На многообразии искаженных фаз оказывает немалое влияние химическое давление, которое может быть изменено путем изовалентных замещений катионов и анионов в структуре  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ . Это хорошо иллюстрируется на примере ряда кристаллов  $A\text{LiSO}_4$ , симметрия которых в некотором интервале температур является орторомбической с пр. гр.  $Pmcn$  [1]. В этих соединениях тетраэдрические группы  $\text{SO}_4$  образуют каркасную структуру за счет связи между собой через тетраэдры  $\text{LiO}_4$ . В зависимости от размера катиона  $A$  фазовые переходы в сегнетоэластическую фазу с пр. гр.  $G_2 (C_{2h}^5) - P112_1/n$  и  $z = 4$  происходят при понижении температуры либо

непосредственно ( $\text{CsLiSO}_4\text{-CLS}$ ), либо через ряд промежуточных структурных форм, включая несоизмерную фазу  $I$ :  $Pmcn \rightarrow I \rightarrow P2_1/c11 \rightarrow P11n \rightarrow P112_1/n$  ( $\text{RbLiSO}_4\text{-RLS}$ ). В соединении  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4\text{(NLS)}$  сегнетоэластическая моноклинная фаза  $P112_1/n$  не наблюдается вплоть до гелиевых температур, а фазовый переход из  $Pmcn$  сопровождается возникновением сегнетоэлектрического состояния (пр. гр.  $P2_1cn$ ,  $z = 4$ ), существующего в области  $\sim 160$  К. Затем происходит переход в сегнетоэластическую фазу  $P2_1/c11$  ( $z = 8$ ). Выполненные недавно исследования системы  $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4\text{(CNLS)}$  позволили установить, что фазовый переход  $P112_1/n \rightarrow P2_1cn$  существует лишь в узкой области концентраций  $x = 0.3\text{--}0.5$  [3].

Сравнительно недавно [4–6] появились сведения о том, что кристалл  $\text{TlLiSO}_4\text{(TLS)}$  также обладает при комнатной температуре орторомбической ( $Pmcn$ ) симметрией и при охлаждении переходит в результате ряда структурных превращений в моноклинную фазу с неопределенной пространственной группой. При нагревании выше 531 К в TLS реализуется гексагональная фаза, однако ее пространственная группа —  $P6_3$  ( $z = 24$ ) — не соответствует структуре  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ .

Что касается соединения  $\text{KLiSO}_4\text{(KLS)}$ , то, хотя в нем и обнаружены гексагональная и орторомбическая фазы, вопрос об их пространственных группах до сих пор не решен однозначно [1].

На основе некоторых экспериментальных результатов, в частности структурных исследований, сформировалось представление о том, что в основе фазовых переходов  $G_0(P6_3/mmc) \rightarrow G_1(Pmcn) \rightarrow G_2$  в соединениях  $AA'CX_4$  и  $A_2CX_4$  лежат процессы упорядочения тетраэдрических ионных групп  $CX_4$  [1,2,7]. Отсутствие значительного вклада процессов упорядочения тетраэдров  $\text{NH}_4$  в механизм фазовых переходов в аммонийсодержащих кристаллах убедительно подтверждается исследованиями  $\text{ND}_4\text{LiSO}_4$  [8]. Однако данные об исследовании структуры кристаллов  $A\text{LiSO}_4$  далеко не всегда достаточно убедительны, чтобы делать однозначный вывод о

механизме переходов. На первый взгляд кажется, что аргументов в пользу упорядочения тетраэдров больше, и авторы [9–11] отдадут предпочтение модели порядок–беспорядок. В то же время сравнительный анализ структуры ряда кристаллов [12] показал, что степень упорядочения ионов зависит от соотношения размеров катионов.

Известно, что энтропия фазового перехода  $\Delta S$ , являясь одним из фундаментальных термодинамических свойств, позволяет характеризовать механизм структурных искажений, а ее величина в немалой степени зависит от ангармонизма колебаний критических ионов [13]. В предельных случаях, т.е. при малой (фазовые превращения типа смещения) и большой ангармоничности потенциала (переход порядок–беспорядок), величины  $\Delta S$  различаются значительно, составляя соответственно  $\sim 0.1R$  и  $\geq 0.7R$  ( $R \ln 2$ ).

Несмотря на то что многие физические свойства кристаллов  $A\text{LiSO}_4$  были исследованы довольно подробно [1], теплофизические аспекты фазовых переходов, в частности, калориметрическими методами изучены недостаточно. Надежные сведения об изменении энтропии, связанном с переходом второго рода из орторомбической фазы  $Pm\bar{c}n$ , были получены только для CLS [14]. Оказалось, что величина  $\Delta S \approx 0.2R$  значительно ближе к значению, характерному для переходов типа смещения. Однако при расчетах в рамках модели поэтапного упорядочения тетраэдров в результате искажения структур  $P6_3/mmc \rightarrow Pm\bar{c}n \rightarrow P112_1/n$  [2] было показано, что к существенному уменьшению энтропии перехода могут приводить корреляции колебаний критических ионов. В этом случае в CLS  $\Delta S$  составляет  $\sim 0.3R$  при каждом из двух фазовых переходов.

С целью расширения представлений о возможных энтропиях и механизмах фазовых переходов в кристаллах  $A\text{LiSO}_4$  в настоящей работе выполнены измерения теплоемкости кристаллов NLS, RLS и CNLS в широком интервале температур, включающем области структурных превращений.

## 1. Экспериментальные методы

Кристаллы CNLS ( $x = 0.95$ ), NLS и RLS выращены из водных растворов путем медленного испарения при температуре 310 К. Идентификация и паспортизация образцов были выполнены в три этапа. Исследования методом рентгеновской дифракции при комнатной температуре позволили установить отсутствие примесей исходных компонентов и посторонних фаз. Оптическая однородность образцов была установлена с помощью поляризационного микроскопа. На последнем этапе паспортизации проводились калориметрические исследования с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2М в интервале температур 120–520 К. В качестве образцов использовались как кристаллы, так

и приготовленные из них порошки. Установлено, что температуры фазовых переходов в исследуемых образцах удовлетворительно совпадают с полученными ранее другими методами [1]. Этот же калориметрический метод использовался и для более тщательных теплофизических измерений в области высокотемпературных фазовых переходов в NLS и RLS. Во всех экспериментах скорость изменения температуры в режимах нагрева и охлаждения составляла 8 К/мин, а массы образцов варьировались в пределах 0.10–0.15 г. Более подробно экспериментальные детали, касающиеся определения энтропии и энтропии фазовых переходов, описаны нами в [15].

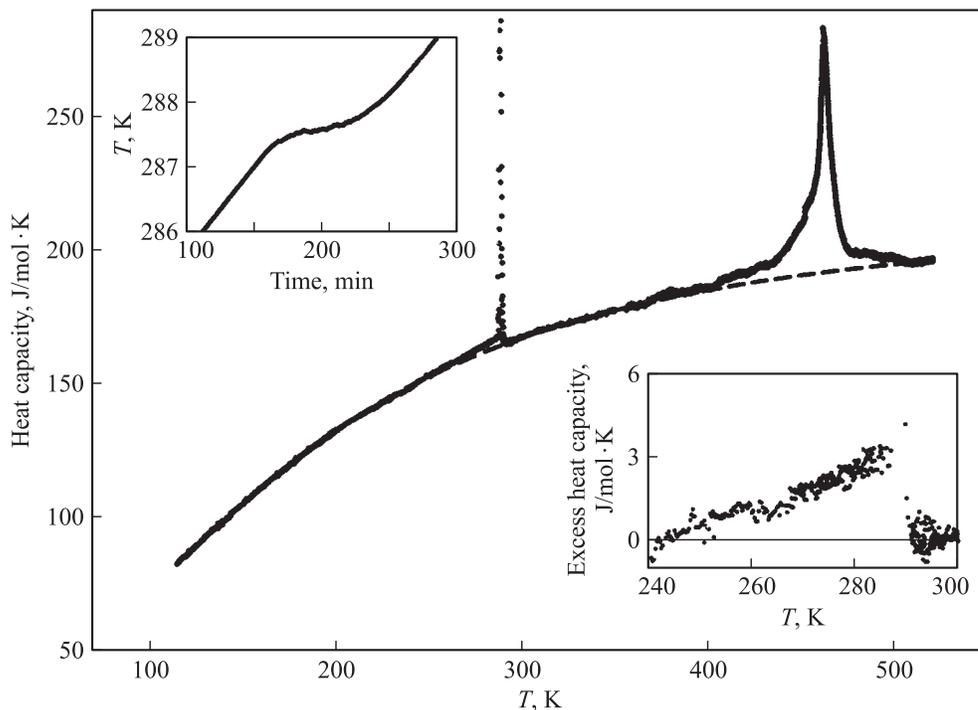
Несмотря на то что исследования высокотемпературного фазового перехода в NLS методом ДСМ ранее уже проводились нами [15,16], в настоящей работе мы повторили эти эксперименты на большом количестве порошковых и монокристаллических образцов, полученных при различных условиях кристаллизации. Эти статистические данные позволили, во-первых, однозначно решить вопрос о количестве фазовых переходов в NLS и, во-вторых, получить более достоверную информацию о поведении теплоемкости.

При температурах ниже 373 К поведение теплоемкости кристаллов NLS и CNLS было исследовано с помощью адиабатического калориметра. Образцы представляли собой плоские пластины с массами 1.288 г (NLS) и 1.585 г (CNLS). Измерения проводились в фурнитуре, аналогичной использованной в [17] при измерении теплоемкости одноосных сегнетоэлектриков. Теплоемкость фурнитуры определялась в отдельном эксперименте. Измерения теплоемкости образцов выполнены в режимах дискретных ( $\Delta T = 1.0\text{--}2.5$  К) и непрерывных ( $dT/dt = 0.16\text{--}0.50$  К  $\cdot$  мин $^{-1}$ ) нагревов. В непосредственных окрестностях низкотемпературного перехода в NLS проводились исследования методом квазистатических термограмм со скоростью нагрева  $3 \cdot 10^{-2}$  К  $\cdot$  мин $^{-1}$ .

## 2. Результаты исследований

1) NLS. На рис. 1 представлены экспериментальные данные, полученные в ходе измерений теплоемкости  $C_p(T)$  кристалла NLS в широком интервале температур на адиабатическом (110–373 К) и дифференциальном сканирующем (350–520 К) калориметрах в режимах непрерывных и дискретных нагревов. Метод ДСМ не обеспечивает достаточной точности определения абсолютных значений теплоемкости. Поэтому данные этого метода согласовывались с результатами, полученными с помощью адиабатического калориметра в интервале температур 355–373 К.

Обнаружены две аномалии теплоемкости, связанные с последовательностью фазовых переходов между параэлектрической  $Pm\bar{c}n$ , сегнетоэлектрической  $P2_1cn$  и сегнетоэластической  $P2_1/c11$  фазами.



**Рис. 1.** Теплоемкость NLS в широком интервале температур. Штриховая линия — решеточная теплоемкость. На верхней вставке — термограмма в режиме нагрева в окрестностях  $T_2$ . На нижней вставке — избыточная теплоемкость в окрестностях  $T_2$ .

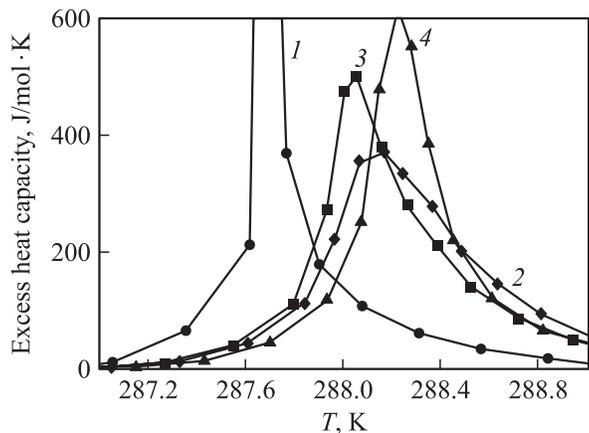
Термодинамические параметры высокотемпературного фазового перехода, исследованного для большого числа образцов, оказались достаточно хорошо воспроизводимыми. Температура максимума теплоемкости  $T_1 = 460.5$  К колеблется от образца к образцу в пределах 1.5 К. С целью определения величины и температурного интервала существования в фазах  $P2_1cn$  и  $P2_1/c11$  избыточной теплоемкости  $\Delta C_p$  была определена регулярная составляющая — решеточная теплоемкость, показанная на рис. 1 штриховой линией. В качестве уравнения, аппроксимирующего экспериментальные данные вдали от точек фазовых переходов (114–203 и 308–373 К), использовалась комбинированная функция Дебая–Эйнштейна  $C_{\text{latt}}(T) = A_1 D(\Theta_D/T) + A_2 E(\Theta_E/T)$ . Среднее отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой составляет примерно  $\pm 0.5\%$ . Описанная процедура позволила установить, что избыточная теплоемкость присутствует в широком интервале температур выше и ниже  $T_1$  (рис. 1). Эти результаты согласуются с полученными ранее данными о поведении теплового расширения и двупреломления [3,18]. В этом случае естественным выглядит увеличение энтальпии перехода  $Pmcsn \rightarrow P2_1cn$  до  $\Delta H_1 = 1300 \pm 150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  в настоящих измерениях по сравнению с величиной  $1170 \pm 200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , определенной при измерениях теплоемкости NLS в более узком интервале температур [15]. Следует также отметить, что для всех исследованных образцов NLS не обнаружено расщепления аномалии теплоемкости при  $T_1$  на два пика, наблюдавшегося в [19] и связываемого с

последовательностью фазовых переходов в интервале 2–3 К.

Температура максимума пика теплоемкости  $T_2 = 287.7$  К, принятая на первом этапе за температуру второго перехода, удовлетворительно согласуется со значениями, сообщавшимися, например, в [1]. В пределах разброса экспериментальных точек никаких других пиков теплоемкости между  $T_1$  и  $T_2$  и ниже  $T_2$  не наблюдалось. Таким образом, выполненные нами чувствительным калориметрическим методом точные измерения однозначно позволяют снять вопрос и о существовании дополнительных аномалий теплоемкости NLS, связанных якобы с фазовыми переходами в области температур 330–350 К [20], около 250 К [21] и при 225 К [22].

Результаты исследования NLS методом квазистатических термограмм в окрестностях фазового превращения при  $T_2$  приведены на верхней вставке к рис. 1. Вид термограммы соответствует поглощению теплоты при переходе. Уточнена температура фазового перехода  $T_2 = 287.6 \pm 0.1$  К и определена величина скачка энтальпии (скрытой теплоты)  $\delta H_2 = 310 \pm 15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

В результате выделения решеточной составляющей установлено, что избыточная теплоемкость NLS ниже  $T_2$ , не связанная с поглощением скрытой теплоты, хотя и невелика ( $\Delta C_p \approx 0.025 C_{\text{latt}}$  вблизи  $T_2$ ), но существует в достаточно широком интервале температур  $T_2 - 40$  К (см. нижнюю вставку на рис. 1). В результате учета вклада от  $\Delta C_p(T)$  полное изменение энтальпии, связанное с фазовым переходом  $P2_1/c11 \rightarrow P2_1cn$ , определенное как  $\Delta H_2 = \int \Delta C_p dT + \delta H_2$ , составило  $385 \pm 35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

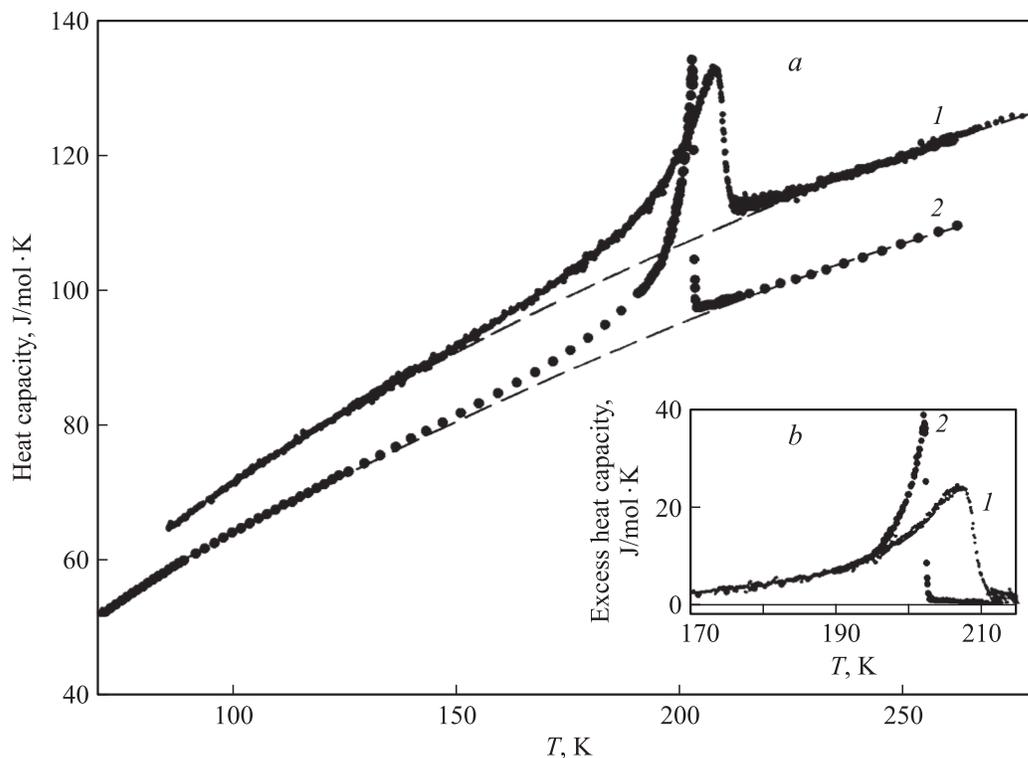


**Рис. 2.** Зависимость избыточной теплоемкости NLS вблизи  $T_2$  от термоциклирования. Цифры 1–4 соответствуют последовательным опытам.

В процессе неоднократных измерений  $C_p(T)$  в окрестностях низкотемпературного фазового перехода методом непрерывных нагревов с различными скоростями ( $dT/dt = 0.28\text{--}0.47 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) обнаружено влияние термоциклирования на величину и положение максимума пика избыточной теплоемкости при  $T_2$  (рис. 2). Наибольшее значение  $(\Delta C_p)_{\text{max}}$  наблюдалось в первом эксперименте, что характерно для ярко выраженных фазовых переходов первого рода. В дальнейшем колебание

величины  $(\Delta C_p)_{\text{max}}$  от опыта к опыту может быть вызвано, в частности, ухудшением теплового контакта между отдельными частями кристалла, образовавшимися в результате растрескивания образца из-за значительного скачка объема. Однако изменения величины энтальпии перехода от опыта к опыту оказались намного меньше погрешности ее определения. Температура максимума  $(\Delta C_p)_{\text{max}}$  при этом изменялась в пределах 0.6 К. Учитывая некоторую невоспроизводимость экспериментальных данных при изменении скорости нагревания образца, за температуру перехода следует принять величину, полученную в наиболее равновесных условиях, а именно в режиме квазистатических термограмм.

2) CNLS. Поведение теплоемкости кристалла CNLS в зависимости от температуры, исследованное с помощью адиабатического калориметра, представлено на рис. 3, *a*. Здесь же для сравнения приведены данные для CLS, полученные ранее при участии одного из авторов в [14]. Как и следовало ожидать, частичное замещение цезия аммонием влияет на термодинамические параметры вдали и вблизи фазового перехода. Температура максимума теплоемкости, выбранная за температуру фазового перехода  $Pm\bar{c}n \rightarrow P112_1/n$ , выросла в твердом растворе на 5 К и составила  $T_0 = 207.2 \pm 0.7 \text{ K}$ . Регулярная теплоемкость, определенная с использованием той же аппроксимирующей функции, что и ранее для NLS, показана штриховыми линиями на рис. 3, *a*. Для твердого раствора она оказалась больше во всем исследованном



**Рис. 3.** Температурная зависимость теплоемкости (*a*) и избыточной теплоемкости (*b*) CNLS (1) и CLS [14] (2). Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

интервале температур. Что касается избыточной теплоемкости, то ее поведение для CNLS заметно изменилось (рис. 3, *b*). Узкий пик  $\Delta C_p(T)$ , наблюдавшийся в CLS, сглаживается и его величина при  $T_0$  существенно уменьшается. Здесь же следует заметить, что регулярная теплоемкость CLS была представлена в [14] в виде полиномиальной зависимости. Фазовый переход  $Pm\bar{c}n \rightarrow P112_1/n$  в CLS и CNLS является превращением второго рода, поэтому изменение энтальпии определялось интегрированием функции  $\Delta C_p(T)$ . Заметного влияния способа представления  $C_{latt}(T)$  на величину энтальпии ( $\Delta H_{CLS} = 335 \pm 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) фазового перехода  $Pm\bar{c}n \rightarrow P112_1/n$  в CLS не обнаружено: различие величин лежит в пределах точности определения  $\Delta H$ . В случае CNLS энтальпия перехода увеличилась по сравнению с CLS и составила  $\Delta H_{CNLS} = 460 \pm 50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

3) RLS. Поскольку фазовые переходы в RLS реализуются при температурах выше 370 K, теплоемкость этого кристалла исследована только методом ДСМ. На рис. 4 приведена температурная зависимость аномальной теплоемкости. Надежно регистрируются три пика теплоемкости с температурами максимумов при  $T_1 = 475 \text{ K}$ ,  $T_3 = 460 \text{ K}$ ,  $T_4 = 439 \text{ K}$ . Что касается аномалии при  $T_2$ , то она сливается с пиком теплоемкости при  $T_1$ . Однако это не является принципиальным, так как главным образом нас будут интересовать изменения термодинамических параметров, связанные с изменением симметрии  $Pm\bar{c}n \rightarrow P112_1/n$ . Это искажение структуры реализуется в результате четырех последовательных фазовых переходов в RLS и вследствие прямого превращения в CLS. Поэтому, анализируя зависимость  $\Delta C_p(T)$  для RLS, мы не стремились решать проблемы, связанные с разделением вкладов от каждого из последовательных переходов  $Pm\bar{c}n \rightarrow I \rightarrow P2_1c11 \rightarrow P11n$  в величину изменения энтальпии  $\Delta H_{1-3} = \Sigma(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3) = 1030 \pm 150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Что касается превращения  $P11n \rightarrow P112_1/n$ , соответствующее изменение энталь-

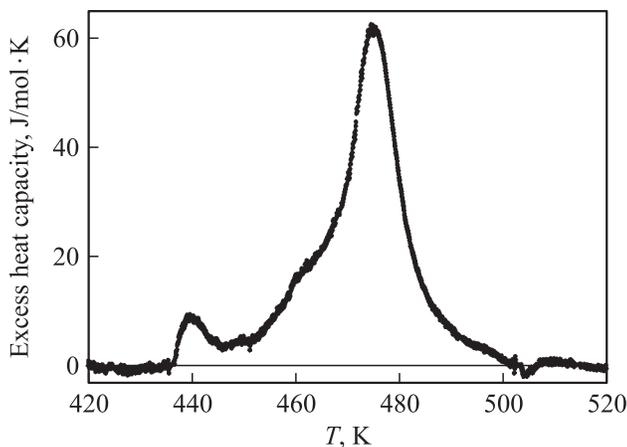


Рис. 4. Температурная зависимость избыточной теплоемкости RLS.

пии оказалось небольшим:  $\Delta H_4 \approx 70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Таким образом, полное изменение энтальпии, связанное с искажением структуры  $Pm\bar{c}n$  до  $P112_1/n$ , составляет в RLS  $1100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 3. Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты позволяют определить и проанализировать термодинамические характеристики, связанные с фазовыми переходами в кристаллах  $A\text{LiSO}_4$ , в частности величины и поведение аномальной теплоемкости  $\Delta C_p$  и энтропии  $\Delta S$ , а также установить применимость некоторых термодинамических соотношений, связывающих теплофизические и другие физические свойства. Полные изменения энтропии определялись в случае фазовых переходов первого рода суммой двух вкладов  $\Delta S = \delta S + \int (\Delta C_p/T) dT$ . Первое слагаемое обусловлено скачкообразным изменением параметра перехода в точке превращения и рассчитывалось из скрытой теплоты  $\delta S = \delta H/T_i$ . Естественно, что для превращений второго рода величина  $\Delta S$  определялась только вторым слагаемым.

Термодинамическое описание последовательности фазовых переходов в кристалле NLS выполнено в [23]. Свободная энергия  $F$  была представлена как функция параметров переходов  $\xi$ ,  $\eta$ , отвечающих либрациям тетраэдрических групп и макроскопической поляризации  $P_s$ ,

$$\begin{aligned} \Delta F = & \alpha \xi^2 + \beta \xi^4 + \gamma \xi^6 + \varepsilon \xi P_s + a P_s^2 \\ & + A(\eta_1^2 + \eta_2^2) + B_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + B_2 \eta_1^2 \eta_2^2 \\ & + C(\eta_1^2 + \eta_2^2)^3 + \mu \xi^2 (\eta_1^2 + \eta_2^2) + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

В соответствии с тем, что оба перехода в NLS являются превращениями первого рода, предполагались следующие соотношения [23]:  $\alpha = \alpha_T(T - T_1)$ ,  $A = A_T(T - T_2)$ ,  $T_1 > T_2$ ,  $\beta < 0$ ,  $B_1 < 0$ . Из условия минимума  $\partial \Delta F / \partial P = 0$  следовало, что  $\xi = -(a/\varepsilon)P_s$ . Тогда свободную энергию можно представить в виде функции двух переменных  $\Delta F(P, \eta)$

$$\begin{aligned} \Delta F = & \alpha(a/\varepsilon)^2 P_s^2 + \beta(a/\varepsilon)^4 P_s^4 + \gamma(a/\varepsilon)^6 P_s^6 \\ & + A(\eta_1^2 + \eta_2^2) + B_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + B_2 \eta_1^2 \eta_2^2 \\ & + C(\eta_1^2 + \eta_2^2)^3 + \mu(a/\varepsilon)^2 P_s^2 (\eta_1^2 + \eta_2^2) + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Поскольку от температуры зависят лишь коэффициенты  $\alpha$  и  $A$ , полное изменение энтропии, связанное с последовательностью фазовых переходов  $Pm\bar{c}n \rightarrow P2_1c\bar{1}1 \rightarrow P2_1/c12$ , определяется как

$$\partial \Delta F / \partial T = -\Delta S = \alpha_T (a/\varepsilon)^2 P_s^2 + A_T (\eta_1^2 + \eta_2^2). \quad (3)$$

В соответствии с [23] условия стабильности рассматриваемых в NLS фаз выглядят следующим образом:

$$Pm\bar{c}n: \quad P_s = \xi = \eta_i = 0; \quad \alpha > 0, \quad a > 0, \quad A > 0,$$

$$P2_1cn: \quad P_s \neq 0; \quad \xi \neq 0; \quad \eta_1 = \eta_2 = 0,$$

$$P2_1/c11: \quad P_s = 0; \quad \xi = 0; \quad \eta_1^2 = \eta_2^2 = \eta^2. \quad (4)$$

Следовательно, при фазовом переходе  $Pm\bar{c}n \rightarrow P2_1cn$  изменение энтропии будет отвечать первому слагаемому в правой части (3). Соответствующее соотношение, связывающее скачки энтропии  $\delta S_1$  и поляризации  $\delta P$  в точке превращения  $T_1$ , имеет вид

$$\delta S_1 = \alpha_T (a/\varepsilon)^2 \delta P_s^2. \quad (5)$$

Специфика метода ДСМ, использованного нами для высокотемпературных исследований, в частности, NLS, заключается в том, что он не позволяет разделить вклады в энтальпию (и энтропию), связанные со скачком параметра порядка в точке фазовых переходов первого рода и его постепенным изменением до величины насыщения. Другими словами, на основе ДСМ-данных не всегда можно сделать уверенное заключение о роде перехода. В соответствии с результатами исследований, выполненных в [16,24], явных скачков двупреломления  $\Delta n$  и поляризации  $P_s$  при  $T_1$  не обнаружено. С другой стороны, в работе [18], выполненной при участии одного из авторов, было показано, что характер поведения деформации и вид квазистатической термограммы явно свидетельствуют о наличии скачков объема и энтальпии в точке перехода  $Pm\bar{c}n \rightarrow P2_1cn$ . Здесь уместно привести справедливый, на наш взгляд, вывод, предложенный для определения рода перехода в спорных ситуациях [25]: „... наличие скрытой теплоты (скачка параметра перехода), установленное хотя бы на одном из множества образцов, характеризует переход в данном веществе как переход первого рода“. Таким образом, в силу экспериментально установленных фактов [18] переход при  $T_1$  в NLS однозначно можно отнести к превращениям первого рода. В то же время известно, что в широком интервале температур между  $T_1$  и  $T_2$  наблюдается изменение поляризации [24], двупреломления [16] и коэффициентов теплового расширения [18] NLS. Эти факты свидетельствуют о постепенном нарастании параметра перехода с понижением температуры. А поскольку изменение энтропии в соответствии с (3) пропорционально квадрату параметра перехода, избыточная теплоемкость также должна присутствовать в широком интервале температур ниже  $T_1$ . Экспериментальные результаты соответствуют данному утверждению: фазовый переход  $Pm\bar{c}n \rightarrow P2_1cn$  оказался довольно близким к трикритической точке. Это следует из соотношения скачка энтальпии и ее полного изменения  $\delta H_1/\Delta H_1 = 0.2$ , которое оказалось существенно меньше единицы. Здесь уместно вспомнить данные исследований аномальной части двупреломления NLS ниже  $T_1$  [16], на основании которых был сделан аналогичный вывод о положении перехода относительно трикритической точки.

В связи с отмеченным выше, безусловно, можно считать малодостоверными калориметрические данные, приведенные в [19], где избыточная теплоемкость NLS была обнаружена лишь в узкой области температур  $\Delta T \approx 5$  К вблизи  $T_1$ . Скорее всего, в этом случае удалось зарегистрировать часть аномальной теплоемкости, связанной только с поглощением скрытой теплоты. Действительно, авторы [19] путем интегрирования функции  $\Delta C_p(T)$  получили величину  $\Delta H_1 = 2.9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , близкую к величине скачка энтальпии  $\delta H_1 = 2.2 \pm 0.9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , определенной нами в [18].

Используя величину  $\delta H_1$  и константу Кюри–Вейсса  $C = 5.6 \text{ K}$  [24], можно на основании (5) оценить величину скачка поляризации при  $T_1$ , считая справедливым соотношение  $\alpha_1 (a/\varepsilon)^2 = (2\pi/C)T_1$  [26]. Рассчитанная величина  $\delta P_s \approx 0.1 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  удовлетворительно согласуется с величиной  $0.05\text{--}0.10 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , соответствующей наиболее быстрому изменению поляризации вблизи  $T_1$  [24]. Надежность экспериментально определенных величин подтверждается также результатами сопоставления в рамках соотношения Клапейрона–Клаузиуса  $dT_1/dp = (\delta V_1/(V\delta H_1))T_1$  величин изменений энтальпии  $\delta H_1$  и относительного объема  $\delta V_1/V = 4 \cdot 10^{-4}$  [18], а также параметра, характеризующего восприимчивость кристалла к давлению  $dT_1/dp = 0.6 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$  [1]. Рассчитанный скачок энтальпии  $\delta H_1 = 1.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  удовлетворительно согласуется в пределах точности с экспериментально определенной величиной [18].

На основе приведенных выше данных можно также определить величину смещения температуры фазового перехода  $Pm\bar{c}n \rightarrow P2_1cn$  под влиянием электрического поля, воспользовавшись для этого „электрическим“ уравнением Клапейрона–Клаузиуса  $dT_1/dE = -(\delta P_y/\delta H_1)T_1$  [26]. К сожалению, мы не располагаем сведениями об экспериментальном исследовании зависимости  $T_1(E)$ . Однако из сопоставления расчетных (для  $T_1$ ) и экспериментальных (для  $T_2$ ) данных следует, что высокотемпературный фазовый переход ( $dT_1/dE = 1 \cdot 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$ ) является более „устойчивым“ по отношению к воздействию электрического поля, чем превращение  $P2_1cn \rightarrow P2_1/c12$  ( $dT_2/dE = 20 \cdot 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$  [27]).

В соответствии с данными рентгеноструктурных исследований NLS тетраэдры  $SO_4$  в сегнетоэластической фазе полностью упорядочены. Таким образом, структурное превращение  $P2_1cn \rightarrow P2_1/c11$  представляет собой переход между упорядоченными фазами, и соответствующее изменение энтропии должно быть существенно меньше  $R \ln 2$ . С другой стороны, обе пространственные группы, являясь подгруппами фазы  $Pm\bar{c}n$ , не связаны между собой соотношением группа-подгруппа, и поэтому рассматриваемое структурное превращение обусловлено двумя неприводимыми представлениями и должно быть ярко выраженным переходом первого рода [1]. Полученные нами экспериментальные результаты согласуются с моделью преобразования структуры. Полное изменение энтропии  $\Delta S_2 = 1.33 \pm 0.04 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(0.16R) оказалось действительно небольшим и характерным для превращений типа смещения. Соотношение же между изменением энтальпии в точке перехода и полным ее изменением  $\delta H_2/\Delta H_2 = 0.81$  свидетельствует о значительной удаленности перехода  $P2_1cn \rightarrow P2_1/c11$  от трикритической точки в отличие от перехода при  $T_1$ .

Согласно (1), в соответствии с [28] поведение избыточной теплоемкости ниже  $T_2$  должно удовлетворять следующему выражению:

$$\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2} = \left(\frac{2\sqrt{B^2 - 3A'C}}{A_T^2}\right)^2 + \frac{12C}{A_T^3}(T_2 - T). \quad (6)$$

Здесь в соответствии с (4)  $B = (4B_1 + B_2)$ ,  $A' = A_T(T_2 - T_c)$ . Как видно из рис. 5, *a*, квадрат обратной избыточной теплоемкости действительно является линейной функцией температуры в довольно широком интервале  $T_2 - 15$  К. Это позволило определить некоторые соотношения коэффициентов потенциала (1)  $A_T^2/B = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ,  $A_T^3/C = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ J}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-3}$  и величину  $T_2 - T_c = B^2/4A_T C = 10$  К. Степень близости перехода первого ( $B < 0$ ) рода к трикритической точке определена с использованием выражения [28]  $N = (B^2/(3A_T C T_c))^{1/2} = -0.22$ .

Согласно (3), (4), изменение энтропии  $\delta S_2$  связано со скачкообразным появлением при  $T_2$  нового параметра перехода ( $\eta_1^2 + \eta_2^2$ ). Соответствующая величина скачка объема  $\delta V_2/V = -4.6 \cdot 10^{-4}$  была рассчитана по уравнению Клапейрона–Клаузиуса с использованием данных о влиянии гидростатического давления  $dT_2/dp = -26 \text{ K/GPa}$  [1]. Таким образом, в NLS при фазовых переходах  $Pm\bar{c}n \rightarrow P2_1cn$  ( $\delta V_1/V = -4.0 \cdot 10^{-4}$ ) и  $P2_1cn \rightarrow P2_1/c11$  имеют место близкие по величине и противоположные по знаку изменения объема элементарной ячейки.

Исследования упругости и оптических свойств показали, что фазовый переход  $Pm\bar{c}n \rightarrow P112_1/n$  в CLS удовлетворительно описывается в рамках феноменологической теории Ландау [29]. Мы выполнили подобный анализ для температурной зависимости теплоемкости этого кристалла. Оказалось, что поведение квадрата обратной избыточной теплоемкости CLS вблизи  $T_0$  соответствует (6) (рис. 5, *b*). Из этого же рисунка видно, что подобная зависимость для CNLS не выполняется. Вполне вероятно, что причина отклонений связана с тем, что хотя соединение CNLS было охарактеризовано как кристаллическое, добавки аммонийного иона могли сыграть роль примеси, приводящей к размыванию фазового перехода и искажению реальной зависимости избыточной теплоемкости.

Что касается энтропий фазовых переходов в CLS ( $\Delta S_{CLS} = 1.66 \pm 0.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) и CNLS ( $\Delta S_{CNLS} = 2.24 \pm 0.23 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), то, как видно, различие между ними несколько больше ошибки их определения. Одна из причин увеличения  $\Delta S$  может быть связана с приближением перехода в твердом растворе к тройной

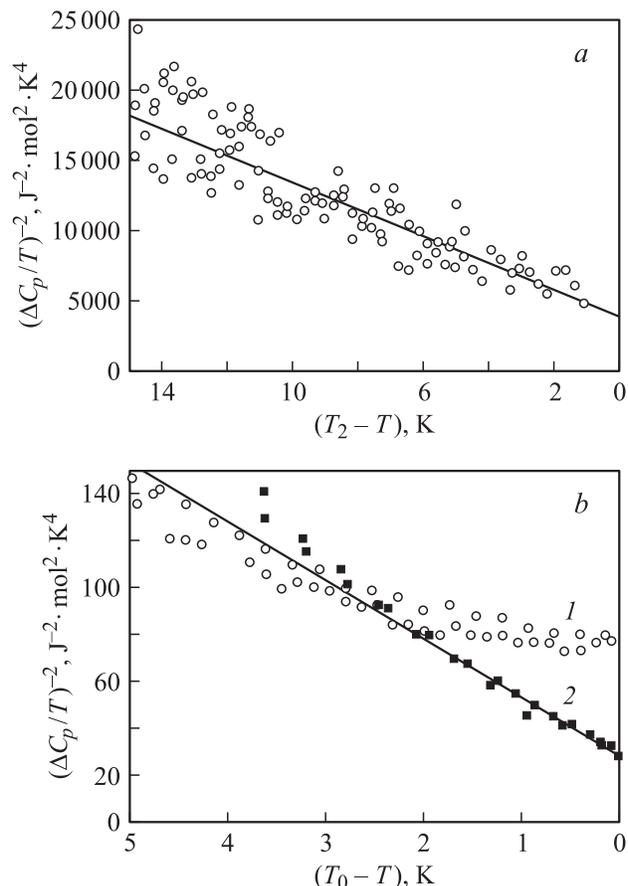


Рис. 5. Зависимость от температуры квадрата обратной избыточной теплоемкости кристаллов NLS (*a*) и CNLS (1), CLS (2) (*b*).

точке на линии  $T(x)$  [3], определяющей стабильность фазы  $Pm\bar{c}n$ .

Как уже отмечалось, в RLS отнесение тепловых эффектов к отдельным фазовым переходам затруднено ввиду близости их по температуре. Однако в структуре RLS в определенных интервалах температур существуют сегнетоэластические фазы  $P2_1/c11$  и  $P112_1/n$ , которые также реализуются соответственно в NLS и CLS. Изменения энтропии, связанные с одним и тем же моноклинным искажением  $P2_1/c11$ , оказываются относительно невелики, но все же суммарная величина существенно больше в NLS ( $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 4.24 \pm 0.42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), чем в RLS ( $\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2.08 \pm 0.20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Причем разность энтропий намного превышает погрешность их определения. С другой стороны, возникновение моноклинной фазы  $P112_1/n$  в CLS ( $1.66 \pm 0.16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) и RLS ( $\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 2.25 \pm 0.22 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) сопровождается более близкими по величине изменениями энтропии.

Выяснению механизмов фазовых переходов в кристаллах со структурой  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$  и  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  посвящено немало экспериментальных и теоретических работ [1,2,7].

Во многих случаях исследователи склоняются к следующему представлению: тетраэдры  $SO_4$ , разупорядоченные по четырем положениям в фазе  $\alpha$ - $K_2SO_4$  и по двум в фазе  $\beta$ - $K_2SO_4$ , в результате фазовых превращений упорядочиваются и имеют в разных искаженных фазах с симметрией ниже  $Pm\bar{c}n$  одно положение, т.е. фазовые переходы из  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз должны являться превращениями типа порядок–беспорядок. В соответствии с простыми модельными представлениями их последовательность должна сопровождаться изменениями энтропии  $R(\ln 2 + \ln 2)$ .

С другой стороны, известные нам экспериментальные данные далеко не всегда соответствуют ожидаемой большой величине  $\Delta S$ . Неоднократными измерениями надежно установлено [1], что только в  $K_2SO_4$ , испытывающем лишь переход  $G_0 \rightarrow G_1$  ( $Pm\bar{c}n$ ), величина  $\Delta S$  действительно равна  $R \ln 4$ . Иная ситуация наблюдалась в  $K_2SeO_4$ , где этот же фазовый переход характеризуется вдвое меньшей величиной измерения энтропии  $\Delta S = R \ln 2$  [2] и, по-видимому, сопровождается частичным упорядочением тетраэдров. Однако при дальнейшем понижении температуры этот кристалл претерпевает три последовательных фазовых перехода [1], для которых изменения энтропии оказались совсем небольшими ( $< 0.1 R$ ) и, скорее, свидетельствующими в пользу механизма незначительного смещения атомов, а не их упорядочения при реализации симметрии ниже  $Pm\bar{c}n$ . Данное предположение подтверждает и обнаружение мягкой моды в  $\beta$ -фазе этого кристалла [1].

Как уже упоминалось, в кристаллах  $A LiSO_4$   $\alpha$ -фаза не реализуется вплоть до температуры плавления или разложения. В таблице суммированы данные об изменении энтропии при фазовых переходах из орторомбической фазы  $Pm\bar{c}n$  в кристаллах, исследованных в [4,14] и настоящей работе. Главной особенностью является то, что, за исключением TLS, все определенные разными методами изменения энтропии  $\Delta S$  существенно меньше величины  $R \ln 2 \approx 0.7 R$ , ожидаемой в случае, когда в фазе  $Pm\bar{c}n$  тетраэдры  $SO_4$  занимают два эквивалентных положения.

Следует обратить внимание на то, что род фазового перехода и степень близости его к трикритической точке оказались разными для различных соединений  $A LiSO_4$ . Искажение структуры  $Pm\bar{c}n$  происходит в CLS и CLNS в результате превращения второго рода, а в остальных кристаллах — первого рода. Причем, по данным [4], в TLS полное изменение энтропии, равное  $R \ln 2$ , происходит в узкой области вблизи  $T_0$  и соответственно удаленность перехода от трикритической точки весьма велика (по крайней мере, по сравнению с NLS).

Известно [13], что при переходах второго рода возможны сильные корреляции, возникающие в исходной фазе задолго до температуры перехода. Структурная модель разупорядоченных тетраэдров в CLS была принята в [9], так как учет анизотропии тепловых колебаний привел к улучшению величины  $R$ -фактора. Теоретические исследования методом Монте-Карло модели

Термодинамические параметры фазового перехода (ФП) из фазы  $Pm\bar{c}n$  в кристаллах  $A LiSO_4$

Кристалл	$T_1$ , К	$\Delta S_1/R$	Род ФП	Литературная ссылка
NLS	461	0.35	I	Наст. раб.
RLS	475	0.25	I	» »
CNLS	207	0.27	II	» »
CLS	202	0.20	II	[14]
TLS	288	0.69	I	[4]

порядок–беспорядок (модель четырех состояний [1]) применительно к последовательным фазовым переходам  $P6_3/mmc \rightarrow Pm\bar{c}n \rightarrow P112_1/n$  в CLS выполнены в [2] в предположении, что в кристалле существует гексагональная фаза, не обнаруженная экспериментально. Установлено, что наличие сильных короткодействующих корреляций тетраэдров в разупорядоченной гексагональной и частично упорядоченной орторомбической фазах, обусловленных конкурирующей природой взаимодействий между тетраэдрами, приводит к уменьшению энтропии переходов более чем в 2 раза по сравнению с  $R \ln 2$ . Этот результат удовлетворительно согласуется с экспериментальной величиной изменения энтропии для CLS (см. таблицу).

С другой стороны, все выглядит не так однозначно при рассмотрении данных других исследователей, анализировавших конкурирующие модели структуры кристаллов  $A LiSO_4$ . Так, например, в [11] обнаружено, что наиболее удовлетворительной для RLS является модель ангармонических колебаний тетраэдров. Однако предпочтение отдано модели их разупорядочения по двум положениям в соответствии с наблюдением двух максимумов на картах распределения электронной плотности атомов кислорода. С другой стороны, наиболее аргументированными выглядят данные работы [12], где был выполнен, с нашей точки зрения, наиболее тщательный анализ структуры. Авторы обнаружили факты, свидетельствующие о разной степени ангармонизма колебаний тетраэдров  $SO_4$  в фазе  $Pm\bar{c}n$  кристаллов NLS, RLS и RCLS. При исследовании карт электронной плотности в NLS установлено, что атом кислорода действительно имеет два положения равновесия, связанных между собой поворотом группы  $SO_4$ . При переходе в фазу  $G_2$  он упорядочивается в одном из положений. В рубидиевом аналоге наблюдалась та же (хотя и менее ярко выраженная) ситуация. Но небольшие добавки цезия ( $\sim 9 \text{ mol.}\%$ ) существенно меняют в структуре RCLS распределение электронной плотности в окрестностях атома кислорода [12]: „двуличие“, соответствующее двум положениям кислорода, исчезает. На основе структурных данных были рассчитаны параметры двухминимумного потенциала, в котором колеблется правильный жесткий тетраэдр. Оказалось, что только для NLS высота потенциального барьера  $1.2 k_B T_1$  позволяет отнести переход из фазы  $Pm\bar{c}n$  к „чистым“ превращениям типа порядок–

беспорядок. В сегнетоэлектрической фазе потенциал становится асимметричным и стабильная конфигурация тетраэдра соответствует одной из конфигураций разупорядоченной фазы. Высота барьера в RLS составляет лишь  $0.75 k_B T_1$ , что свидетельствует о значительном уменьшении ангармонизма колебаний тетраэдров при замещении тетраэдрического катиона сферическим. Но наиболее примечательным является то, что при частичном замещении иона Rb существенно более крупным Cs в соединении RCLS ( $Rb_{0.9}Cs_{0.1}LiSO_4$ ) высота потенциального барьера уменьшается почти в 4 раза ( $< 0.2 k_B T_1$ ). Эти факты свидетельствуют о разной степени ангармонизма колебаний критических ионов в каждом из кристаллов, что, безусловно, должно отразиться на величине энтропии фазового перехода. Из таблицы видно, что изменения величины  $\Delta S$  от образца к образцу соответствуют этой гипотезе: с ростом размера катиона энтропия перехода уменьшается. Таким образом, увеличение ионного радиуса катиона в ряду соединений  $ALiSO_4$  ( $NH_4^+$  (1.43 Å)  $\rightarrow$   $Rb^+$  (1.48 Å)  $\rightarrow$   $Cs^+$  (1.65 Å)) может, по-видимому, подавлять разупорядочение тетраэдров  $SO_4$ .

## Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). Наука, Новосибирск (1993). 287 с.
- [2] N.G. Zamkova V.I. Zinenko. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 43, 9043 (1994).
- [3] С.В. Мельникова, В.А. Гранкина. ФТТ **46**, 3, 500 (2004).
- [4] H. Mashiyama, J. Wu, F. Shimizu, M. Takashige. J. Phys. Soc. Jap. **67**, 1, 359 (1998).
- [5] A. Elfakir, J.-P. Sourn, G. Wallez, M. Querton, M. Touboul. Solid State Ion. **110**, 145 (1998).
- [6] H. Kasano, Sh. Tsuchiyama, Y. Kawamura, H. Mashiyama. Ferroelectrics **217**, 121 (1998).
- [7] V.I. Zinenko, N.G. Zamkova. Phys. Rev. B **57**, 1, 211 (1998).
- [8] G.M. Loiacono, M. Delfino, W.A. Smith, M.I. Bell, A. Shaulov, Y.H. Tsoo. Ferroelectrics **23**, 89 (1980).
- [9] А.И. Круглик, М.А. Симонов, Е.П. Железин, Н.В. Белов. ДАН СССР **247**, 6, 1384 (1979).
- [10] K. Itoh, H. Ishikura, E. Nakamura. Acta Cryst. B **37**, 664 (1981).
- [11] W. Steurer, H. Wittmann, H. Jagodzinski, A. Pietraszko. Acta Cryst. B **42**, 11 (1986).
- [12] K. Hasebe, T. Asahi. Phys. Rev. B **41**, 10, 6794 (1990).
- [13] В.Г. Вакс. Введение в теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 328 с.
- [14] А.И. Круглик, К.С. Александров, О.В. Розанов, И.М. Искорнев, Л.И. Жеребцова, И.Н. Флёров. ФТТ **22**, 12, 3673 (1980).
- [15] С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина, И.Н. Флёров. ФТТ **45**, 8, 1497 (2003).
- [16] С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина. ФТТ **44**, 2, 365 (2002).
- [17] И.Н. Флёров, И.М. Искорнев. Метрология **1**, 21 (1979).
- [18] И.М. Искорнев, И.Н. Флёров. ФТТ **19**, 4, 1040 (1977).

- [19] M. Gaafar, M.E. Kassem, S.H. Kandil. Solid State Commun. **115**, 509 (2000).
- [20] X. Solans, J. Mata, M.T. Calvet, M. Font-Bardia. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 8995 (1999).
- [21] M.L. Martinez Sarrion, L. Mestres, A.A. Bakkali, E.H. Vocanegra. Mater. Res. Bull. **33**, 2, 269 (1998).
- [22] J.E. Diosa, G.M. Aparicio, R.A. Vargas, J.F. Jurado. Phys. Stat. Sol. (b) **220**, 651 (2000).
- [23] V.I. Torgashev, V. Dvorak, F. Smutny. Phys. Stat. Sol. (b) **126**, 459 (1984).
- [24] T. Mitsui, T. Oka, Y. Shiroishi, M. Takashige, K. Ito, Sh. Sawada. J. Phys. Soc. Jap. **39**, 3, 845 (1975).
- [25] С.Р. Гарбер, Л.А. Смоленко. ЖЭТФ **55**, 6 (12), 2031 (1968).
- [26] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [27] Н.Р. Иванов, Л.Ф. Кирпичникова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 12, 2216 (1987).
- [28] К.С. Александров, И.Н. Флёров. ФТТ **21**, 2, 327 (1979).
- [29] А.Т. Анистратов, А.В. Замков, Л.А. Кот, И.Н. Столовицкая, Л.А. Шабанова. ФТТ **24**, 9, 2763 (1982).