

Теплоемкость и фазовые переходы в кристаллах NH_4LiSO_4 , $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ и 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 NH_4LiSO_4 , 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 K_2SO_4 , K_2SeO_4 , K_2CrO_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 SO_4 образуют каркасную структуру за счет связи между собой через тетраэдры 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 NH_4LiSO_4 (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 ~ 160 К. Затем происходит переход в сегнетоэластическую фазу $P2_1/c11$ ($z = 8$). Выполненные недавно исследования системы $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ (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 TlLiSO_4 (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 KLiSO_4 (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 NH_4 в механизм фазовых переходов в аммонийсодержащих кристаллах убедительно подтверждается исследованиями ND_4LiSO_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] отдают 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 ΔS , 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 ΔS 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 ΔS 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.

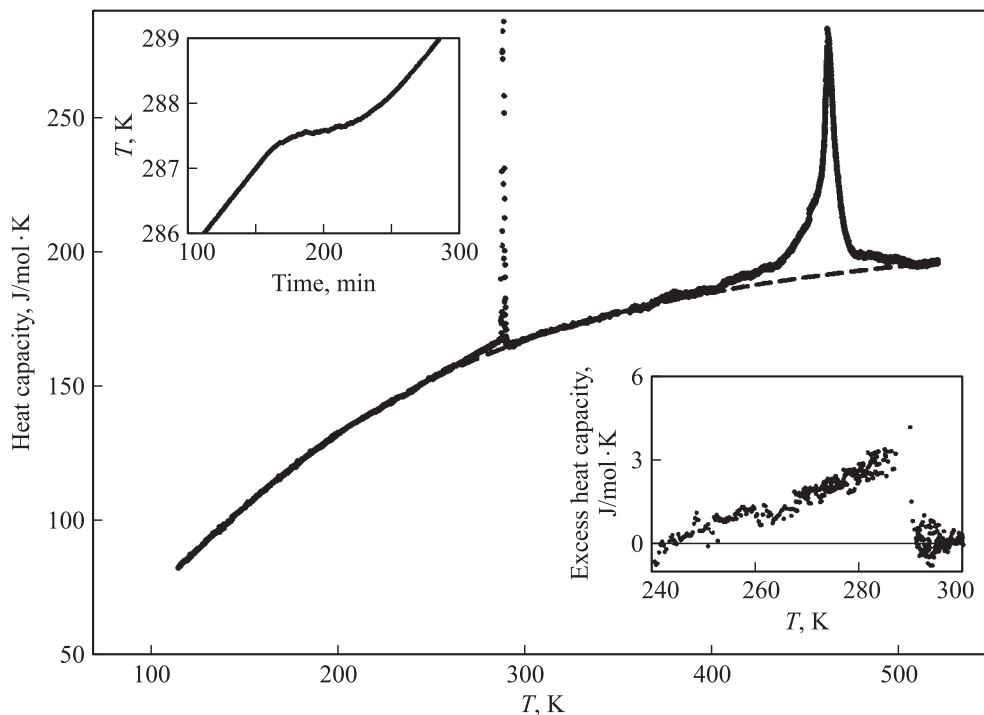


Рис. 1. Теплоемкость NLS в широком интервале температур. Штриховая линия — решеточная теплоемкость. На верхней вставке — термограмма в режиме нагрева в окрестностях T_2 . На нижней вставке — избыточная теплоемкость в окрестностях T_2 .

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 ΔC_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 $385 \pm 35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

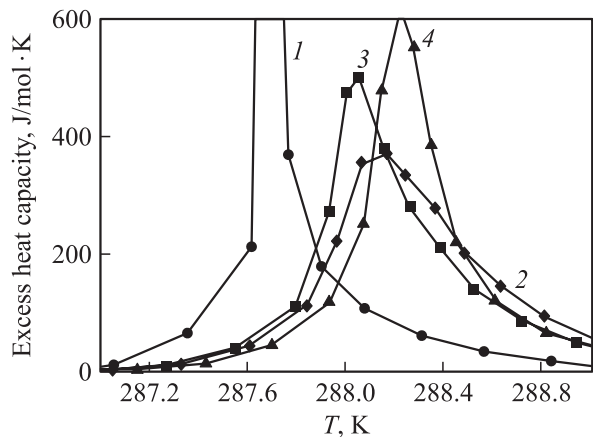


Рис. 2. Зависимость избыточной теплоемкости NLS вблизи T_2 от термоциклирования. Цифры 1–4 соответствуют последовательным опытам.

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

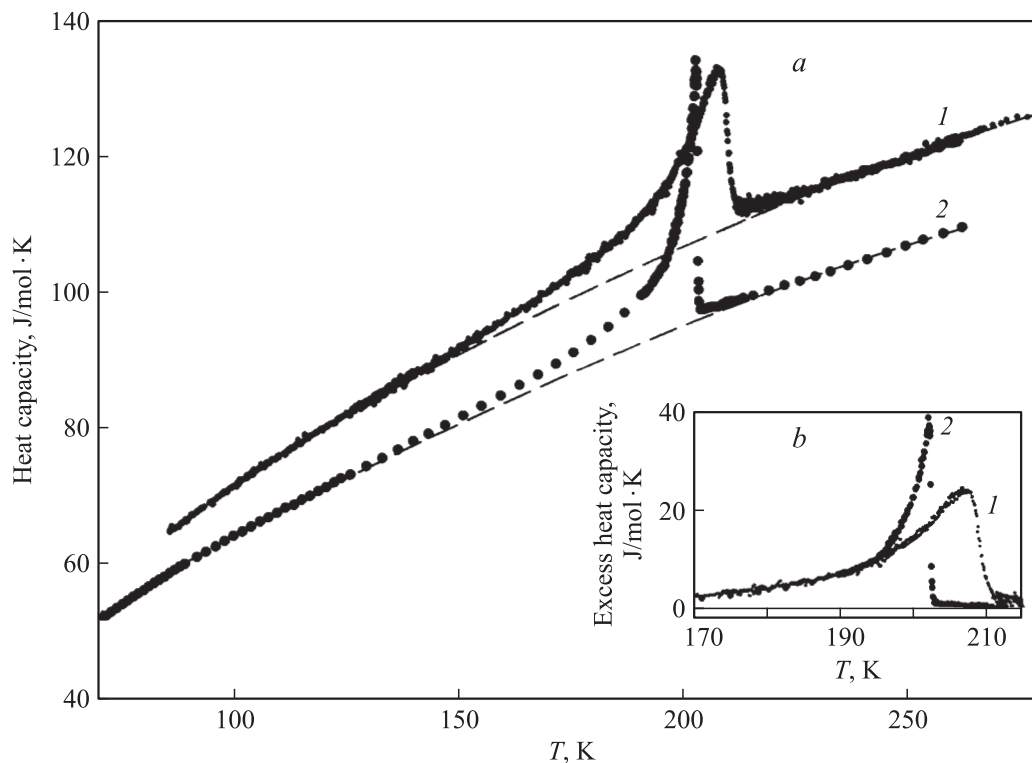


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости (*a*) и избыточной теплоемкости (*b*) CNLS (1) и CLS [14] (2). Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

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 $C_{\text{latt}}(T)$ на величину энтальпии ($\Delta H_{\text{CLS}} = 335 \pm 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) фазового перехода $Pm\bar{c}n \rightarrow P112_1/n$ в CLS не обнаружено: различие величин лежит в пределах точности определения ΔH . В случае CNLS энтальпия перехода увеличилась по сравнению с CLS и составила $\Delta H_{\text{CNLS}} = 460 \pm 50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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-

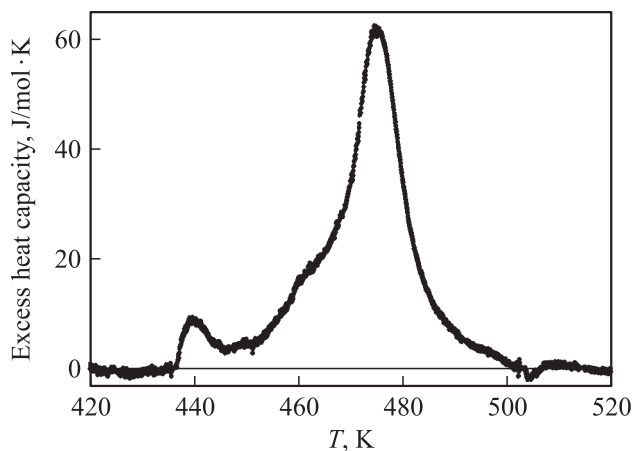


Рис. 4. Температурная зависимость избыточной теплоемкости RLS.

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 ΔC_p и энтропии ΔS , 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 ΔS определялась только вторым слагаемым.

Термодинамическое описание последовательности фазовых переходов в кристалле NLS выполнено в [23]. Свободная энергия F была представлена как функция параметров переходов ξ , η , 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 α 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 δS_1 и поляризации δP 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 Δn 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 δH_1 и константу Кюри–Вейсса $C = 5.6$ К [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 δH_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 $T_2 - T_c = B^2/4A_TC = 10$ К. Степень близости перехода первого ($B < 0$) рода к трикритической точке определена с использованием выражения [28] $N = (B^2/(3A_TCT_c))^{1/2} = -0.22$.

Согласно (3), (4), изменение энтропии δS_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 ΔS может быть связана с приближением перехода в твердом растворе к тройной

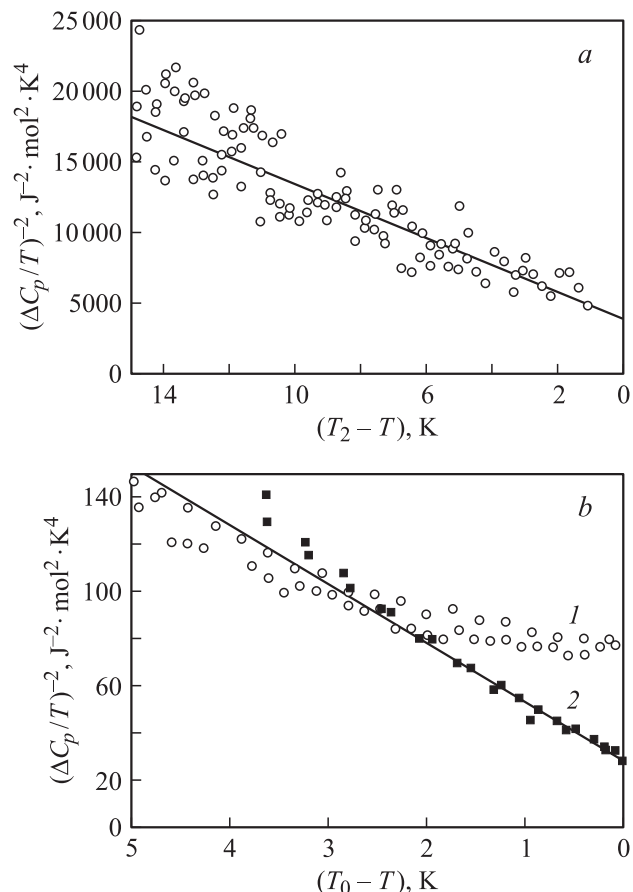


Рис. 5. Зависимость от температуры квадрата обратной избыточной теплоемкости кристаллов NLS (*a*) и CNLS (1), CLS (2) (*b*).

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 α - K_2SO_4 и по двум в фазе β - 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 α - и β -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 ΔS . Неоднократными измерениями надежно установлено [1], что только в K_2SO_4 , испытывающем лишь переход $G_0 \rightarrow G_1$ ($Pm\bar{c}n$), величина ΔS 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 β -фазе этого кристалла [1].

Как уже упоминалось, в кристаллах $A LiSO_4$ α -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 ΔS 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 ΔS 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).