

Исследование влияния постепенного замещения $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Cs}$ на фазовые переходы в кристалле NH_4LiSO_4

© С.В. Мельникова, В.А. Гранкина, А.В. Карташев

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

E-mail: flerov@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 18 июня 2001 г.)

Выращены и исследованы твердые растворы $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$, где x меняется от 0 до 0.35. Проведены измерения двупреломления ($n_a - n_b$) и теплоемкости в интервале температур 100–530 К. Построена фазовая ($T - x$) диаграмма. Показано, что замещение аммония на цезий в кристалле NH_4LiSO_4 влияет на температуры переходов таким образом, что область сегнетоэлектрической фазы расширяется, а сегнетоэластическая фаза выклинивается при $x > 0.22$. При этом характер высокотемпературного перехода не меняется ($2\beta = 0.24 \pm 0.01$ для всех составов), но величина аномалии двупреломления и энтальпия уменьшаются. Низкотемпературный переход с увеличением x становится более первородным: увеличиваются скачок двупреломления δn и температурный гистерезис ΔT .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-15-96790).

В кристаллах семейства ALiSO_4 ($A = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$), содержащих тетраэдрические группы LiO_4 и SO_4 , объединенные в каркасную структуру типа тридимита (катионы A находятся в обширных полостях), наблюдаются разнообразные последовательности смены симметрии при фазовых переходах (ФП), связанные с процессами поэтапного ориентационного упорядочения структурных групп. При этом изменения в структуре в основном связаны с изменениями в ориентации сульфатных групп [1]. Для решения вопросов о тонких механизмах, определяющих специфику процессов упорядочения в различных соединениях этого семейства, полезны исследования смешанных систем. Постепенная замена катиона в положении A на катион другого размера индуцирует локальные искажения, не приводящее к перестройке дальнего окружения, но достаточные для смещения температуры переходов. В конечном счете, возможно изменение и самого механизма фазового перехода.

Исследованию твердых растворов в названном семействе посвящено достаточно обширное количество работ. Проведено исследование фазовых диаграмм и поиск стеклоподобной фазы в $\text{Cs}_x\text{Rb}_{(1-x)}\text{LiSO}_4$ [2–6] и $\text{K}_x\text{Rb}_{(1-x)}\text{LiSO}_4$ [7,8]. Проведены рентгеновские исследования системы $\text{NH}_4\text{LiSO}_4\text{--RbLiSO}_4$ [9]. В этих веществах определены ($T - x$) области существования структур с различными симметриями в температурном интервале от точки плавления до жидкого азота. Показано, что в зависимости от степени замещения катиона A^+ возможна стабилизация одних фаз, исчезновение других и появление новых.

Аммонийный сульфат лития (NLS) был подвергнут всесторонним исследованиям, которые продолжают и по настоящее время. Установлено, что он имеет следующую последовательность изменения исходной симметрии: $Pm\bar{c}n(c = c_0) \leftrightarrow P2_1cn(c = c_0) \leftrightarrow P2_1/c11(c = 2c_0) \leftrightarrow C1c1(c = 2c_0)$ при $T_{0i} = 460, 284$ и 27 К соответственно [10–12]. Фаза при

комнатной температуре является сегнетоэлектрической с большой величиной спонтанной поляризации, а ниже 284 К — сегнетоэластической. В то же время продолжают появляться работы, где в NH_4LiSO_4 обнаруживаются новые ФП или подвергаются сомнению установленные ранее группы симметрии известных фаз [13].

В кристалле CsLiSO_4 (CLS) известен только один сегнетоэластический фазовый переход из исходной симметрии $Pm\bar{c}n(c = c_0)$ в моноклинную $P112_1/n(c = c_0)$ при $T_0 \approx 201$ К [14].

Цель настоящих исследований — изучение влияния постепенного замещения катионов аммония значительно более крупным ионом Cs^+ на температуры и характер фазовых переходов в кристалле NH_4LiSO_4 . Для решения поставленной цели использовались методики измерения теплоемкости и двупреломления.

Калориметрические исследования NH_4LiSO_4 были выполнены ранее методом дифференциального сканирующего калориметра [13,15] и ДТА [16] при температурах выше комнатной, т.е. только в области высокотемпературного фазового перехода. Результаты измерений весьма противоречивы, в частности, при определении количества фазовых переходов и соответствующих изменений энтальпии. В связи с этим в настоящей работе выполнены исследования не только твердых растворов, но и NH_4LiSO_4 в широкой области температур, включающей низко- и высокотемпературный фазовые переходы. Температурное поведение двупреломления кристалла NLS в области сегнетоэлектрического и сегнетоэластического фазовых переходов достаточно хорошо изучено [17,18].

1. Экспериментальные методы

Монокристаллы для исследований получены двумя способами: 1) медленное испарение соответствующих смесей водных растворов NLS и CLS при $T \approx 310$ К;

2) выращивание из смеси растворов NLS и CLS в аммиаке, взятых в необходимой пропорции. Исходные вещества CLS и NLS получали следующим образом:



Синтезированные поликристаллические вещества тестировались с помощью порошковых рентгенограмм и только после этого растворялись в воде (1) или в 25 wt.% аммиаке (2).

Наиболее крупные и качественные монокристаллы вырастали из смесей водных растворов и имели форму шестигранных призм. Их количественный состав проверялся методом атомного адсорбционного анализа. Анализ показал, что, как правило, содержание в них Cs отличается от заложенного в раствор в сторону уменьшения. Так, при закладке в раствор $x = 0.4$ получались монокристаллы с $x = 0.15$. Химический состав веществ, выращенных вторым способом, больше соответствует заложенному; это позволило получить кристаллы с $x = 0.2-0.35$. Образцы для оптических исследований ориентировались на рентгеновской установке УРС и представляли собой пластинки различных ориентаций и толщин.

На изготовленных пластинках проводились поляризационно-оптические исследования и измерения дупреломления в интервале температур от жидкого азота до области разложения вещества (~ 530 К). Дупреломление измерялось на пластинках среза (001) ($c \approx 8.7 \text{ \AA}$) методами компенсатора Берека с точностью $\cong 10^{-5}$ и компенсатора Сенармона с чувствительностью не ниже $\cong 10^{-7}$. Первый метод использовался из-за того, что он позволяет исследовать мелкие образцы, а также для определения истинного значения измеряемой величины.

Исследования термодинамических свойств выполнены на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М, модернизированном нами с целью обеспечения регистрации и обработки рабочих сигналов прибора с помощью ЭВМ. Последнее обстоятельство в значительной мере расширяло информативные возможности микрокалориметра. Измерения проводились в следующих интервалах температур: 150–390 К (низкотемпературный блок) и 340–510 К (высокотемпературный блок). Верхний предел измерений определялся температурой начала разложения NH_4LiSO_4 .

В калориметрических экспериментах были использованы в основном порошковые образцы. Однако в ряде случаев твердые растворы исследовались и в виде кристаллических образцов. При этом для обеспечения надежного теплового контакта образца с контейнером использовалась кремнийорганическая паста КПТ-8. Исследования выполнены на твердых растворах $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ со следующей концентрацией цезия: $x = 0, 0.045, 0.065, 0.09, 0.125, 0.15, 0.22$. Массы образцов составляли примерно 0.1 г.

Массив данных о сигнале ДСМ в зависимости от времени, накопленный в каждом эксперименте, пересчитывался в температурную зависимость теплоемкости исследуемого вещества с использованием сведений о теплоемкости корунда, применяемого в качестве эталона. Изменения энтальпии ΔH_i , связанные с фазовыми переходами определялись путем интегрирования функции $\Delta C_p(T)$, где ΔC_p — избыточная теплоемкость. Для каждого состава твердых растворов проводились 4–6 серий измерений на одном или двух образцах для повышения степени надежности результатов. Температуры фазовых переходов в одном образце и в разных образцах одного и того же твердого раствора отличались в разных сериях не более чем на 0.5–1 К. Точность определения величины изменения энтальпии составляла 10–15%.

И, наконец, необходимо отметить, что поляризационно-оптические наблюдения выявили наличие в выращенных кристаллах обширных областей с неоднородными напряжениями, которые исчезают при отжиге. Более того, в составах с достаточно большим содержанием цезия (например, $x = 0.15$) нижний переход T_{02} проявляется только после отжига. Поэтому мы придерживались в дальнейшем необходимого условия — отжиг образцов в течение двух часов при температуре около 470 К как для оптических, так и теплофизических исследований.

2. Результаты

Основная часть экспериментальных данных по исследованию калориметрическим методом представлена на рис. 1 в виде температурных зависимостей избыточных теплоемкостей, связанных с высоко- и низкотемпературными фазовыми переходами. Значительное понижение температур обоих структурных превращений с увеличением концентрации цезия сопровождается уменьшением максимального значения избыточной теплоемкости. При этом возрастает ошибка определения температур фазовых переходов T_{0i} и соответствующих изменений энтальпии ΔH_i . В таблице приведены сведения о T_{0i} и ΔH_i . Видно, что в твердых растворах энтальпия высокотемпературного фазового перехода значительно уменьшается при увеличении концентрации цезия, тогда как при низкотемпературном переходе она остается постоянной в пределах ошибки ее определения.

На рис. 2 представлены результаты измерения дупреломления $\Delta n_c = n_a - n_b$ в твердых растворах $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ с различным содержанием x . Можно отметить, что с увеличением концентрации ионов Cs в кристалле температуры верхнего T_{01} и нижнего T_{02} переходов постепенно понижаются. При этом характер высокотемпературного ФП не изменяется, лишь постепенно уменьшается аномальная часть дупреломления, что согласуется с указанным выше поведением энтальпии. Гораздо эффективнее влияет замещение на температуру нижнего перехода T_{02} . С увеличением x возрастает величина скачка дупреломления δn

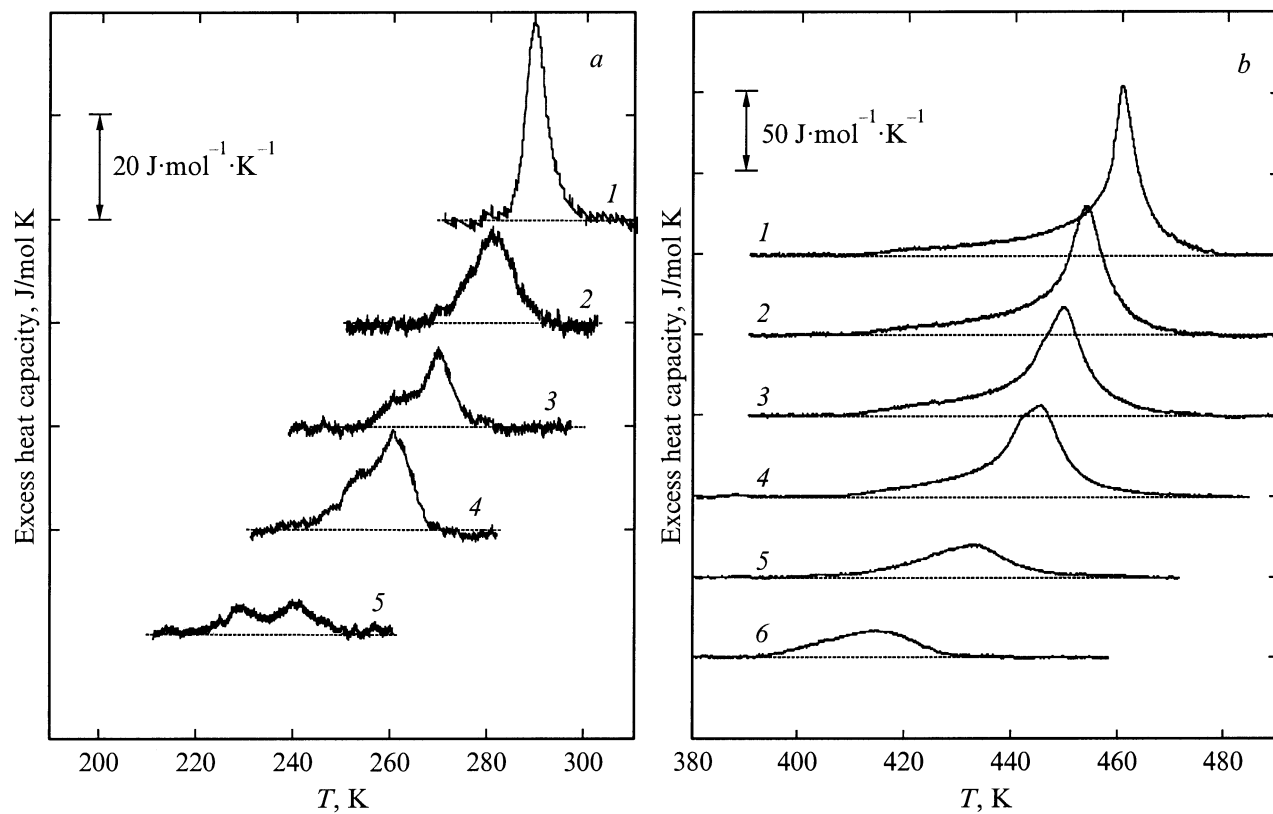


Рис. 1. Температурная зависимость избыточной теплоемкости твердых растворов $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ вблизи низко- (a) и высокотемпературного (b) фазовых переходов: 1 — $x = 0$, 2 — 0.045, 3 — 0.065, 4 — 0.09, 5 — 0.15, 6 — 0.22.

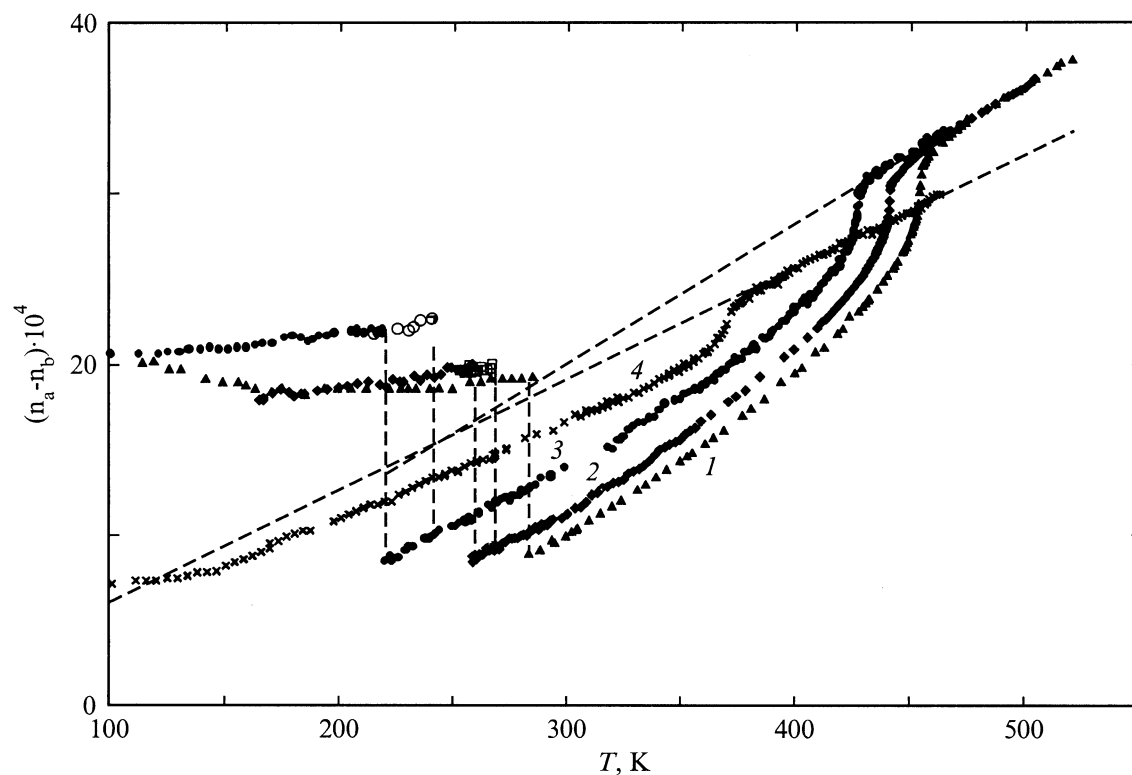


Рис. 2. Зависимость двупреломления Δn_c от температуры в образцах с различным содержанием цезия: 1 — $x = 0$, 2 — 0.065, 3 — 0.09, 4 — 0.35. Светлые кружки и квадраты — нагрев, темные — охлаждение.

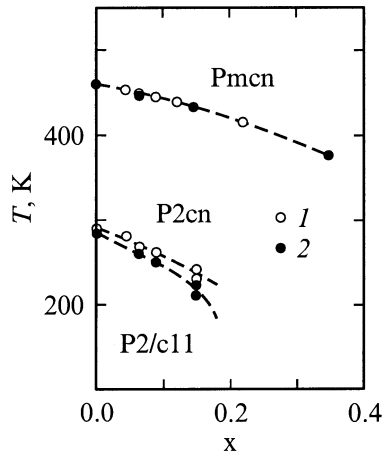


Рис. 3. Фазовая ($T - x$) диаграмма твердых растворов $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ в интервале концентраций $x = 0-0.35$. 1 — данные ДСМ-исследований в процессе нагрева, 2 — результаты оптических исследований при охлаждении.

и величина температурного гистерезиса ΔT_{02} . Так, при $x = 0.00, 0.065, 0.15$ эти величины таковы: $\delta n \approx 10 \cdot 10^{-4}$, $\Delta T = 2 \text{ K}$, $\delta n \approx 12 \cdot 10^{-4}$, $\Delta T = 8.5 \text{ K}$ и $\delta n \approx 15 \cdot 10^{-4}$, $\Delta T = 18 \text{ K}$ соответственно. В составе $x = 0.35$ наблюдается только один верхний переход. Из наблюдений под микроскопом в поляризованном свете следует, что при постепенном замещении аммония на цезий последовательность изменения симметрии фаз

в исследованных веществах по отношению к чистому NLS сохраняется. Четкие и прямые погасания имеют место в области температур от 500 К до температуры перехода T_{02} в моноклинную фазу $P2_1/c11$, ниже этой температуры в срезе (100) ($a \approx 5.2 \text{ \AA}$) наблюдается характерное [18] для названной фазы двойникование.

3. Обсуждение

На рис. 3 представлена полученная нами фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$ для $x \leq 0.35$, построенная на основе данных оптических и калориметрических исследований. Добавки ионов Cs в NLS понижают температуры как верхнего структурного ФП из ромбической фазы $Pmcn(T_{01})$ в ромбическую полярную $P2_1cn$, так и перехода в моноклинную фазу $P2_1/c11$. При этом влияние на температуру перехода T_{02} гораздо сильнее, так что при концентрации цезия $x = 0.22$ фазовый переход выше температуры жидкого азота уже не наблюдается, таким образом, расширяется область существования сегнетоэлектрической фазы. Проведенные ранее исследования [19] влияния гидростатического давления на ФП в чистом NLS показали, что на температуры переходов значительно влияет давление: температура верхнего перехода резко возрастает ($dT_{01}/dp = 90 \text{ K/GPa}$), а нижнего — понижается ($dT_{02}/dp = -26 \text{ K/GPa}$). Из наших опытов

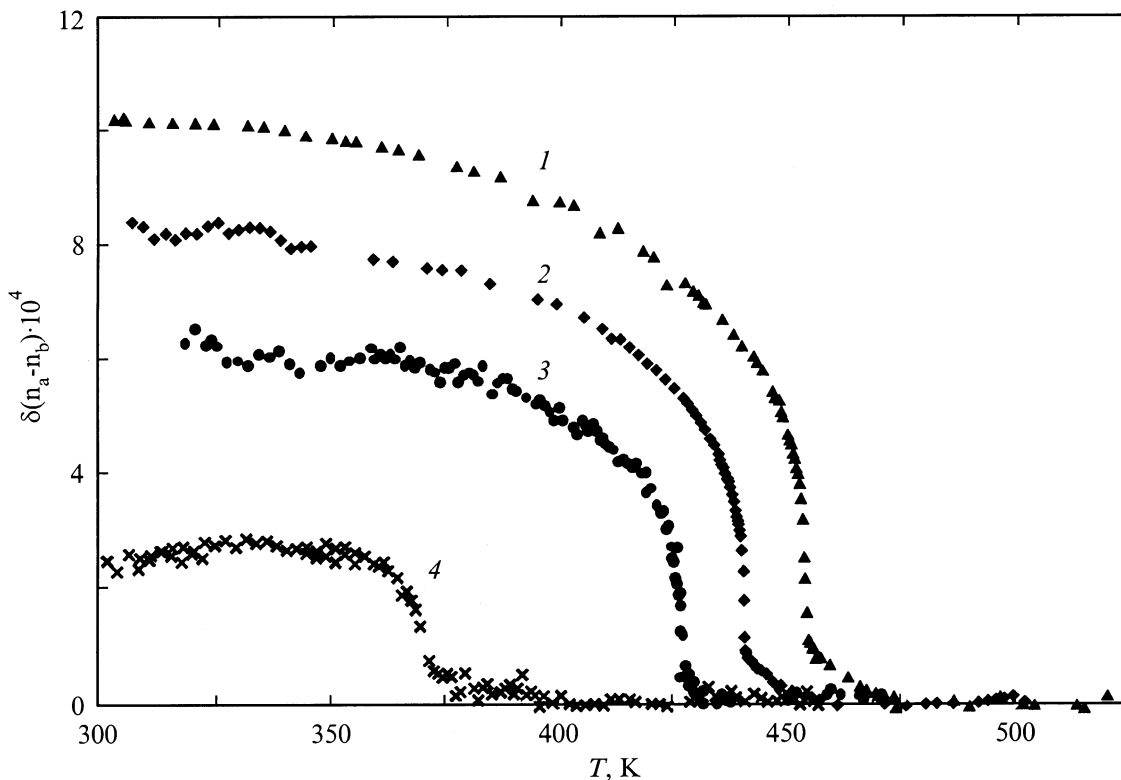


Рис. 4. Температурное поведение anomalous part of birefringence $\delta(n_a - n_b)$ в сегнетоэлектрической фазе $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$: 1 — $x = 0$, 2 — 0.065, 3 — 0.09, 4 — 0.35.

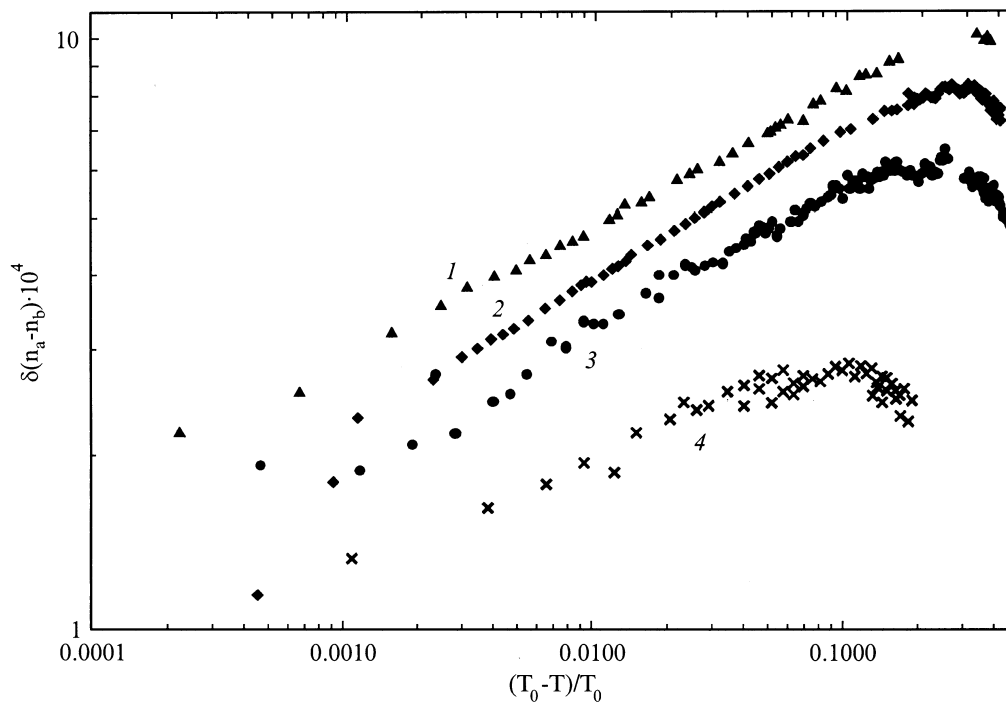


Рис. 5. Зависимость $\delta(n_a - n_b)(T)$ ниже перехода T_{01} , построенная в логарифмическом масштабе. 1 — $x = 0$, 2 — 0.065, 3 — 0.09, 4 — 0.35.

видно, что введение в структуру вместо аммония более крупного иона Cs имеет обратный эффект воздействию гидростатического сжатия. Оно способствует "разрыхлению" структуры и понижает температуру перехода $G_0 \leftrightarrow G_1$ при T_{01} . На переход же $G_1 \leftrightarrow G_2$ одинаково влияют как сжатие, так и растяжение структуры, резко сужая область существования фазы G_2 . Из этого можно заключить, что фаза G_2 не является устойчивой.

На рис. 4 представлена аномальная часть двупреломления ниже перехода T_{01} , полученная вычитанием из зависимостей (рис. 2) экстраполированного из исходной фазы линейного хода двупреломления. Видно, что выше перехода в интервале 5–10 К имеют место предпереходные явления, скрывающие слабо-первородный характер этого перехода [17]. Кроме того, заметно, что аномалия двупреломления, сопровождающая ФП, с увеличением x постепенно уменьшается. Так, в чистом NLS ($x = 0$) максимальное отклонение двупреломления от линейной зависимости составляет $\delta(n_a - n_b) = 10 \cdot 10^{-4}$, тогда как в образце с $x = 0.35$ эта величина в 4 раза меньше $\delta(n_a - n_b) \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$.

Учитывая квадратичную связь аномальной части двупреломления $\delta(n_a - n_b)$ и параметра перехода (η): $\delta(n_a - n_b) \sim \eta^2 \sim (T - T_0)^{2\beta}$, можно определить величину критического индекса β и подобрать температуру перехода T_{01} , при которой выполняется данная линейная зависимость. Определение температуры перехода по кривым двупреломления остается проблемой, особенно когда переход размывается под влиянием каких-либо причин. В данном случае введение замещения увеличивает флуктуационные аномалии в области T_0 . Существует много способов определения T_0 . Мы воспользовались

предложенной в [20] методикой подбора температуры фазового перехода по линейной зависимости типа (рис. 4). Полученные значения T_{01} хорошо согласуются с результатами теплофизических исследований.

На рис. 5 представлены зависимости $\delta(n_a - n_b) \times (T_{01} - T)/T_{01}$ в логарифмическом масштабе для образцов с различным содержанием x . Из угла наклона прямых имеем "неклассическое" значение критического индекса, укладывающееся в рамки величины $2\beta = 0.24 \pm 0.01$ для всех составов. Линейная зависимость выполняется в интервале температур $(T_{01} - T)$ от 0.5 до 90 К ниже перехода. Малая величина индекса может указывать на близость перехода к трикритической точке, а также на влияние членов высших порядков в термодинамическом потенциале. Следует заметить, что такая малая величина критического индекса для верхнего перехода NH_4LiSO_4 была ранее получена в [17]. Постоянное для различных составов значение 2β указывает на то, что характер перехода не изменяется с увеличением замещения аммония на Cs.

Термодинамические параметры фазовых переходов в твердых растворах $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{LiSO}_4$

x	T_1 , К	ΔH_1 , J/mol	T_2 , К	ΔH_2 , J/mol
0	460.5	1170	289	205
0.045	453	1045	280	190
0.065	449	990	268.5	200
0.09	445	930	260	230
0.15	431.5	530	229, 241	100
0.22	414.6	400	–	–

При высокотемпературном превращении в NH_4LiSO_4 полученное в наших экспериментах изменение энтальпии ΔH_1 (таблица) почти в 2 раза больше величины, определенной в [13] ($\Delta H_1 = 610 \text{ J/mol}$), где измерения выполнены также методом дифференциального сканирующего калориметра. Такое значительное отличие в величинах ΔH_1 , скорее всего, связано с различным подходом к определению интервала существования аномальной теплоемкости. В нашем случае интегрирование функции $\Delta C_p(T)$ выполнено в интервале температур 410–480 К, а в [13] — лишь в области 6.2 К в окрестности T_{01} . О том, что аномальная теплоемкость должна существовать в широкой области температур ниже T_{01} , свидетельствуют данные об исследовании теплового расширения [21,22] и двупреломления (рис. 2,4). Следует заметить, что изменение энтальпии, определенное экспериментальным путем в настоящей работе, удовлетворительно согласуется с величиной $\Delta H_1 = 1305 \text{ J/mol}$, рассчитанной в [22] по уравнению Клапейрона–Клаузиуса с использованием данных об изменении объема и о величине dT_{01}/dp .

Насколько нам известно, калориметрические исследования низкотемпературного фазового перехода в NH_4LiSO_4 выполнены в настоящей работе впервые. Поскольку этот переход является ярко выраженным превращением первого рода, можно считать, что основная часть определенной нами величины ΔH_2 соответствует скрытой теплоте. Используя данные о влиянии гидростатического давления на температуру T_{02} ($dT_{02}/dp = -26 \text{ K/GPa}$ [19]), мы рассчитали величину скачка объема $(\Delta V_2/V) = 0.02\%$ при T_{02} по уравнению Клапейрона–Клаузиуса $(\Delta V_2/V)(T_{02}) = \Delta H_2(dT_{02}/dp)$.

Недавно сообщалось об обнаружении еще одной аномалии теплоемкости, при 335 [13] или 350 К [16], не связанной с известными фазовыми переходами в NH_4LiSO_4 . Причем авторы [13] отмечают, что дополнительная аномалия наблюдалась при скорости изменения температуры образца $dT/dt = 5 \text{ K/min}$ и не зафиксирована при $dT/dt = 20 \text{ K/min}$. Нами выполнены измерения в области температур между T_{01} и T_{02} со скоростью 8 K/min . Аномального изменения теплоемкости не наблюдалось ни при 335, ни при 350 К. Следует заметить, что приведенное в [13] изменение энтальпии (120 J/mol), связанное с дополнительной аномалией, лишь в 2 раза меньше величины ΔH_2 (таблица). Иными словами, можно уверенно считать, что в наших экспериментах дополнительная аномалия была бы зарегистрирована вполне надежно. Кроме того, не следует исключать необходимость отжига образцов, подобного описанному выше, тем более что в [13] они были выращены ускоренным методом при высокой температуре. В связи с этим мы склонны считать, что, по крайней мере, в исследованном нами образце NH_4LiSO_4 существуют лишь два фазовых перехода в названном интервале температур.

Из полученных калориметрических данных были определены соответствующие изменения энтропии ΔS_i путем интегрирования функции $(\Delta C_p/T)(T)$. Для обоих фазовых переходов в NH_4LiSO_4 эти величины оказались

невелики, $\Delta S_1 = 2.5$, $\Delta S_2 = 0.62 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, и сравнимы с величиной изменения энтропии при фазовом переходе в CsLiSO_4 ($\Delta S = 1.66 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) [23]. Таким образом, на основании настоящих экспериментальных данных фазовые переходы в NH_4LiSO_4 не могут быть охарактеризованы как "чистые" превращения типа порядок–беспорядок.

В ближайшее время будут выполнены измерения теплоемкости NH_4LiSO_4 методом адиабатического калориметра, обладающего большей чувствительностью и точностью по сравнению с ДСМ. Это позволит более надежно определить величины изменения энтропии и решить вопрос о дополнительной аномалии теплоемкости в области температур 330–350 К.

Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). Наука, Новосибирск (1993).
- [2] С.В. Мельникова, В.А. Гранкина, В.Н. Воронов. ФТТ **36**, 4, 1126 (1994).
- [3] С.В. Мельникова, А.Д. Васильев, В.Н. Воронов, А.Ф. Бовина. ФТТ **37**, 8, 2529 (1995).
- [4] С.В. Мельникова, В.А. Гранкина, В.Н. Воронов. ФТТ **36**, 4, 1126 (1994).
- [5] S.V. Melnikova, A.D. Vasiliev, V.A. Grankina, V.N. Voronov, K.S. Aleksandrov. *Ferroelectrics* **170**, 139 (1995).
- [6] K. Hasebe, T. Asahi. *Ferroelectrics* **96**, 63 (1989).
- [7] С.В. Мельникова, М.В. Горев, В.А. Гранкина. ФТТ **40**, 7, 1341 (1998).
- [8] R.L. Moreira, P. Bourson, U.A. Leitao, A. Righi, L.C.M. Belo, M.A. Pimenta. *Phys. Rev.* **B52**, 17, 12 591 (1995).
- [9] K. Kawamura, A. Karamashi, N. Nakamura, H. Kasano, H. Mashijama, S. Nakanishi, H. Itoh. *Ferroelectrics* **105**, 279 (1990).
- [10] А.И. Круглик, М.А. Симонов, К.С. Александров. Кристаллография **23**, 494 (1978).
- [11] K. Itoh, H. Ishikura, E. Nakamura. *Acta Cryst.* **B37**, 664 (1981).
- [12] A. Dollase. *Acta Cryst.* **B25**, 2298 (1969).
- [13] X. Solans, J. Mata, M.T. Calvet, M. Font-Bardia. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 8995 (1999).
- [14] А.И. Круглик, М.А. Симонов, Е.П. Железин. ДАН СССР **247**, 7, 1384 (1979).
- [15] G.M. Loiacono, M. Delfino, W.A. Smith, M.I. Bell, A. Shaulov, Y.H. Tsuo. *Ferroelectrics* **23**, 1, 89 (1980).
- [16] M. Polomska, B. Hilczer, J. Baran. *J. Mol. Struct.* **325**, 105 (1994).
- [17] В.Н. Анисимова, Н.Р. Иванов. Кристаллография **31**, 5, 1018 (1986).
- [18] Н.Р. Иванов, Л.Ф. Кирпичникова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 12, 2216 (1987).
- [19] T.I. Chekmasova, I.S. Kabanov, V.I. Yusvak. *Phys. Stat. Sol.* (a) **44**, K155 (1977).
- [20] D.-Y. Kim, J.-G. Yoon, S.-I. Kwun. *J. Phys. Soc. Jap.* **67**, 3, 903 (1998).
- [21] И.М. Искорнев, И.Н. Флёрв. ФТТ **19**, 1040 (1977).
- [22] P.E. Tomaszewski, A. Pietraszko. *Phys. Stat. Sol.* **56**, 467 (1979).
- [23] К.С. Александров, Л.И. Жеребцова, И.М. Искорнев, А.И. Круглик, О.В. Розанов, И.Н. Флёрв. ФТТ **22**, 3673 (1980).