

УДК 537.226.4

© 1990

ОБНАРУЖЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛЕ RbLiCrO_4

А. И. Круглик, С. В. Мельникова, К. С. Александров, В. А. Гранкина

Синтезирован новый полярный кристалл RbLiCrO_4 , изоструктурный известному KLiSO_4 . При комнатной температуре RbLiCrO_4 обладает гексагональной ячейкой с параметрами $a=5.396$, $c=9.171 \text{ \AA}$, $\gamma=120^\circ$. Надежно установлены три структурных фазовых перехода при 550, 606 и 843 К, которые исследованы оптическими и рентгеноструктурными методами.

В работах [1-3] были приведены результаты исследования структуры и фазового перехода в кристалле двойного хромата цезия и лития CsLiCrO_4 , который, как и соответствующий сульфат, принадлежит к структурному типу производных β -тридимита. Несмотря на близость структур (однотипность анион-катионного каркаса), в физических свойствах этих соединений обнаружены существенные отличия. Они объясняются большей «рыхлостью» структуры хромата, т. е. большими размерами пустот для иона цезия в каркасе из CrO_4 - и LiO_4 -тетраэдров, чем в каркасе из SO_4 - и LiO_4 -тетраэдров. Если заменить Cs на Rb, относительные размеры пустот вырастут и данный тип каркаса может стать неустойчивым, как это имеет место в сульфатах при замене Cs или Rb на K.

Для дальнейшего исследования сходств и различий между двойными сульфатами и хроматами и получения нового полярного материала нами был синтезирован кристалл RbLiCrO_4 . Монокристаллы RbLiCrO_4 были получены методом испарения из водного раствора солей Rb_2CrO_4 и Li_2CrO_4 , смешанных в соотношении 1:4. Выращенные кристаллы прозрачны, имеют желтоватую окраску и форму шестигранных призм. На образцах проведены дифференциально-термический анализ (ДТА), поляризационно-оптические и рентгеновские исследования, измерения двупреломления и генерации второй оптической гармоники в широком интервале температур.

1. Экспериментальные результаты

Согласно ДТА-исследованиям в RbLiCrO_4 (рис. 1), имеет место ряд тепловых аномалий в области температур от комнатной до температуры плавления $T_{\text{пл}}=881 \text{ К}$. В процессах нагревания кристалла наблюдаются перегиб кривой вблизи 550 К и значительные аномалии при 603, 673 и 843 К. При охлаждении температуры аномалий смещены: 838, 653 К. Резкий пик при 603 К в режиме нагревания распадается на несколько: 593, 580, 500 К и т. д. в процессе охлаждения.

Поляризационно-оптические исследования образцов RbLiCrO_4 проведены с помощью микроскопа МИН-8 в диапазоне температур от 80 до 690 К. Кристалл оптически одноосный от 90 до 606 К. В пластинках (001) в сходящемся свете при комнатной температуре виден четкий крест. При нагревании выше $T_1=550 \text{ К}$ центр креста размывается, что характерно для кристаллов с оптической активностью. Здесь же наблюдаются круп-

ные, расположенные под 60° друг к другу двойники, различающиеся знаком оптической активности $\varphi \approx \pm 5$ град/мм.

Наблюдения вблизи 600 К возможны только при очень медленном изменении температуры и очень тонких ~ 100 мкм образцах. В противном случае кристалл при $T_2=606$ К взрывоподобно растрескивается. Выше $T=T_2$ RbLiCrO_4 становится оптически двуосным и появляется очень мелкая двойниковая структура, состоящая из трех взаимопереплетающихся систем полосчатых двойников с границами, расположенными под 120° друг к другу. При дальнейшем нагревании двойники укрупняются и появляется возможность наблюдать за различными монодоменными областями кристалла. Погасания в них совпадают с направлениями двойниковых границ и не изменяются с повышением температуры. При 673 К

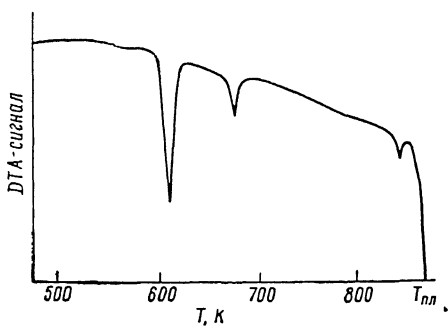


Рис. 1. Температурная зависимость ДТА-сигнала.

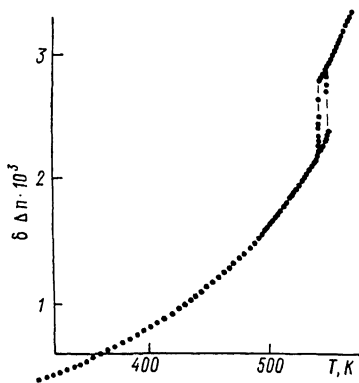


Рис. 2. Температурная зависимость дупреломления ($n_a - n_c$).

никаких дополнительных изменений в картине двойникования не обнаружено.

В процессе охлаждения фазовый переход в оптически одноосное состояние происходит при 593 К. Однако при этом остаются небольшие области кристалла в виде чешуек, в которых сохраняются прежнее положение погасания и двойники. Затем с охлаждением двойники постепенно исчезают, а в чешуйках продолжается скачкообразное растрескивание вплоть до комнатной температуры.

Исследование генерации второй оптической гармоники проведено на пластинке (100)-среза. При комнатной температуре интенсивность второй гармоники имеет величину, сравнимую с кварцем. С повышением температуры она уменьшается плавно и стремится к нулю вблизи $T_1 = 606$ К. Выше этой температуры измерений $J(2\omega)$ не проводилось.

Были проведены измерения температурной зависимости дупреломления $\Delta n(T) = (n_a - n_c)(T)$ методом компенсатора Сенармона с чувствительностью 10^{-7} в области температур от комнатной до 580 К (рис. 2). Вплоть до $T=T_1$ имеет место плавная зависимость $\Delta n(T)$. Фазовый переход $T_1 =$

Таблица 1
Основные кристаллографические данные

T, K	Параметры ячейки, Å				Пр. гр.
	a	b	c	v	
298	5.396	—	9.171	231.27	$R6_3mc$ или $P31c$
565	5.471	—	9.149	237.13	$R6_3$
623	9.597	5.549	8.887	473.32	$Rstl$ или $Pc2_1n$
846	5.573	—	9.092	244.55	$R6_3mc$ или $R6_3/mmc$

$=550$ К сопровождается скачком дупреломления $\delta\Delta n = 5 \cdot 10^{-4}$ и температурным гистерезисом $\Delta T = 8$ К.

Проведены первичные рентгеноструктурные исследования RbLiCrO_4 . Изучение монокристаллов RbLiCrO_4 при комнатной температуре методом Лауэ позволило установить дифракционный класс $D_{6h} = 6/mmm$. Дальнейшие исследования были проведены на поликристаллических образцах на дифрактометре ДРОН-2.0, оснащенный низкотемпературной

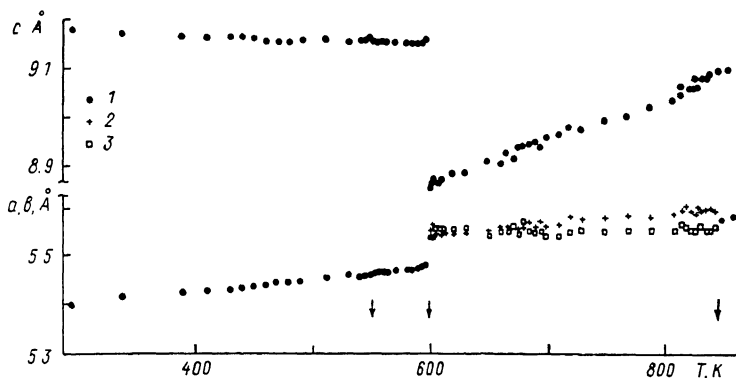


Рис. 3. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки.

1 — a в одноосных фазах G_3, G_2, G_0 ; 2 — $a/\sqrt{3}$ в ромбической фазе G_1 ; 3 — b в ромбической фазе G_1 .

(УРНТ-180) и высокотемпературной (РВТ-1500) приставками (CoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Основные кристаллографические данные приведены в табл. 1.

Результаты индирования рентгенограммы кристалла RbLiCrO_4 при комнатной температуре представлены в табл. 2. При комнатной темпера-

Таблица 2
Рентгенографические данные

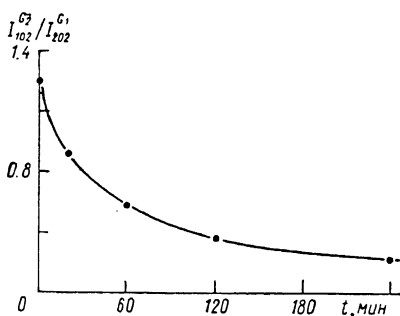
$I_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$2\theta_{\text{эксп}}^\circ$	$2\theta_{\text{эксп}}^\circ - 2\theta_{\text{выч}}^\circ$	hkl
21	4.6659	22.12	0.034	100
2	4.5801	22.54	0.011	002
49	4.1569	24.97	0.038	101
74	3.2693	31.78	0.025	102
100	2.6975	38.76	0.007	110
3	2.5559	41.00	0.018	103
6	2.3346	45.09	0.039	200
17	2.3243	43.30	0.013	112
14	2.2908	46.00	0.008	004
6	2.2630	46.60	0.025	201
10	2.0807	50.96	0.022	202
8	2.0574	51.58	-0.0005	104
2	1.7668	60.88	-0.022	210
9	1.7466	61.66	-0.008	114
6	1.7344	62.14	-0.004	211
2	1.7058	63.30	0.024	105
26	1.6488	65.76	-0.032	212
2	1.6366	66.31	-0.036	204
6	1.5575	70.16	0.008	300

туре (фаза G_3) обнаружены погасания для рефлексов типа $hh2\bar{h}l$ при $l = 2n + 1$.

На рентгенограмме, полученной при 113 К, новые пики или расщепления пиков фазы G_3 не появляются. При нагревании образца выше 550 К обнаружена новая фаза G_2 по появлению пиков типа $hh2\bar{h}l$ с $l = 2n + 1$, отсутствующих в фазе G_3 . Появление дополнительных пиков сопровождается небольшим изменением интенсивностей пиков фазы G_3 . Дополнительно

ные пики появляются скачком и так же резко исчезают при охлаждении образца до 542 К. Характер температурной зависимости параметров решетки при этом фазовом переходе практически не изменяется (рис. 3). На рентгенограмме фазы G_2 отсутствуют пики типа $00l$ с $l=2n+1$.

Выше 606 К рентгенограмма фазы G_2 изменяется — появляются рефлексы новой фазы G_1 . В области 606—611 К с повышением температуры интенсивность пиков фазы G_1 возрастает, а фазы G_2 уменьшается до фона. Если зафиксировать температуру в какой-либо точке указанного интервала, то наблюдается аналогичная временная зависимость интенсивностей пиков фаз G_1 и G_2 . График изменения отношения интегральных интенсивностей пиков (102) фазы G_2 и (202) фазы G_1 от времени для 609 К



представлен на рис. 4. Фазовый переход $G_2 \rightarrow G_1$ сопровождается небольшим увеличением параметров a и b и существенным ($\sim 0.3 \text{ \AA}$) уменьшением параметра c (рис. 3). В режиме охлаждения области существования фаз G_2 и G_1 существенно шире, $\sim 30 \text{ К}$.

Рис. 4. Зависимость отношения интегральных интенсивностей пиков фаз G_1 и G_2 от времени.

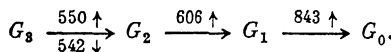
При дальнейшем нагревании образца до 830 К не обнаружено существенных изменений положений пиков, их расщеплений или появления новых пиков. Отметим, что выше 673 К наблюдаются сильные изменения в соотношениях интенсивностей линий во времени. Для объяснения этого явления предпринимаются дополнительные исследования.

Выше 843 К рентгенограмма резко изменяется, что свидетельствует о появлении новой фазы G_0 . Рентгенограмма фазы G_0 , полученная при 846 К, по виду близка к рентгенограмме фазы G_3 . Индицирование приводит к гексагональной ячейке с параметрами, указанными в табл. 1. В фазе G_0 отсутствуют рефлексы типа $hh2\bar{h}l$, для которых $l=2n+1$. При фазовом переходе $G_1 \rightarrow G_0$ изменения параметров решетки практически не наблюдаются.

2. Обсуждение результатов

Попытаемся суммировать полученные экспериментальные данные. Рентгеноструктурные исследования показали, что кристалл RbLiCrO_4 обладает отличным от CsLiCrO_4 типом анион-катионного каркаса. Можно полагать, что этот кристалл имеет тот же каркас, как и KLiSO_4 [4, 5]. Мы будем вести дальнейшее обсуждение сравнении в с этим кристаллом.

Экспериментальные данные показывают, что в кристалле осуществляется следующая цепочка фазовых переходов:



Рассмотрим последовательно возможные варианты структуры в G_3 . Оптическая одноосность, отсутствие оптической активности, наличие сигнала ВОГ, дифракционный класс и правила погасаний рефлексов допускают две возможные пр. гр. для фазы G_3 : $P6_3mc$ и $P62c$. Последнюю следует исключить, поскольку в ней невозможна реализация данной структуры. Но при этом нельзя исключить и ситуацию, характерную для KLiSO_4 , где имеет место мероздрическое двойникование [6], которое повышает наблюдаемый дифракционный класс. При этом истинный дифракционный класс имеет более низкую симметрию $3m$. В этом случае для фазы G_3 возможна пр. гр. $P31c$. Различие между этими пр. гр. принципиально. В случае $P6_3mc$ тетраэдры CrO_4 должны быть разупорядочены

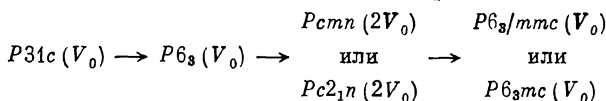
по двум положениям равновесия, а в случае $P31c$ упорядочены. В настоящее время проводятся полные структурные исследования для однозначного определения пр. гр. фазы G_3 .

Фазовый переход $G_3 \rightarrow G_2$ первого рода (температурный гистерезис дупреломления, появление и исчезновение дополнительных рефлексов). Оптическая одноосность и активность, наличие сигнала ВОГ, тип решетки, правила погасаний рефлексов допускают единственную пр. гр. $P6_3$ для фазы G_2 , как и для $KLiSO_4$ при комнатной температуре.

Наличие области сосуществования двух фаз и гистерезисных явлений позволяют отнести фазовый переход $G_2 \rightarrow G_1$ к переходу первого рода. Рентгенограмма в фазе G_1 хорошо индицируется как в гексагональной ($a \approx 2a_0, c \approx c_0$), так и в ромбической ячейке ($a \approx a_0\sqrt{3}, b \approx a_0, c \approx c_0$). Но оптическая одноосность кристалла в фазе G_1 теряется, что позволяет отдать предпочтение ромбической ячейке. Так как на рентгенограмме фазы G_1 отсутствуют рефлекс типа hkO при $h+k=2n+1$ и OkI при $l=2n+1$, то для этой фазы возможны две пр. гр. $D_{2h}^{16} = Pcmn$ или $C_{2v}^9 = Pc2_1n$. Дополнительные исследования, позволяющие сделать выбор между полярной и неполярной группами, затруднены, так как кристалл сильно растрескивается при фазовом переходе $G_2 \rightarrow G_1$.

Гистерезис в изменении рентгенограммы при нагревании и охлаждении указывает, что фазовый переход $G_1 \rightarrow G_0$ является переходом первого рода. Рентгеновские данные (тип ячейки, правила погасания) допускают три возможные пр. гр. $P31c, P6_3mc, P6_3/mmc$. Вновь имея в виду аналогию с $KLiSO_4$, мы отдаем предпочтение неполярной группе $P6_3/mmc$ — прототипу всего обширного семейства родственных кристаллов. Следует также ожидать значительной ионной проводимости в G_0 (или G_0 и G_1).

Синтезирован новый полярный кристалл $RbLiCrO_4$, изоструктурный известному $KLiSO_4$. Проведены дифференциально-термические, оптические, рентгеноструктурные исследования. Надежно установлены три структурных фазовых перехода. Указаны наиболее вероятные пространственные группы симметрии для различных фаз кристалла. Отметим, что для кристалла $RbLiCrO_4$ возможна последовательность фазовых переходов, аналогичная наблюдаемой в $KLiSO_4$



Однако для доказательства однозначности этой или другой последовательности необходимы дополнительные исследования. В частности, исследование мероэдрических двойников в фазе G_3 , подобное [6], генерации ВОГ для фаз G_1 и G_0 позволило бы однозначно решить вопрос о пространственных группах этих фаз.

Следует также провести повторные измерения ниже комнатной температуры с достаточно длительными выдержками образца. Здесь не исключено обнаружение новой фазы, появление которой при обычных скоростях охлаждения затруднено.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Круглик А. И., Мельникова С. В., Воронов В. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1215—1217.
- [2] Клевцов П. В., Перепелица А. П., Ищенко В. Н. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 5. С. 1153—1159.
- [3] Александров К. С., Круглик А. И., Мельникова С. В. и др. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 1. С. 147—153.
- [4] Bradley A. J. // Philos. mag. 1925. V. 49. P. 1225—1237.
- [5] Karppinen M., Lundgren J. O., Liminga R. // Acta Cryst. 1983. V. C39. N 1. P. 34—38.
- [6] Klapper H., Nahn Th., Chung S. J. // Acta Cryst. 1987. V. B43. N 1. P. 147—159.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
16 апреля 1990 г.