

УДК 536.424.1+548.73

ФИЗИКА

Е. В. КОЛОНЦОВА, Э. Е. КУЛАГО, Н. И. БЯХОВА, И. Е. МИХАЙЛЕНКО

ПРЕДПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛАХ K_2SO_4

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 31 XII 1972)

Для выяснения механизма радиационно-индуцированных структурных изменений в кристаллах и критерия структурной неустойчивости — основ, необходимых для понимания и получения новых структурных состояний, существенное значение имеет сопоставление влияния облучения и нагрева. Относительно полную информацию о характере смещений атомов можно извлечь из данных метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Изучение диффузного рассеяния в монокристаллах при термических фазовых переходах в широком температурном интервале, включая температуру перехода, представляет и самостоятельный интерес для определения характера перехода.

Целью данной работы является исследование диффузного рассеяния и рассеяния по методу Лауэ нагретыми монокристаллами K_2SO_4 , поскольку механизм перехода в этих кристаллах практически неизвестен, а сам объект исследования представляет интерес с точки зрения радиационно-индуцированных переходов.

Монокристаллы K_2SO_4 , выращенные из раствора при 25° из двух-трехкратно перекристаллизованной соли K_2SO_4 марки ч.д.а., по данным метода Лауэ не имели явных следов фрагментации. Рентгено съемка по методу диффузного рассеяния проводилась на монохроматическом излучении $K_\alpha Mo$. Температурная рентгено съемка осуществлялась в камере РКСО ⁽¹⁾ с фиксацией температуры $\pm 3^\circ$. Для оценки интенсивности использовался линейный участок кривой почернения пленки; сравниваемые рентгенограммы проявлялись одновременно.

Структура низкотемпературной модификации K_2SO_4 орторомбическая, псевдогексагональная; пространственная группа D_{2h}^{16} ⁽²⁾. При $T_n = 582^\circ$ ⁽³⁾ наблюдается переход в гексагональную модификацию; по данным работы ⁽⁴⁾ пространственная группа D_{3d}^3 , по данным ⁽⁵⁾ — D_{6h}^1 .

Из измерения относительной интенсивности лауэвских и диффузных максимумов при нагреве в интервале $20-600^\circ$ следует, что заметные изменения в соотношении интенсивности наблюдаются задолго до температуры перехода (рис. 1). Как видно из рис. 1, наблюдается весьма сложная по характеру температурная зависимость интенсивности разных лауэвских и диффузных отражений, которую нельзя объяснить просто повышением температуры. Интенсивность некоторых максимумов плавно изменяется в широком температурном интервале, причем изменение происходит таким образом, что постепенно при увеличении температуры соотношение интенсивности в дифракционной картине низкотемпературной модификации приближается к соотношению интенсивности, характерному для высокотемпературной модификации.

Следует отметить, что интенсивность некоторых отражений уже при $T \sim 300-400^\circ$ достигает интенсивности, соответствующей высокотемпературной модификации. Интенсивность же другой части максимумов увеличивается или уменьшается в очень небольшом температурном интервале вблизи T_n (рис. 1 и 2). Таким образом, изменения в дифракционной кар-

тине при нагреве явно связаны со структурной перестройкой и свидетельствуют об изменениях структуры задолго до момента перехода.

В результате описанного выше изменения интенсивности при нагреве до температуры перехода направление $[001]$ ромбической системы переходит в направление $[001]$ гексагональной системы с изменением симметрии от C_2 к C_6 , а не C_3 ⁽⁴⁾; при этом направление $[100]$ гексагональной системы параллельно направлению $[100]$ ромбической.

В зависимости от условий нагрева и, возможно, степени совершенства исходных монокристаллов наблюдается различная степень фрагментации образующихся после перехода монокристаллов гексагональной системы (от 1 до $15-20^\circ$). Интересно, что структурное состояние охлажденного

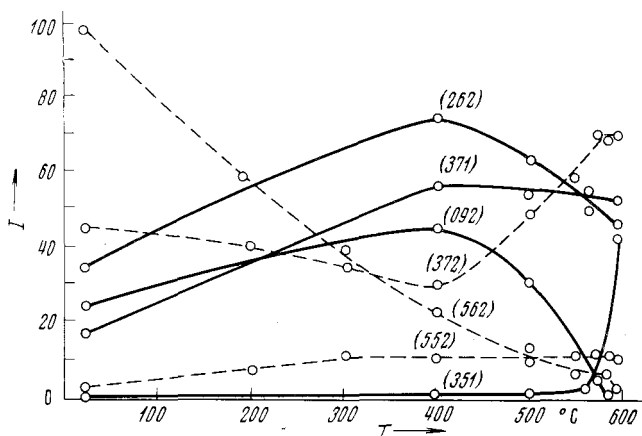


Рис. 1. Характерная температурная зависимость лауэвских и диффузных максимумов. Пунктирные линии соответствуют лауэвским максимумам

после перехода кристалла также зависит от скорости охлаждения. При быстром охлаждении удается зафиксировать гексагональную модификацию, тогда как в случае более медленного охлаждения можно получить состояние, по соотношению интенсивности близкое к высокотемпературной модификации, но в котором не выдержано полностью соответствие в интенсивности эквивалентных с позиции C_6 рефлексов.

На основании анализа изменений интенсивности лауэвских и диффузных максимумов при нагреве можно заключить, что в кристаллах K_2SO_4 , как и в кристаллах кварца ⁽⁶⁾ и ZrO_2 ⁽⁷⁾, перестройка структуры происходит как бы в два этапа: периоду собственно перехода предшествует подготовительная стадия, или стадия предперехода, растянутая на широкий температурный интервал. В соответствии с рис. 1 она начинается при $T \sim 400^\circ$. При трактовке полученных по $\alpha-SiO_2$ и ZrO_2 данных авторы работ ^(6, 7) единодушно приходят к выводу о том, что период предперехода не может быть описан сосуществованием обеих фаз. Данные по K_2SO_4 , особенно двухстадийное изменение диффузного рассеяния, еще более убедительно показывают, что в некоторых кристаллах задолго до температуры перехода наблюдаются структурные изменения, которые не связаны с образованием зародышей новой фазы. В среднем их можно описывать как появление некоторого структурного состояния, промежуточного между низко- и высокотемпературной модификациями. Наиболее вероятный механизм реализации таких состояний, по-видимому, связан с кооперативными перемещениями атомов.

Не имея конкретной информации о структуре высокотемпературной фазы, невозможно предложить какую-либо модель согласованных перемещений атомов, обеспечивающих перестройку структуры в соответствии

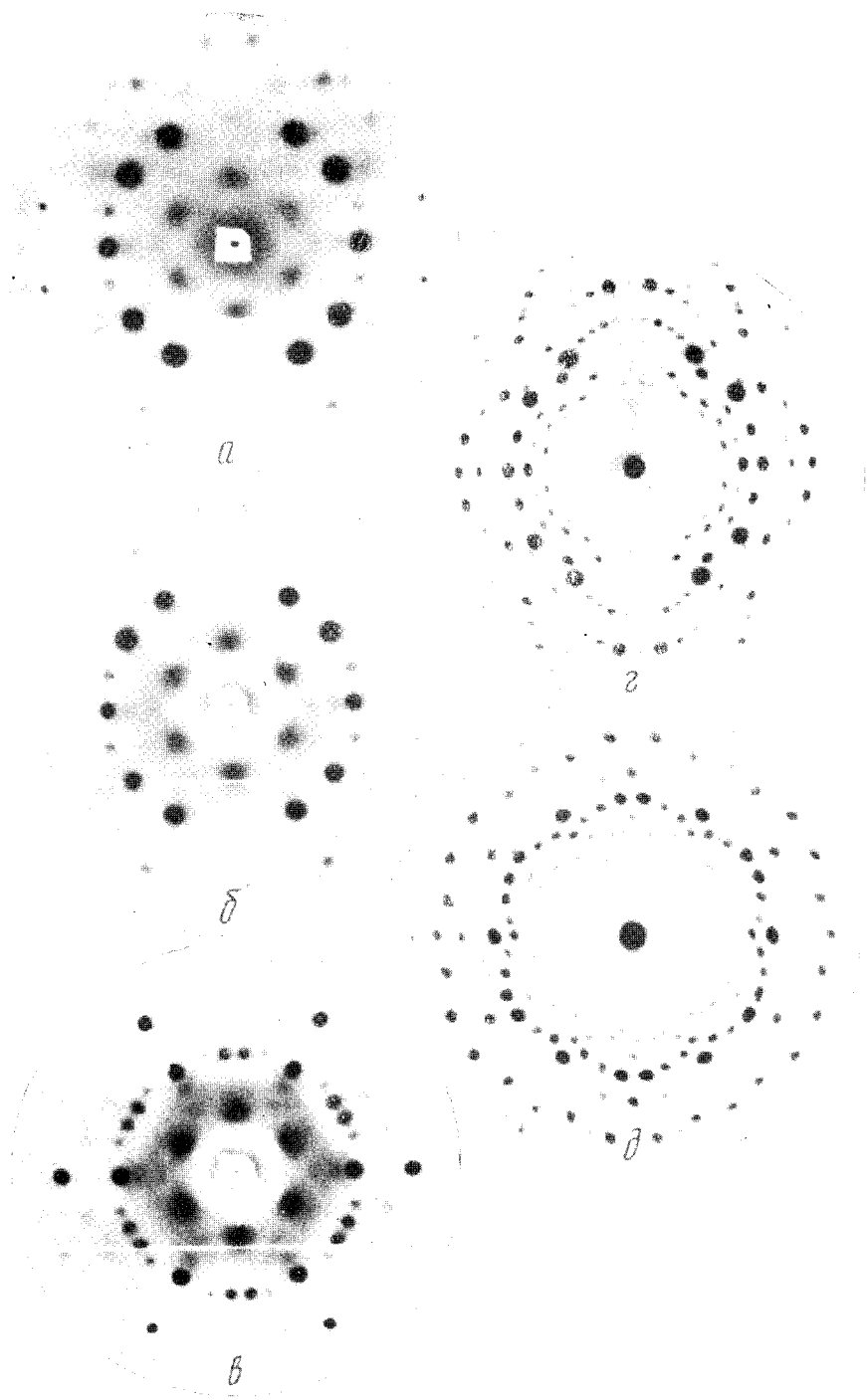


Рис. 2. Рентгенограммы монокристалла K_2SO_4 , полученные на монохроматическом K_α Мо ($a - e$) и смешанном излучении Мо-анода ($г, д$) при различных температурах ($^{\circ}C$): $a, г, д - 20$, $б - 500$, $в - 590$; $г -$ до нагрева, $д -$ после перехода. Направление $[001]$ параллельно пучку рентгеновских лучей

с данными диффузного рассеяния, как это сделано, например, для кристаллов SiO_2 ⁽⁸⁾, BaTiO_3 , KNbO_3 ⁽⁹⁾ и частично NaNbO_3 ⁽¹⁰⁾.

Однако нетрудно видеть, что в таких кристаллах стадия предперехода может легко реализоваться за счет смещений атомов, вызываемых появлением в кристалле точечных дефектов, что по мере накопления дефектов, например в процессе облучения, может привести к перестройке структуры по типу высокотемпературного фазового перехода (радиационно-индуцированный переход в $\alpha\text{-SiO}_2$ ⁽¹¹⁾, ZrO_2 , BaTiO_3 , KNbO_3 ⁽¹²⁾).

Возможно, что способ перестройки структуры при обычных термических фазовых переходах играет не последнюю роль в определении радиационной стойкости структуры и его следует учитывать при проведении поисковых работ по определению критерия структурной неустойчивости.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 VII 1972

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Колонцова, Э. Е. Кулаго, Аппаратура и методы рентгеновского анализа, 7, 1970. ² M. T. Robinson, J. Phys. Chem., 62, 925 (1958). ³ H. A. McKinstry, J. Appl. Phys., 41, № 13, 5074 (1970). ⁴ M. A. Bredig, J. Phys. Chem., 46, 747 (1942). ⁵ H. F. Fischmeister, Monatsh. Chem., 93, № 2, 420 (1962). ⁶ Е. В. Колонцова, И. В. Телегина, ДАН, 173, № 5, 1045 (1967). ⁷ R. N. Patil, E. C. Subbarao, Acta crystallogr., A26, № 5, 535 (1970). ⁸ H. Arnold, Zs. Kristallogr., 121, № 2-4, 145 (1965). ⁹ Ф. Денуайе, М. Ламбер, и др., Кристаллография, 16, № 6, 1140 (1971). ¹⁰ F. Denoyer, R. Comes, M. Lambert, Acta crystallogr., A27, № 5, 414 (1971). ¹¹ Е. В. Колонцова, И. В. Телегина, ФТТ, 7, № 9, 2731 (1965); 8, № 11, 3412 (1966). ¹² M. Wittels, F. Sherril, Advance in X-ray Analys, 3, 259 (1959).