НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54—165+548—5+ : 648—73

КРИСТАЛЛЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Rb, Cs) H_2PO_4
 И ИХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А. В. ХАЧИКЯН и З. А. АКОПЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
 Ереванский государственный университет

Поступило 1 III 1979

Из растворов с различным содержанием дигидрофосфатов рубидия и цезия на затравке из тетрагонального дигидрофосфата рубидия выращены монокристаллы твердых растворов (Rb, Cs) H_2PO_4 . Показано, что оптимальными для роста тетрагонального кристалла являются условия, когда раствор содержит не более 32, 77 масс. % дигидрофосфата цезия и 26,6 масс. % рубидия. Увеличение содержания дигидрофосфата цезия в растворе приводит к образованию моноклиных кристаллов на тетрагональной затравке. Рентгенографическим исследованием получены кристаллографические характеристики этих кристаллов.

Табл. 1, библиографических ссылок 10.

В связи с бурным развитием квантовой электроники в последние годы ведется интенсивный поиск материалов, обладающих электрооптическими свойствами. К таким материалам относятся монокристаллы дигидрофосфатов K, Rb, NH_4 , составляющие известную группу кристаллов *KDP*.

Кристаллы группы *KDP* принадлежат тетрагональной сингонии с точечной группой симметрии $\bar{4}2m$, пространственной группой $14\bar{2}d$ с четырьмя молекулами в элементарной ячейке.

Долгое время кристаллы дигидрофосфата цезия также относились к указанной группе кристаллов [1]. Позже авторами работ [2, 3] были получены кристаллы дигидрофосфата цезия, принадлежащие моноклиной сингонии с точечной группой симметрии $2/m$ и пространственной группой $P 2_1/m$.

Так как цезий по своим химическим свойствам и размеру ионного радиуса близок к рубидию, а в некоторых случаях образует с соединениями рубидия непрерывные ряды смешанных кристаллов [4, 6], нами сделано предположение о возможности получения смешанных тетрагональных кристаллов (Rb, Cs) H_2PO_4 путем параллельного наращивания на

тетрагональную затравку дигидрофосфата рубидия. Подобный опыт имеется для дигидрофосфатов Rb, NH₄ и K, NH₄ [7].

Целью настоящей работы является получение кристаллов твердых растворов (Rb, Cs)H₂PO₄ с максимальным содержанием иона цезия и сохранением тетрагональной сингонии путем постепенного замещения иона Rb на Cs.

Для этого нами готовились растворы с различным содержанием дигидрофосфатов Rb и Cs, из которых выращивались кристаллы твердых растворов. Выращивание проводилось в динамическом режиме при 25° методом снижения температуры на затравке, вырезанной из тетрагонального дигидрофосфата рубидия (Z срез). Монокристалл твердого раствора (Rb, Cs)H₂PO₄ удается выращивать из растворов, содержащих дигидрофосфата Cs не более 32,77 масс.% и дигидрофосфата Rb 26,61 масс.%. Увеличение количества дигидрофосфата Cs в растворе приводит к образованию на тетрагональной затравке моноклинных кристаллов.

Рентгенографическим путем получены кристаллографические характеристики выращенных кристаллов: сингония, параметры элементарной ячейки, пространственная группа симметрии. Измерены плотности кристаллов, рассчитана рентгеновская плотность и число молекул в элементарной ячейке. Для рентгенографического исследования выбраны четыре образца: монокристалл чистого RbH₂PO₄ (образец 1), монокристалл чистого CsH₂PO₄ (образец 2), монокристалл твердого раствора, выращенного из раствора, содержащего 26,61 масс.% RbH₂PO₄ и 32,77 масс.% CsH₂PO₄ (образец 3), монокристалл твердого раствора, выращенного из раствора, содержащего 21,77 масс.% RbH₂PO₄ и 42,82 масс.% CsH₂PO₄ (образец 4).

Съемка проводилась в камерах РК ОП и КФОР на неотфильтрованном медном излучении. Результаты исследований сведены в таблицу, в которой для сравнения приводятся также данные, полученные для RbH₂PO₄ и CsH₂PO₄ другими авторами.

Из таблицы видно, что полученные нами кристаллографические данные для дигидрофосфатов рубидия и цезия хорошо согласуются с литературными. Образец 3 твердого раствора, как и чистый дигидрофосфат рубидия, принадлежит к тетрагональной сингонии, точечная группа— $\bar{4}2m$, пространственная группа— $\bar{I}4_2d$. Параметры решетки несколько увеличены по сравнению с дигидрофосфатом рубидия— $a=7,66\text{Å}$, $c=7,37\text{Å}$, что свидетельствует об ограниченном изоморфном замещении катиона Rb⁺ на катион Cs⁺ в структуре RbH₂PO₄. Это подтверждается химическим анализом выращенного монокристалла, содержащего 2 масс.% иона цезия. Образец 4 твердого раствора принадлежит, как и чистый дигидрофосфат цезия, к моноклинной сингонии, точечная группа— $2/m$, пространственная группа— $P2_1/m$ с параметрами решетки несколько меньшими, чем у дигидрофосфата цезия: $a=7,82\text{Å}$, $b=6,36\text{Å}$, $c=4,73\text{Å}$, $\beta=107,47^\circ$. Здесь также образуется ограниченный твердый раствор замещения, но уже на основе CsH₂PO₄.

Образцы	П а р а м е т р ы р е ш е т к и			
	<i>a</i> , А	<i>b</i> , А	<i>c</i> , А	β , град
RbH ₂ PO ₄	7,58 ± 0,05	—	7,28 ± 0,04	—
	7,58 ± 0,02	—	7,28 ± 0,02	—
	7,60 ± 0,02	—	7,32 ± 0,02	—
CsH ₂ PO ₄	8,06 ± 0,05	6,41 ± 0,03	4,90 ± 0,01	107,90 ± 0,3
	7,90065 (8)	6,36890 (9)	4,87254 (12)	107,742 (9)
	7,917 ± 0,002	6,365 ± 0,002	4,876 ± 0,001	107,84 ± 0,02
Твердый раствор	7,66 ± 0,03	—	7,37 ± 0,03	—
Твердый раствор	7,82 ± 0,05	6,36 ± 0,03	4,73 ± 0,02	107,47 ± 0,3

Таблица

Плотность, g/cm^3		Простран. группа симметрии	Число молекул в элемен- тарной ячейке	Ссылка на литературу
ρ пикн.	ρ рентг.			
2,76	2,95	$1\bar{4}2d$	4	наши данные
—	—	$1\bar{4}2d$	4	[8]
—	2,886	$1\bar{4}2d$	4	[9]
3,17	3,18	$P2_1/m$	2	наши данные
3,20	3,28	$P2_1/m$	2	[3]
—	—	$P2_1'm$	2	[10]
2,79	2,81	$1\bar{4}2d$	4	наши данные
3,15	3,22	$P2_1/m$	2	наши данные

Уменьшение параметров ячейки в данном случае связано с замещением большего по размеру иона Cs^+ (1,65А) на меньший Rb^+ (1,49А) в структуре CsH_2PO_4 .

Таким образом, проведенное исследование показывает, что выращенный при данных условиях опыта тетрагональный кристалл представляет собой ограниченный твердый раствор на основе дигидрофосфата рубидия с содержанием 2 масс. % иона цезия.

(Rb, Cs) H_2PO_4 ՊԻՆԴ ԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԸ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՌԵՆՏԳԵՆՈԳՐԱՖԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ա. Վ. ԽԱՉԻԿՅԱՆ Լ Զ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Տարբեր μ անակության ուրիդիումի և ցեզիումի դիհիդրոֆոսֆատներ պարունակող լուծույթներից տետրագոնալ մերանի վրա աճեցված են (Rb, Cs) H_2PO_4 պինդ լուծույթների մոնոբյուրեղները:

Ցույց է տրված, որ տետրագոնալ բյուրեղների աճեցման համար օպտիմալ պայմաններն են, երբ լուծույթը պարունակում է ոչ ավելի քան 32, 77 մասս. % ցեզիումի դիհիդրոֆոսֆատ և 26, 61 մասս. % ուրիդիումի դիհիդրոֆոսֆատ: Ցեզիումի դիհիդրոֆոսֆատի պարունակության ավելացումը լուծույթում տետրագոնալ մերանի վրա բերում է մոնոկլինիկ բյուրեղների առաջացմանը:

Ռենտգենոգրաֆիկ հետազոտմամբ ստացված են այդ բյուրեղների կրիստալոգրաֆիկ բնութագրերը:

CRYSTALS OF SOLID SOLUTIONS OF (Rb, Cs) H_2PO_4 AND
THEIR ROENTGENOGRAPHICAL INVESTIGATION

A. V. KHACHIKIAN and Z. A. HAKOPIAN

Monocrystals of solid solutions of (Rb, Cs) H_2PO_4 have been grown from solutions containing various amounts of rubidium and cesium dihydrophosphates seeding with tetragonal rubidium dihydrophosphate.

Concentrations of cesium and rubidium dihydrophosphates of no more than 32.77 mass % and 26.6 mass %, respectively, were found to be as optimal conditions for the growth of tetragonal crystals.

An increase in the content of rubidium dihydrophosphate in solution brought to the formation of monoclinic crystals on tetragonal seeding.

The crystallographical characteristics of these crystals have been obtained by a roentgenographical study.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. Иона, Д. Ширане, Сегнетоэлектрические кристаллы. Изд., «Мир», М., 196, стр. 126.

2. Л. И. Рашкович, К. Б. Метева, Я. Э. Шевчик, В. Г. Гоффман, А. В. Мищенко, Кристаллография, 22, 1075 (1977).
3. Uesu J. Kobayashi, J. Phys. State Sol. a, 34, 475 (1976).
4. Б. Д. Степин, Э. А. Старикова, А. Н. Князева, Г. А. Ловецкая, В. К. Трунов, ЖНХ, 23, 227 (1978).
5. Г. А. Ловецкая, Г. П. Кузнецова, Б. Д. Степин, К. И. Николаева, Э. А. Старикова, ЖНХ, 22, 524 (1977).
6. Б. Д. Степин, Э. А. Старикова, А. Н. Князева, Ю. В. Обозненко, В. И. Сафонова, ЖНХ, 21, 1237 (1976).
7. А. В. Мнацаканян, Л. А. Шувалов, И. С. Желудев, И. В. Гаврилова, Кристаллография, 11, 464 (1966).
8. H. Magyar, Ans. Acad. der Wissen. Wien. 85, 166 (1948).
9. И. С. Рез, В. И. Пахомов, Г. Б. Сильницкая, П. М. Федоров, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1082 (1967).
10. Л. Н. Рашкояич, К. Б. Метева, Кристаллография, 23, 796 (1978).