

Влияние γ -облучения на структурные и тепловые свойства кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ в области фазового перехода первого рода

© А.У. Шелег, А.М. Наумовец, Т.И. Декола, Н.П. Теханович

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

E-mail: sheleg@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 22 февраля 2005 г.

В окончательной редакции 23 июня 2005 г.)

Рентгенографическим методом измерены параметры элементарной ячейки a и c на необлученных образцах кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ в области температур 90–300 К и на облученных γ -квантами дозами 10^6 и $5 \cdot 10^6$ R образцах в интервале температур 270–300 К. По полученным данным определены коэффициенты теплового расширения α_a и α_c . Показано, что с увеличением температуры параметр a растет, а параметр c уменьшается. На кривых температурных зависимостей $a(T)$ и $c(T)$ в области фазового перехода (ФП) при $T = 285$ К обнаружены аномалии в виде скачков, а на кривых $\alpha_a(T)$ и $\alpha_c(T)$ — в виде максимума и минимума соответственно. Адиабатическим методом на необлученных и облученных образцах кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ проведены измерения теплоемкости. На кривой $C_p(T)$ при $T = 285$ К обнаружен максимум. Показано, что как по рентгенографическим данным, так и по данным измерений теплоемкости после облучения кристалла γ -квантами температура ФП уменьшается.

PACS: 64.70.Kb, 61.80.Ed, 65.40.-b

1. Введение

Кристалл $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ принадлежит к большому семейству кристаллов типа A_2BX_4 , характерной особенностью которых является наличие у большинства из них последовательности температурных фазовых переходов (ФП). Кроме неорганических кристаллов типа K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 , Rb_2ZnCl_4 и др. к этому семейству относится и целый ряд кристаллов, у которых металлический катион A замещается органическими комплексами типа $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$, $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ и т.п. У кристаллов такого типа между молекулярными катионами и металлогалогенными комплексами образуются водородные связи, которые очень чувствительны к различному рода внешним воздействиям. Поэтому при изменении температуры в этих кристаллах часто происходит не только разупорядочение отдельных комплексов, но и радикальная структурная перестройка кристаллической решетки. Одним из таких кристаллов и является тетраэтиламмонийтетрабромид цинка $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$. Следует отметить, что кристаллы, обладающие тетраметиламмониевой группой, такие как $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2BX_4$ ($B = \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Mn}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$), достаточно хорошо изучены, в то время как исследование кристаллов с тетраэтиламмониевой группой находится в начальной стадии. Известно [1], что в кристалле $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ при $T_1 = 282.6$ К наблюдается ФП первого рода, а при $T_2 = 344$ К — ФП второго рода. Кроме того, установлено, что ниже температуры $T_1 \approx 282.6$ К в нем возникает сегнетоэластическая фаза. Исследования спектров поглощения [2] подтвердили существование в кристалле $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ ФП первого и второго рода при $T_1 = 281.5$ К и $T_2 = 350$ К соответственно.

Следует отметить, что сведения о рентгенографических исследованиях данного кристалла в литературе отсутствуют.

С учетом этого обстоятельства, а также для уточнения температуры ФП при $T_1 = 281.5$ К и выяснения влияния на него дефектов кристаллической решетки в настоящей работе проведены исследования кристаллографических параметров и теплоемкости кристаллов $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ в зависимости от температуры и дозы γ -облучения. В связи с ограниченными экспериментальными возможностями фазовый переход при $T_2 = 350$ К не исследовался.

2. Методика эксперимента

Кристаллы $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ выращивались из водных растворов солей $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}_2$ и ZnBr_2 , взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения при комнатной температуре. В течение ≈ 30 дней вырастили оптически однородные кристаллы размером $\approx 5 \times 7 \times 8$ мм. Полученные кристаллы имели хорошо развитую кристаллографическую огранку, и по ее характеру (сравнивая с кристаллами уже известной кристаллической структуры) их можно отнести к тетрагональной сингонии. Выращенные кристаллы имели форму усеченного октаэдра с кристаллографическими плоскостями (001), (011), (101), выходящими на поверхность.

Рентгенографические исследования параметров элементарной ячейки проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в интервале температур 90–300 К с помощью FeK_α -излучения. Образцами служили мо-

нокристаллические пластинки $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ размером $5 \times 4 \times 2$ мм, поверхности которых совпадали с кристаллографическими плоскостями (001) и (110). Плоскость (100) выводилась на поверхность образца рентгенографическим методом с точностью $7-10'$. Исследование облученных образцов кристаллов $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ проводилось в интервале температур $270-300$ К, т.е. в окрестности ФП при $T = 285$ К. Образцы облучались при комнатной температуре на γ -установке от источника Co^{60} с мощностью дозы облучения ~ 80 R/s.

Измерение температурных зависимостей параметров элементарной ячейки и определение значений коэффициентов теплового расширения (КТР) по ним проводились по методике, описанной в [3].

Определенные нами параметры элементарной ячейки кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ при комнатной температуре имели следующие значения: $a = 8.937 \pm 0.005$ Å, $c = 15.961 \pm 0.004$ Å.

Измерения интегральной интенсивности рефлекса (006) проводились в области температур $270-290$ К на необлученном образце. Измерения осуществлялись при постоянном временном интервале набора импульсов за 10 с в угловом интервале $\Delta\theta = 1.5^\circ$, фон вычитался.

Теплоемкость измерялась с помощью вакуумного адиабатического калориметра при дискретной подаче тепла на образец ($m = 6.74$ г) через интервалы $1-1.5$ К. Скорость нагрева образца была $0.03-0.08$ К/min. В области ФП измерения проводились через температурные интервалы $0.2-0.5$ К. Температура образца контролировалась платиновым термометром сопротивления. Погрешность измерения теплоемкости, оцененная по образцовой мере из кварца КВ, не превышала 0.3%.

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1, 2 приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки a и c , а также температурные зависимости КТР α_a и α_c необлученного кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ в области температур $90-300$ К. Из этих рисунков видно, что параметр элементарной ячейки a с ростом температуры плавно увеличивается, в то время как параметр элементарной ячейки c уменьшается с ростом температуры. В области ФП при $T \approx 285$ К на кривых $a(T)$ и $c(T)$ наблюдаются аномалии в виде скачков. Интересно отметить, что величины скачков при $T \approx 285$ К на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки a и c достаточно большие. Однако если параметр a скачком увеличивается на величину $\Delta a \approx 0.094$ Å, то параметр c уменьшается на $\Delta c \approx 0.079$ Å. В результате объем элементарной ячейки при этом ФП изменяется не так значительно: его изменение равно $\Delta V \approx 21$ Å³, поэтому кристаллы при таких больших линейных изменениях не разрушаются.

Температурные зависимости КТР вдоль основных кристаллографических осей a и c кристалла

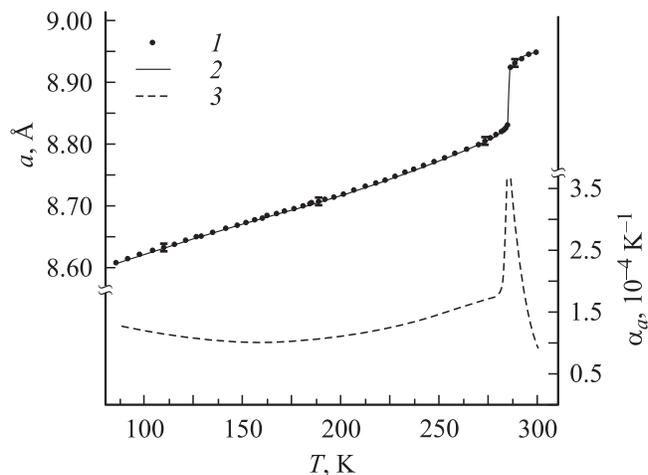


Рис. 1. Температурные зависимости параметра a элементарной ячейки (1 — экспериментальные точки, 2 — аппроксимация экспериментальных данных) и КТР α_a (3).

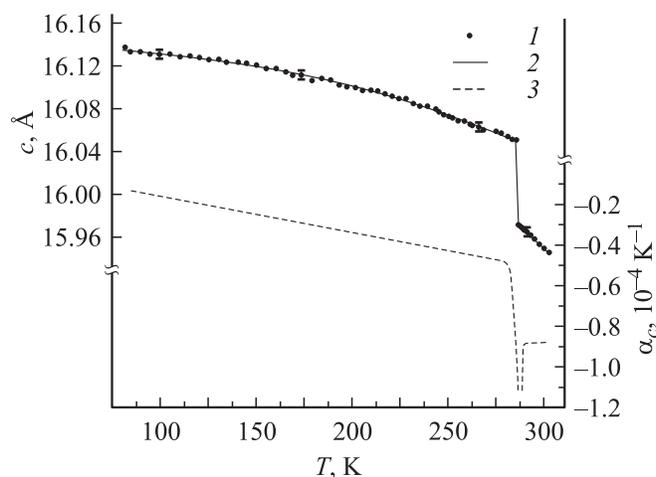


Рис. 2. Температурные зависимости параметра c элементарной ячейки (1 — экспериментальные точки, 2 — аппроксимация экспериментальных данных) и КТР α_c (3).

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Как видно из этих рисунков, значения КТР α_a в области температур $90-285$ К практически не изменяются с ростом температуры, в то время как значения КТР α_c уменьшаются. В точке ФП при $T \approx 285$ К на кривой $\alpha_a(T)$ наблюдается резкий максимум, а на кривой $\alpha_c(T)$ — минимум. Следует отметить, что КТР α_c во всей исследованной области температур имеет отрицательные значения, а α_a — положительные, причем $|\alpha_a| > |\alpha_c|$.

На рис. 3 приведены полученные температурные зависимости параметров элементарной ячейки a и c кристаллов $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$, облученных дозами 10^6 и $5 \cdot 10^6$ R в области температур $270-300$ К. Видно, что с ростом дозы облучения аномалии на кривых $a(T)$ и $c(T)$ сдвигаются в область более низких температур на $\Delta T \approx 2.5$ и ≈ 4 К соответственно, при этом величины

скачков в области ФП при $T \approx 285$ К практически не изменяются.

Зависимость интегральной интенсивности брэгговского рефлекса (006) от температуры в области 270–300 К приведена на рис. 4. Как видно из этого рисунка, в областях температур 270–285 и 285–300 К интегральная интенсивность не испытывает заметных изменений, а в области ФП при $T \approx 285$ К наблюдается значительное скачкообразное ее увеличение с ростом температуры. Резкое изменение интегральной интенсивности в области ФП свидетельствует об изменении структурной амплитуды, что связано с существенной перестройкой

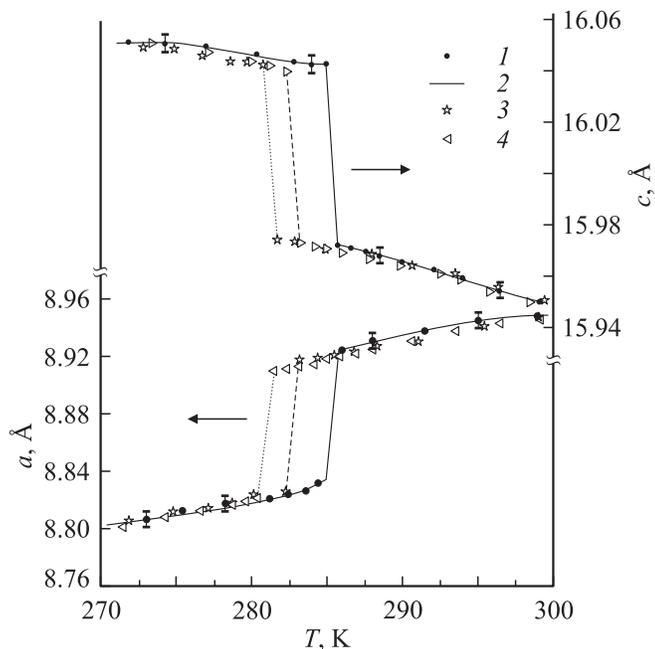


Рис. 3. Температурные зависимости параметров a и c элементарной ячейки в области фазового перехода до и после облучения γ -квантами. 1 — экспериментальные точки для необлученных кристаллов, 2 — аппроксимация экспериментальных данных, 3, 4 — экспериментальные точки для кристаллов, облученных дозами 10^6 и $5 \cdot 10^6$ R соответственно.

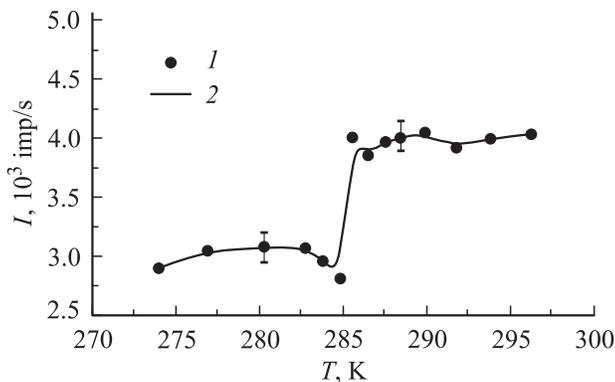


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности рефлекса (006) в области фазового перехода. 1 — экспериментальные точки, 2 — аппроксимация экспериментальных данных.

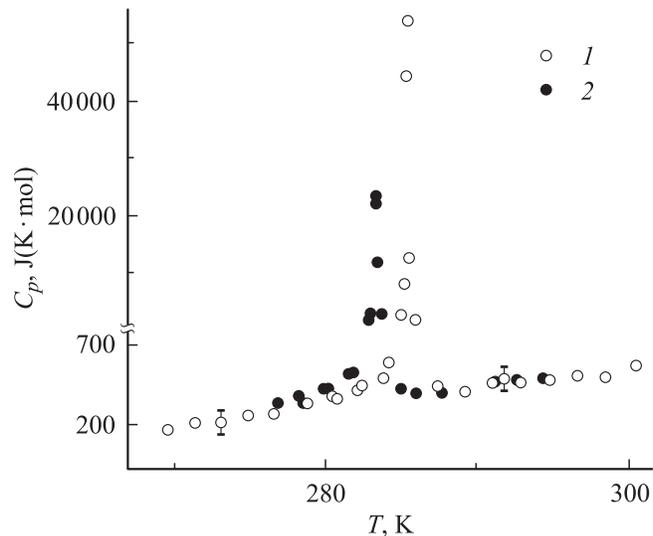


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости. 1, 2 — экспериментальные точки для необлученных и облученных дозой 10^6 R кристаллов соответственно.

кристаллической структуры кристалла при этой температуре.

Кроме рентгенографических исследований в температурной области существования ФП (270–300 К) проведены измерения теплоемкости. На рис. 5 приведены температурные зависимости теплоемкости C_p необлученного и облученного γ -квантами дозой 10^6 R кристаллов $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$. При $T_1 = 285$ К на кривой $C_p(T)$ наблюдается аномалия в виде четкого симметричного максимума, характерная для ФП первого рода. При облучении исследуемого образца $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ дозой 10^6 R аномалия, соответствующая температуре ФП, сдвигается на 2.5 К в область более низких температур и уменьшается по величине.

Изменения энтропии перехода при $T_1 = 285$ К, определенные нами, равны $\Delta S = 262.3$ и 81.3 J/(K·mol) для необлученного и облученного образцов соответственно.

Следует отметить, что исследования теплоемкости облученных и необлученных образцов кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$ подтверждают результаты, полученные рентгенографическим методом.

В результате облучения кристаллов γ -квантами увеличивается степень дефектности кристаллической решетки и происходит разрыв водородных связей. Данное обстоятельство приводит к тому, что упорядочение органических комплексов и перестройка кристаллической структуры происходят при более низкой температуре, чем для необлученных кристаллов.

Таким образом, подтверждено, что ФП в исследованном кристалле при $T = 285$ К является переходом первого рода. При облучении кристалла γ -квантами ФП смещается в область более низких температур с ростом дозы облучения.

Список литературы

- [1] О.Г. Влох, И.И. Половинко, В.И. Мокрый, С.А. Свелеба. Кристаллография **36**, 1, 227 (1991).
- [2] О.Г. Влох, В.И. Мокрый, И.И. Половинко, С.А. Свелеба. ЖПС **54**, 2, 328 (1991).
- [3] А.У. Шелег, А.М. Наумовец. ФТТ **46**, 7, 1280 (2004).