

Теплоемкость кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ в области температур 80–300 К

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

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

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

(Поступила в Редакцию 22 января 2007 г.)

Калориметрическим методом в интервале температур 80–300 К проведены измерения теплоемкости кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$. На кривой температурной зависимости $C_p(T)$ впервые обнаружен фазовый переход первого рода при $T_1 = 226.5$ К. В области 150–165 К наблюдается временная релаксация температуры кристалла.

PACS: 65.40.Ba, 65.40.Gr

1. Введение

Кристалл тетрабромкадмия тетраэтиламмония $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ ($(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$) является представителем семейства $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{BX}_4$ ($B = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$), которое относится к группе кристаллов тетрахлор-тетрабром металлидов тетраэтиламмония типа $A_2\text{BX}_4$. Из данной группы кристаллов подробно изучены $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{BCl}_4$ ($B = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}$ [1]). В работе [1] показано, что высокотемпературная фаза данных кристаллов обладает высокой подвижностью TEA^+ и BCl_4^{2-} тетраэдров и внутренней разупорядоченностью тетраэтильных групп, что содержит в себе возможность существования структурных фазовых переходов (ФП) при низких температурах. Причем в тетраэтильных группах α -карбонатные атомы имеют несколько эквивалентных стационарных конфигураций. Кристаллы $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{BBr}_4$ исследованы мало и имеют ряд особенностей в сравнении с кристаллами $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{BCl}_4$, как это показано в [1] для кристаллов $(\text{TEA})_2\text{CoBr}_4$ и $(\text{TEA})_2\text{MnBr}_4$. Для кристалла $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$ при измерении спектров оптического поглощения показано, что при температуре 311 К существует ФП второго рода [2]. При исследовании оптического двуупреждения в зависимости от температуры в $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$ обнаружены ФП второго рода при температурах 118 К [3]. В данной работе приведены первые результаты прецизионного исследования теплоемкости кристаллов $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$, которые представляют дополнительную информацию о ФП в этом кристалле.

2. Методика и результаты исследования

Измерение теплоемкости проводили в области температур 80–300 К, используя вакуумный адиабатический калориметр при дискретной подаче тепла на образец ($m = 7.0862$ г). Скорость нагрева образца была 0.02–0.08 К/мин. Измерения теплоемкости проводили через 0.4–1.5 К с точностью 0.3%. Температура

образца контролировалась платиновым термометром сопротивления.

Кристаллы $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$ выращивались из водных растворов солей $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\cdot\text{Br}$ и CdBr_4 , взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения при комнатной температуре. За 30 дней выростали прозрачные бесцветные оптически однородные кристаллы размером $\approx 4 \times 6 \times 7$ мм. Выращенные кристаллы имели хорошо развитую кристаллографическую огранку, и по ее характеру (сравнивая с кристаллами уже известной кристаллической структуры) исследуемые кристаллы можно отнести к тетрагональной сингонии.

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$. На кривой $C_p(T)$ наблюдается аномалия при температуре $T_1 = 226.5$ К. В ходе эксперимента было замечено, что система после нагрева приходит к тепловому равновесию неодинаково в области указанной аномалии при T_1 (в течение 60 мин) и в интервале 150–165 К. В температурном интервале 150–165 К релаксация температуры образца наблюдается в течение 2.5–16 ч, причем данный интервал темпе-

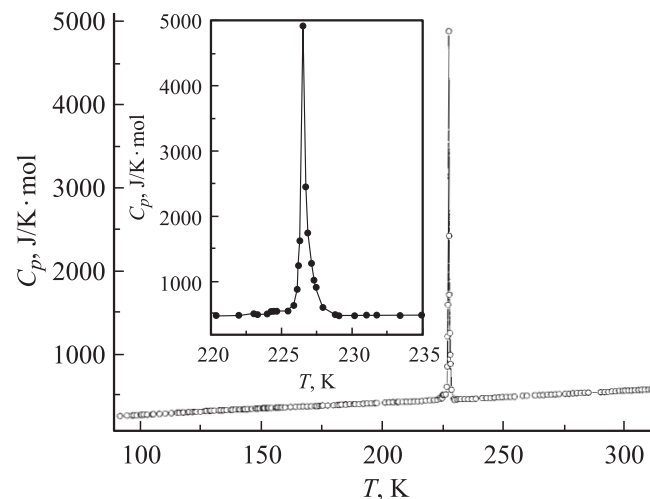


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристалла $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$.

Сглаженные значения теплоемкости и изменения термодинамических функций $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$

T, K	$C_p(T)$	$S(T) - S(100 \text{ K})$	$\Phi(T) - \Phi(100 \text{ K})$	$H(T) - H(100 \text{ K}),$
	J/K · mol			J/mol
80	271.7	0.000	0.000	0.0
100	301.8	64.14	14.70	5735
120	331.7	121.9	35.15	12070
140	361.6	175.4	58.04	19000
160	391.3	225.7	81.94	26530
180	421.0	273.6	106.2	34655
200	450.6	319.5	130.4	43370
220	480.2	363.8	154.4	52680
240	509.6	406.9	178.2	62575
260	539.0	448.9	201.7	73060
280	568.2	489.9	334.9	84135
300	597.4	530.1	247.8	95790

ратур не включает каких-либо аномалий теплоемкости. Вне этих интервалов система после нагрева приходит к равновесному состоянию в течение 5–10 min. Численными методами определены сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные по ним изменения термодинамических функций: энтропии S , энтальпии H и свободной энергии Гиббса Φ . Результаты приведены в таблице.

3. Обсуждение результатов

Как известно в [1], кристаллы тетрахлор- и тетрабромметаллидов тетраэтиламмония могут быть описаны в рамках фазовой диаграммы, содержащей три различные фазы. Высокотемпературная фаза характеризуется высокой мобильностью обоих тетраэдров. При первом ФП первого рода типа смещения за счет вращения происходят упорядочение тетраэдра BCl_2^- и частичное упорядочение ТЕА-тетраэдра. Второй ФП происходит при температурах, при которых завершается упорядочение тетраэтильного тетраэдра. Кроме того, согласно [1], для хлорметаллидов данные низкотемпературные переходы сопровождаются релаксационными процессами при диэлектрических измерениях. Для бромметаллидов $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$ и $(\text{TEA})_2\text{MnBr}_4$ в соответствующих температурных интервалах также наблюдаются релаксационные процессы, однако не проявляются ФП.

Подобный результат получен при наших исследованиях теплоемкости кристалла $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$. В температурном интервале 150–165 К наблюдается увеличение времени достижения теплового равновесия, но не фиксируется никакой аномалии теплоемкости, которую можно было бы связать с ФП. Наблюдаемая временная релаксация кристалла в интервале 150–165 К, очевидно, связана с возникновением областей деформации кристалла с различными ориентациями. Данные ориентации медленно изменяются в зависимости от температуры, и время достижения термодинамического равновесия

может быть различным в разных областях деформации. До сих пор природа низкотемпературной фазы неясна. Для хлорметаллидных соединений упорядочение ТЕА групп сопровождается большим диэлектрическим эффектом, имеющим сегнетоэлектрическую природу, который проявляется либо при повышении, либо при понижении температуры для различных соединений. Это объясняется влиянием небольшого количества доменных стенок или наличием малоподвижных доменных стенок в разных кристаллах [1]. Аналогично для исследуемого кристалла $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$ можно предположить, что наблюдаемая нами релаксация в температурном интервале 150–165 К связана с упорядочением тетраэтильных групп.

Аномалия теплоемкости при $T_1 = 226.5 \text{ K}$ имеет явно несимметричный вид (см. вставку на рис. 1). Видно, что со стороны высоких температур теплоемкость спадает

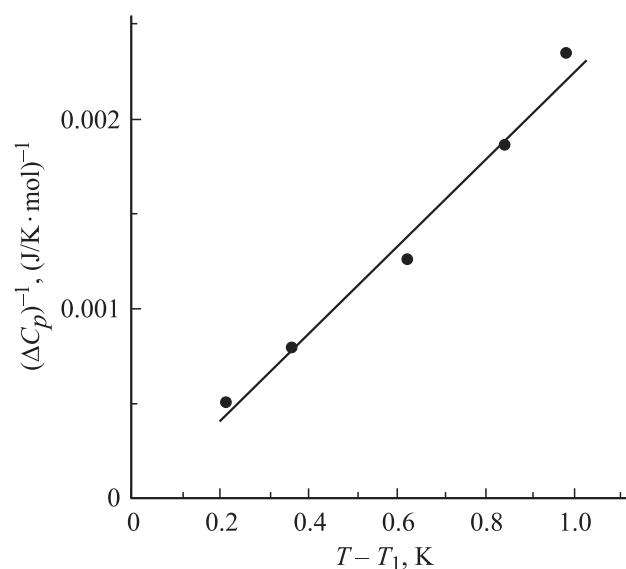


Рис. 2. Зависимость $(\Delta C_p)^{-1}$ от $T - T_1$ кристалла $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$ в окрестности ФП при $T_1 = 226.5 \text{ K}$.

меденнее. Согласно [4], за счет солитонной структуры теплоемкость в несоразмерной фазе должна увеличиваться по закону $\Delta C_p \sim \{(T - T_c)[\ln(T - T_c)]^{-2}\}^{-1}$. На рис. 2 приведена зависимость $(\Delta C_p)^{-1}$ от $T - T_1$ для $(TEA)_2CdBr_4$ в окрестности ФП при $T_1 = 226.5$ К. Как видно из рисунка, данная зависимость линейна в пределах $T_1 + 0.2 < T < T_1 + 1.0$ К, что согласуется с предсказанием теории. Следовательно, можно предположить, что фаза, существующая при температурах $T > T_1$ в кристалле $(TEA)_2CdBr_4$, является несоразмерной, а переход при $T_1 = 226.5$ К — ФП из несоразмерной в соразмерную фазу. Кроме того, данный переход является переходом первого рода, на что указывает увеличение времени достижения теплового равновесия в этой области температур.

4. Заключение

Проведенные исследования теплоемкости позволяют включить кристалл $(TEA)_2CdBr_4$ в общую схему фазовых превращений в кристаллах $[N(C_2H_5)_4]_2BX_4$, представленную в работе [1]. Обнаруженный ФП первого рода при $T_1 = 226.5$ К связан, по-видимому, с вращением $CdBr_4^2$ -тетраэдров, временная релаксация температуры кристалла в области 150–165 К — с упорядочением ТЕА-групп.

Для выяснения механизмов фазовых превращений в исследуемом кристалле необходимы дальнейшие исследования микроскопических свойств.

Список литературы

- [1] A.J. Wolthuis, W.J. Huiskamp, L.J. De Jongh. *Physica B* **142**, 301 (1986).
- [2] О.Г. Влох, В.И. Мокрый, И.И. Половинко, С.Ф. Свелеба. *Опт. и спектр.* **69**, 1189 (1990).
- [3] О.Г. Влох, И.И. Половинко, В.И. Мокрый, С.Ф. Свелеба. *Кристаллография* **36**, 227 (1991).
- [4] В.А. Головки. *ЖЭТФ* **94**, 182 (1988).