

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$

Ячковский А.Я., Шелег А.У.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время широкое исследование органико-неорганических соединений типа A_2BX_4 , которые состоят из катиона органически замещенного аммония (А: $(N(C_2H_5)_4)$, $NH_2(CH_3)_2$, $NH_2(C_2H_5)_2$) и аниона галогенидов металлов (В: Cu, Co, Cd, Zn, ...; X: Cl, Br, I), обусловлено изучением фазовых переходов (ФП), которые наблюдаются в этих соединениях при изменении температуры. Наличие водородных связей и динамика более жестких структурных элементов – органического катиона или тетраэдрических групп $[BX_4]$ – приводит к тому что подобные кристаллы в процессе охлаждения претерпевают последовательность ФП, как правило, из высокосимметричной фазы I в сегнетоэлектрическую или сегнетоэластическую фазу II, связанную с частичным упорядочением положительного тетраэдра органического катиона, и, далее, в фазу III, обусловленную деформацией тетраэдра галогенида металла. Некоторые фазовые превращения обнаруживаются одними методами и незаметны для других. Поэтому комплексное изучение этих ФП с использованием различных методов исследования позволяет глубже изучить их природу.

Кристалл $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$ также принадлежит к вышеупомянутому типу кристаллов и однозначно мало изучен. Согласно немногочисленным опубликованным работам, посвященным этому кристаллу, по данным оптических свойств [1, 2] в $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$ обнаружены ФП при температуре $T_1=350$ К (344 К) и сегнетоэластический ФП при $T_2=281.5$ К (282.6 К). Определенные в работе [3] температурные зависимости параметров элементарной ячейки также обнаруживают ФП первого рода при температуре $T_2=285$ К. У нас вызвало интерес провести исследование других физических характеристик этого кристалла, в частности диэлектрических.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы бис-тетраэтиламмония тетрабромцинка выращивались методом медленного испарения растворителя при комнатной температуре из водных растворов солей $[N(C_2H_5)_4]Br$ и $ZnBr_2$, взятых в стехиометрическом соотношении. В течении 2-3 недель вырастали оптически прозрачные кристаллы размерами до $15 \times 15 \times 10$ мм³. Идентификация выращенных кристаллов производилась рентгеновским методом по данным параметров элементарной ячейки, приведенным в [3]. Диэлектрические исследования кристалла $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$ были проведены в интервале температур 100-360 К в направлениях совпадающих с кристаллографическими осями [100] и [001] согласно [3], поскольку кристалл принадлежит к ромбической сингонии. Измерения проводились на частотах 0.1, 1, 10 кГц измерителем иммитанса E7-14 и на частоте 1 МГц – E7-12. Измеряемые образцы кристалла вырезались в виде прямоугольных пластин площадью ≈ 20 -30 мм и толщиной 0.6-0.9 мм в измеряемом направлении. Измерения ϵ' и $tg\delta$, из которых потом рассчитывались значения ϵ'' , проводились в атмосфере как при охлаждении так и при нагревании со средней скоростью измерения температуры 2 К/мин: образцы нагревались от комнатной температуры до 360 К, потом охлаждались в парах азота до 100 К и снова нагревались до 360 К. Однако, температурные зависимости этих характеристик, определенных на частоте 100 Гц, на рисунках не представлены, так как разброс определяемых значений значительно превышал

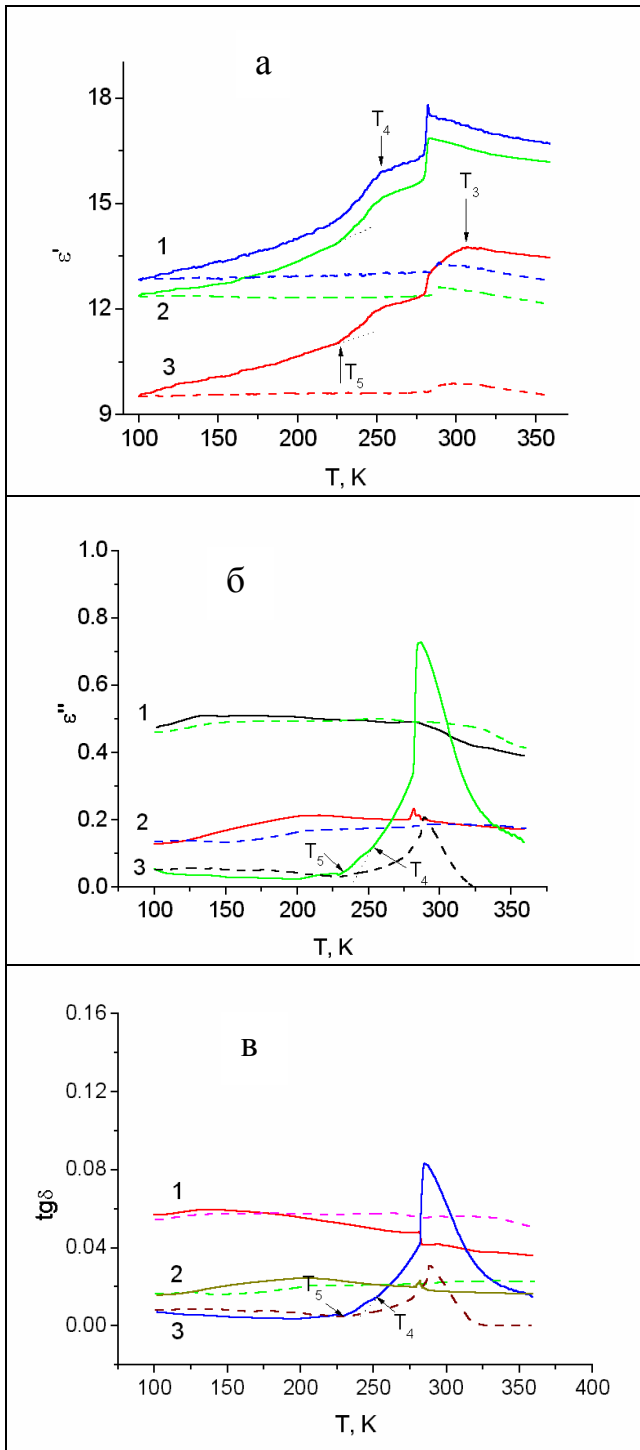


Рис.1. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей ϵ' - (а), ϵ'' - (б) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ - (в) в направлении [100] для частот 1 кГц - (1), 10 кГц - (2) и 1 МГц - (3): — — охлаждение, - - - - нагревание.

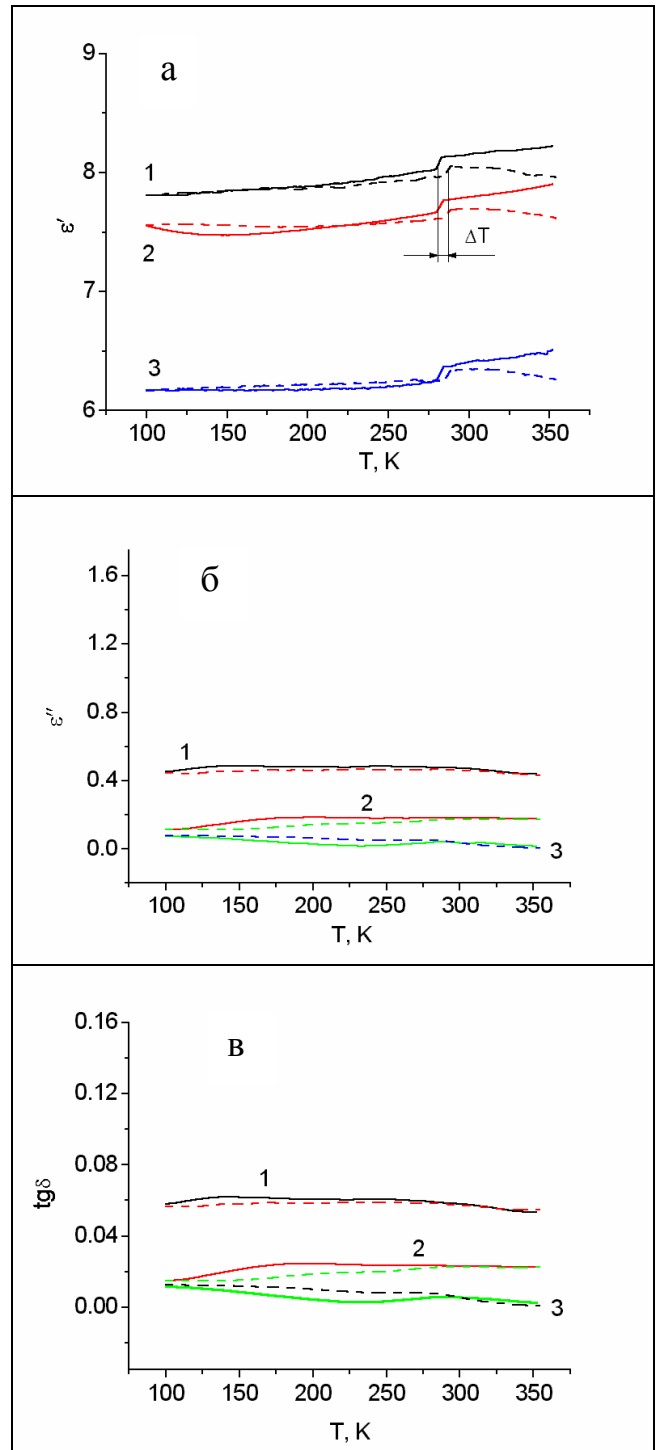


Рис.2. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей ϵ' - (а), ϵ'' - (б) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ - (в) в направлении [001] для частот 1 кГц - (1), 10 кГц - (2) и 1 МГц - (3): — — охлаждение, - - - - нагревание.

действительные изменения измеряемых величин. В качестве электродов использовалась серебряная паста, а контроль температуры производился хромель-копелевой термопарой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рисунке 1 представлены температурные зависимости соответственно диэлектрических проницаемостей ϵ' , ϵ'' и $\operatorname{tg}\delta$, измеренные в направления [100] на частотах 1, 10, 10^3 кГц. Рисунок 2 изображает аналогичные величины для направления [001].

На температурных зависимостях диэлектрических проницаемостей ϵ' , ϵ'' и тангенса угла диэлектрических потерь при $T_2=281.5$ К обнаружены аномалии, подтверждающие существование при этой температуре сегнетоэластического ФП первого рода, о чем свидетельствует температурный гистерезис в $\Delta T=5.9$ К (см.рис.2а). Здесь также видно, что с увеличением частоты абсолютные значения всех измеряемых величин уменьшаются. Следует сказать, что ФП при T_2 приводит к частичному разрушению кристалла (измеряемые образцы теряли прозрачность и покрывались сетью мелких трещин, но сохраняли свою форму). Поэтому температурные зависимости величин при нагревании сильно отличаются от кривых, соответствующих охлаждению.

Действительные составляющие диэлектрической проницаемости ϵ' при сегнетоэлектрическом ФП при охлаждении изменяются скачком вниз для обоих направлений, но в направлении (001) скачек составляет $\Delta\epsilon'\approx 0.1$, а в направлении [100] на порядок выше, причем для частоты 1 МГц снижение ϵ' начинается еще от температуры $T_3\approx 310$ К (рис.1а). Также изломы наблюдаются ниже сегнетоэластического ФП при $T_4\approx 253$ К и $T_5\approx 227$ К в направлении [100], а при дальнейшем охлаждении ϵ' полого уменьшается для обоих направлений и повторяющихся от образца к образцу аномалий не наблюдается.

Мнимые составляющие диэлектрической проницаемости ϵ'' имеют явные аномалии, соответствующие сегнетоэластическому ФП, в направлении [100]: на частотах 10 кГц и 1 МГц - в виде пиков, а на частоте 1 кГц – излом. На кривых $\epsilon''=f(T)$ в направлении [001] на всех частотах этот ФП не проявляется или аномалии в окрестности ФП сравнимы с точностью измерения. Обнаруживаются аномалии в виде излома для рассматриваемой величины при T_4 и T_5 и на кривой температурной зависимости ϵ'' в направления [100] на частоте 1 МГц (рис.1б), а ниже температуры T_5 ϵ'' практически не изменяется.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ в направлении [100] также ведет себя аномально в точке T_2 сегнетоэлектрического ФП: при охлаждении, на частотах 10 кГц и 1 МГц проявляются пики, а на частоте 1 кГц – скачек вверх. На кривых, соответствующих нагреванию, эти аномалии значительно меньше (на частоте 1 кГц виден лишь небольшой минимум), на частоте 10 кГц аномалия при T_2 уже не обнаруживаются. В этом же направлении также видны изломы в температурных точках T_4 и T_5 (на рис. 1в они указаны). В направлении [001] величина $\operatorname{tg}\delta$ практически не изменяется, а ее наблюдаемые изменения не обнаруживают сколько-нибудь очевидных и повторяющихся аномалий.

Таким образом, проведенные диэлектрические исследования подтверждают существование сегнетоэластического фазового перехода при $T_2=281.5$ К, обнаруженного в работах [1-3], но переход при $T_1=350$ К (344 К) [1, 2] нами не выявлен. Обнаруженные аномалии, соответствующие температурам $T_3\approx 310$ К и $T_4\approx 253$ К, надо полагать, связаны с процессами, обусловленными близостью ФП при T_2 . Природа аномалии при $T_5=227$ К неизвестна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влох О.Г., Мокрый В.И., Половинко В.И., Свелеба С.А. // Журнал прикладной спектроскопии **54**, 2, 328-331 (1991)
2. Влох О.Г., Половинко В.И., Мокрый В.И., Свелеба С.А. // Кристаллография **36**, 1, 227-228 (1991)
3. Шелег А.У., Наумовец А.М., Курилович Н.Ф. // Вестник фонда фундаментальных исследований №1. 55-61 (2005)