

Низкотемпературные рентгенографические исследования кристаллографических параметров и теплового расширения кристаллов $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

© А.У. Шелег, Е.М. Зуб, К.Н. Семенов

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

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

(Поступила в Редакцию 13 января 2000 г.)

Рентгенографическим методом в области температур 90–300 К измерены кристаллографические параметры a , b , c , β кристалла $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Определены коэффициенты теплового расширения вдоль основных кристаллографических осей α_a , α_b , α_c . Показано, что параметр a с ростом температуры уменьшается, b растет, c в области $T < T_c$ (T_c — температура перехода) уменьшается, а при $T > T_c$ растет, т.е. на кривой $c = f(T)$ наблюдается минимум в области температуры фазового перехода (ФП) $T_c \sim 152$ К. Коэффициенты теплового расширения α_a , α_b , α_c с ростом температуры изменяются сложным образом: α_a и α_c в области низких температур принимают отрицательные значения, а в точке ФП на кривых $\alpha_a = f(T)$, $\alpha_b = f(T)$, $\alpha_c = f(T)$ наблюдаются аномалии. Обнаружена значительная анизотропия теплового расширения в этом кристалле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований республики Беларусь.

Кристаллы диметиламмонийалюминийсульфата (ДМААС) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ синтезированы относительно недавно [1] и наряду со своим галлийсодержащим аналогом (ДМАГС) относятся к новому классу сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков. Кристаллы ДМААС кристаллизуются в моноклинную кристаллическую структуру с пространственной группой $P2_1/n$ с параметрами элементарной ячейки при комнатной температуре $a = 6.403$, $b = 10.747$, $c = 11.128$ Å и $\beta = 100.47^\circ$ [2]. В параэлектрической фазе кристаллы ДМААС обладают сегнетоэластическими свойствами, а при понижении температуры при $T_c \sim 152$ К происходит близкий к трикритической точке собственный ФП второго рода из сегнетоэластической фазы в сегнетоэлектрическую с изменением симметрии $2m \rightarrow m$ [1]. На основании измерений оптических и электрооптических свойств авторы работ [3,4] не исключают возможность наличия ФП в ДМААС при $T \sim 110.5$ и 390 К. В [5] при исследовании пластических свойств кристаллов ДМААС обнаружен излом на кривой $\sigma_{0.2} = f(T)$ при $T = 110$ К. Кроме того, в [6,7] показано, что в области $T \sim 75$ К наблюдается низкотемпературный ФП, природа которого пока не известна и симметрия низкотемпературной фазы не установлена.

В настоящей работе представлены результаты рентгенографических исследований параметров кристаллической решетки a , b , c , β и теплового расширения кристаллов ДМААС в области температур 90–300 К.

1. Методика и результаты исследований

Рентгенографические измерения проводились на рентгеновском дифрактометре в CuK_α -излучении с использованием низкотемпературной рентгеновской камеры фир-

мы Rigaku. Объектами исследования служили монокристаллические образцы в виде пластинок с размерами $4 \times 4 \times 2$ mm, поверхности которых были выведены параллельно кристаллографическим плоскостям ($h00$), $(0k0)$, (001) с точностью $\sim 3-5'$. Кроме того, измерения углов некоторых рефлексов проводили и на порошковых образцах в этой же области температур. Регистрация дифракционных спектров проводилась методом непрерывного сканирования по схеме $\theta = 2\theta$ с записью профилей интенсивности рефлексов на перфоленту. Температура образца задавалась блоком регулировки, выполненным на основе регулятора температуры ВРТ-3. Контроль температуры проводился с помощью медь-константановой термопары. Эта система позволяла задавать и поддерживать температуру с точностью 0.1 К в измеряемой области температур 90–300 К. Перед каждой съемкой образец выдерживался в течении 10–15 min при заданной температуре. Измерения дифракционных углов проводили через каждые 2–4 К. Точность определения параметров составляла ± 0.0004 Å. Значения кристаллографических параметров ДМААС, измеренных авторами при комнатной температуре, равны $a = 6.3939 \pm (4)$, $b = 10.7450 \pm (4)$, $c = 11.0686 \pm (4)$ Å; $\beta = 99.53^\circ$.

На рис. 1 приведены температурные зависимости параметров кристаллической решетки a , b , c монокристалла ДМААС. Как видно из рис. 1, параметр a с увеличением температуры уменьшается и лишь в области температур 270–300 К несколько возрастает. В области температуры ФП ($T_c \sim 152$ К) происходит изменение наклона кривой $a = f(T)$. Параметр b с ростом температуры увеличивается во всем исследованном температурном диапазоне 90–300 К, а в области ФП (150–155 К) на кривой $b = f(T)$ наблюдается аномалия в виде постоянства параметра b ("инвариантный эффект"). Параметр c с увеличением температуры уменьшается в области

$T < T_c$ и возрастает при $T > T_c$, т.е. в точке ФП наблюдается минимум на кривой $c = f(T)$. Температурная зависимость угла β , рассчитанная по межплоскостным расстояниям $d_{600} = f(T)$, $d_{080} = f(T)$, $d_{0012} = f(T)$ и $d_{132} = f(T)$, представлена на рис. 2 (кривая 1). Видно, что с увеличением температуры угол β в области 100–150 К почти не изменяется, а затем возрастает. В области температуры ФП ($T_c \sim 152$ К) наблюдается резкое увеличение значений угла β . На этом же рисунке (кривая 2) приведено изменение объема элементарной кристаллической ячейки V кристалла ДМААС в зависимости от температуры. Видно, что с ростом температуры

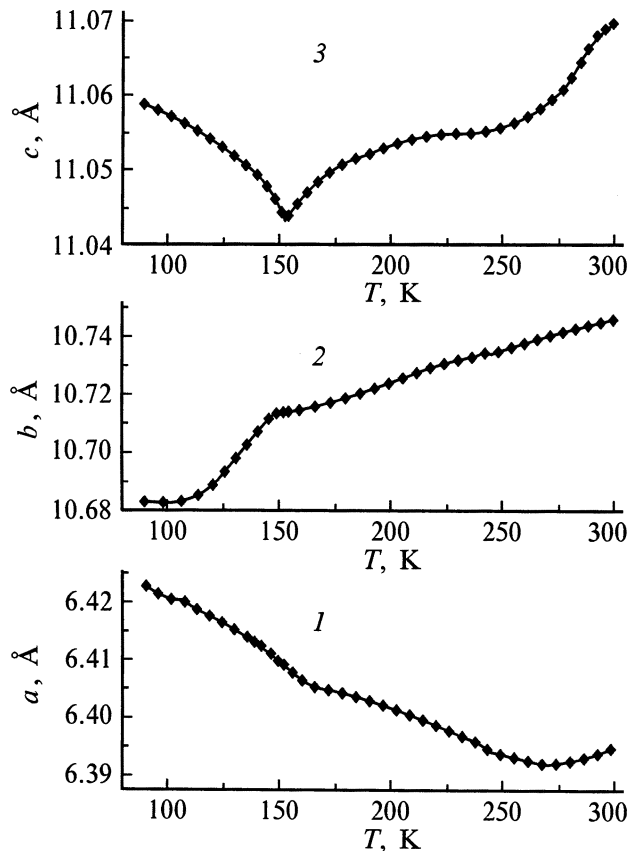


Рис. 1. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки a (1), b (2) и c (3) кристалла ДМААС.

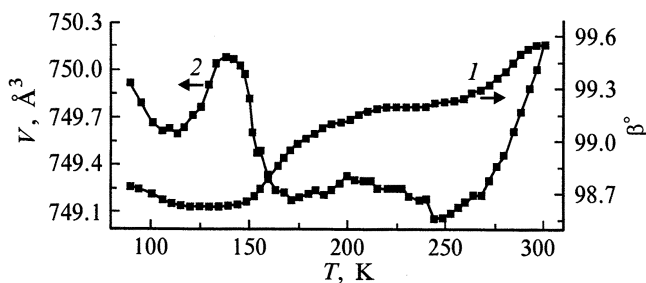


Рис. 2. Температурные зависимости величины угла β (1) и объема элементарной ячейки V (2) кристалла ДМААС.

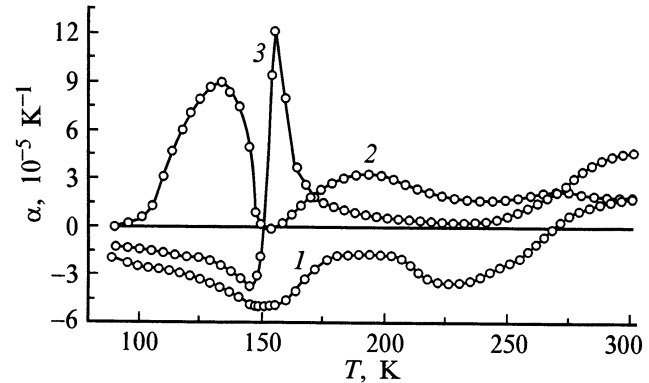


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения вдоль основных кристаллографических осей a , b и c кристалла ДМААС. 1 — α_a , 2 — α_b , 3 — α_c .

при приближении к точке ФП значения V несколько увеличиваются, но в окрестности ФП при $T = 152$ К происходит резкое уменьшение объема V . При дальнейшем увеличении температуры V изменяется незначительно и только при $T = 260$ К происходит резкое увеличение объема V .

В [8] приведены температурные зависимости кристаллографических параметров кристалла ДДМААС, т.е. дейтерированного ДМААС. Следует отметить, что характер температурных зависимостей кристаллографических параметров ДДМААС и наших данных для ДМААС одинаков. Однако детальное сравнение провести невозможно, так как в [8] измерения проведены с большим температурным шагом.

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициентов теплового расширения (КТР) α_a , α_b , α_c вдоль основных кристаллографических осей кристалла ДМААС. Величины α_a в области температур 90–270 К имеют отрицательные значения, а в области ФП ($T_c \sim 152$ К) на кривой $\alpha_a = f(T)$ наблюдается минимум. Знак КТР $\alpha_b = f(T)$ положителен во всем измеренном диапазоне температур, а в области температуры ФП ($T_c \sim 152$ К) $\alpha_b = 0$. Величины КТР α_c в области температур 90–152 К являются отрицательными, а в точке ФП происходит смена знака $\alpha_c = f(T)$. Сложный характер температурной зависимости кристаллографических параметров и значительная анизотропия теплового расширения обусловлены особенностями строения кристаллической структуры этого кристалла.

2. Обсуждение результатов

Кристаллическая структура ДМААС имеет сложную систему водородных связей, которые играют определяющую роль в формировании трехмерного каркаса кристаллической решетки. Рентгено- и нейтронографические исследования [2,9–12] показали, что структура ДМААС состоит из почти правильных тетраэдров $(\text{SO}_4)^{2-}$, связанных прочными водородными связями $\text{O} \dots \text{H} - \text{O}$

с молекулами воды, входящей в состав комплексного катиона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Эта система представляет собой жесткий трехмерный каркас. Молекулярные катионы диметиламмония $[(CH_3)_2NH_2]^+$ (ДМА) располагаются в крупных полостях этого каркаса и играют определяющую роль в механизме сегнетоэлектрического ФП при $T_c = 152$ К. Как отмечается в ряде работ [9–14], ФП связан с процессом упорядочения молекулярного катиона ДМА с понижением температуры, так как ориентационное упорядочение последних приводит к потере центра инверсии при ФП в сегнетофазу и появлению дипольного момента. Хотя имеется и другая точка зрения, заключающаяся в том, что ФП при $T_c = 152$ К обусловлен ориентационным упорядочением молекул H_2O на $Al-OH \dots OS$ -связях [15]. Комплексные катионы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и ДМА располагаются в слоях, параллельных плоскости (100), а между ними расположен анионный слой, состоящий из анионов $(SO_4)^{2-}$. При этом комплексы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и ДМА образуют свои ряды, параллельные оси c , попеременно чередующиеся в направлении оси b в пределах одного и того же катионного слоя [9]. При изменении температуры происходит не только изменение расстояний между комплексами, но и их повороты. Поэтому и наблюдается такая сложная картина изменения параметров кристаллической решетки и КТР вдоль основных кристаллографических направлений. Следует отметить, что при этом не происходит разрыв межатомных химических связей, а только их деформация, о чем свидетельствует отсутствие скачка объема элементарной ячейки V в области ФП, а наблюдается только сильное уменьшение V с ростом температуры и кристалл после многократного термоциклирования в области ФП не разрушается в отличие от ДМАГС, где наблюдается скачок V при низкотемпературном ФП (T_c) и кристалл разрушается [16]. Трехмерный каркас структуры ДМААС, образованный жесткими комплексами $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и $(SO_4)^{2-}$, с изменением температуры изменяется мало. ФП при $T = 152$ К связан с реакцией каркаса на ориентационное упорядочение диполей комплекса ДМА. Согласно [16], ионы ДМА можно представить в виде жесткого молекулярного диполя с определенным дипольным моментом μ . Основные эволюции структуры при изменении температуры, в том числе и в области ФП, связаны с реориентацией вектора μ в плоскости, в которой расположен вектор поляризации P_s и ось b . Термическое сжатие кристаллической ячейки ДМААС в сегнетоэлектрической фазе при уменьшении температуры деформирует основную полость, занимаемую ионами ДМА. Для ДМААС, также как и в случае ДМАГС [16], при ФП происходит ориентационное упорядочение катионов ДМА, и векторы дипольных моментов μ стремятся занять ориентацию, близкую к направлению [101] [16], т.е. почти перпендикулярно направлению [010]. Таким образом, при понижении температуры ниже T_c сжатие полостей в кристалле, занимаемых катионами ДМА, вероятнее всего будет происходить по кристаллографическому направлению [010], в то время как вдоль [100] и [001] из-за "дефицита" объема возможно и расширение,

что и показывает эксперимент. Кроме того, свою роль в искажении кристаллической решетки играет и характер изменения угла β .

Список литературы

- [1] Л.Ф. Кирпичникова, Е.Ф. Андреев, Н.Р. Иванов, Л.А. Шувалов, В.М. Варикаш. Кристаллография **33**, 6, 1437 (1988).
- [2] A. Pietraszko, K. Lukaszewicz, L.F. Kirpichnikova. Polish. J. Chem. **67**, 1877 (1993).
- [3] О.Г. Влох, В.Б. Капустяных, И.И. Половинко, С.А. Свелеба, В.М. Варикаш, Е.Ф. Андреев, Л.А. Шувалов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 6, 1143 (1990).
- [4] О.Г. Влох, В.Б. Капустяных, И.И. Половинко, И.А. Михайлына, С.А. Свелеба, Е.Ф. Андреев, В.М. Варикаш, Л.А. Шувалов. Кристаллография **36**, 4, 919 (1991).
- [5] Л.Ф. Кирпичникова, А.Л. Урусовская, В.И. Мозговой, Г.А. Киоссе, И.М. Раздобрев. Кристаллография **36**, 6, 1516 (1991).
- [6] А. Петрашко, Л.Ф. Кирпичникова, Л.А. Шувалов. Кристаллография **40**, 3, 569 (1995).
- [7] Л.Ф. Кирпичникова, И. Бендарский, С. Вапляк, Л.А. Шувалов, В.В. Долбинина. Кристаллография **44**, 1, 111 (1999).
- [8] Л.Ф. Кирпичникова, А. Петрашко, К. Лукашевич, Л.А. Шувалов, В.В. Долбинина, Л.М. Яковлева. Кристаллография **39**, 6, 1078 (1994).
- [9] Г.А. Киоссе, И.М. Раздобрев, Л.Ф. Кирпичникова, Т.И. Малиновский, Л.А. Шувалов. Кристаллография **39**, 1, 34 (1994).
- [10] В.Ю. Казимиров, Е.Э. Ридер, В.А. Сарин, Л.А. Шувалов, Л.Е. Фькин. Кристаллография **43**, 2, 228 (1998).
- [11] В.Ю. Казимиров, В.А. Сарин, К. Ритгер, Л.А. Шувалов. Кристаллография **44**, 1, 61 (1999).
- [12] Г.А. Киоссе, И.М. Раздобрев, Л.Ф. Кирпичникова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 4, 749 (1990).
- [13] Р. Сабестианскас, Й. Григас, Е.Ф. Андреев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **55**, 3, 548 (1991).
- [14] J. Dolinšek, M. Klanjšek, D. Arčon, Hae Jin Kim, J. Seliger, V. Zagar. Phys. Rev. **B59**, 5, 3460 (1999).
- [15] В.И. Торгашев, Ю.М. Юзюк, Л.Ф. Кирпичникова, Л.А. Шувалов, Е.Ф. Андреев. Кристаллография **36**, 3, 677 (1991).
- [16] Л.Ф. Кирпичникова, А. Петрашко, М. Полонска, Г.А. Киоссе, Б. Хильчер, Е.Ф. Андреев, Л.А. Шувалов. Кристаллография **41**, 4, 722 (1996).