

УДК 536.631 : 536.76

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В РОМБИЧЕСКОМ И МОНОКЛИННОМ Cs_2CdI_4

И. Н. Флёргов, М. В. Горев, Л. А. Кот, В. А. Гранкина

Измерена теплоемкость двух модификаций Cs_2CdI_4 . Определены термодинамические параметры фазовых переходов.

Семейство кристаллов со структурой типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ недавно пополнилось еще одним представителем галогенидов — Cs_2CdI_4 [1, 2]. Выращенный из расплава Cs_2CdI_4 (модификация А), как показали оптические, рентгеновские и ЯКР исследования, испытывает следующее чередование фаз при понижении температуры: ромбическая $Pnma$ ($T > 330$ К) → несоизмерная ($330 > T > 260$) → моноклиная сегнетоэластическая $P2_1/n$ ($260 > T > 184$ К) → триклинная сегнетоэластическая $P1$ ($T < 184$ К) [2]. Кристалл, выращенный из водного раствора, имеет при комнатной температуре моноклиную симметрию $P2_1/m$ (модификация В). Вплоть до 77 К симметрия кристаллической решетки этой модификации остается неизменной, а при нагревании выше 420 К кристалл испытывает полиморфное превращение в фазу с пространственной группой $Pnma$, свойственной модификации А. Обратное превращение $A \rightarrow B$ возможно только во влажной атмосфере [2].

Цель настоящей работы заключалась в изучении теплоемкости обеих модификаций кристалла Cs_2CdI_4 и определении причины полиморфных превращений.

1. Методы и результаты экспериментальных исследований

Измерения теплоемкости и тепловых эффектов, сопровождающих фазовые переходы (ФП), были выполнены на адиабатическом калориметре (85—350 К) дискретными и непрерывными нагревами и на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М (340—700 К).

С помощью адиабатического калориметра исследованы два кристалла модификации А с массами 5.0729 и 8.5909 г, выращенные в кварцевых ампулах \varnothing 8 мм, и кристалл модификации В, выращенный из водного раствора при 303 К (исходные компоненты брались в стехиометрическом соотношении). Последний образец вырезался также в виде цилиндра, $m=5.2150$ г.

Результаты измерений $C_p(T)$ представлены на рис. 1, а. Теплоемкость кристаллов А обнаруживает при температурах $T_1=332.4 \pm 0.5$, $T_2=259.56 \pm 0.02$, $T_3=183.5 \pm 0.2$ К три аномалии, связанные с ФП, найденными при оптических исследованиях [1]. Различие в температурах ФП для двух образцов не превышает указанных ошибок. Характер превращений соответствует определенному из двулучепреломления. Измерения в режимах непрерывного нагрева и охлаждения с небольшой скоростью $dT/d\tau = \pm 3.5 \cdot 10^{-4}$ К/с в окрестности T_2 позволили определить скачок энтальпии δH_2 и величину гистерезиса δT_2 (рис. 1, в). Для кристаллов двух

разных кристаллизаций эти характеристики равны: $\delta H_2 - 226$ и 249 Дж/моль, $\delta T_2 - 0.8$ и 1.1 К.

Теплоемкость кристалла модификации *B* оказалась меньше, чем C_p кристалла *A*, и на ее температурной зависимости присутствует воспроизводимый узкий симметричный пик при 272.5 К (рис. 1, б), характерный для превращений первого рода. При оптических, диэлектрических и структурных исследованиях [2] не было найдено свидетельств в пользу структурного превращения в кристалле *B* при указанной температуре.

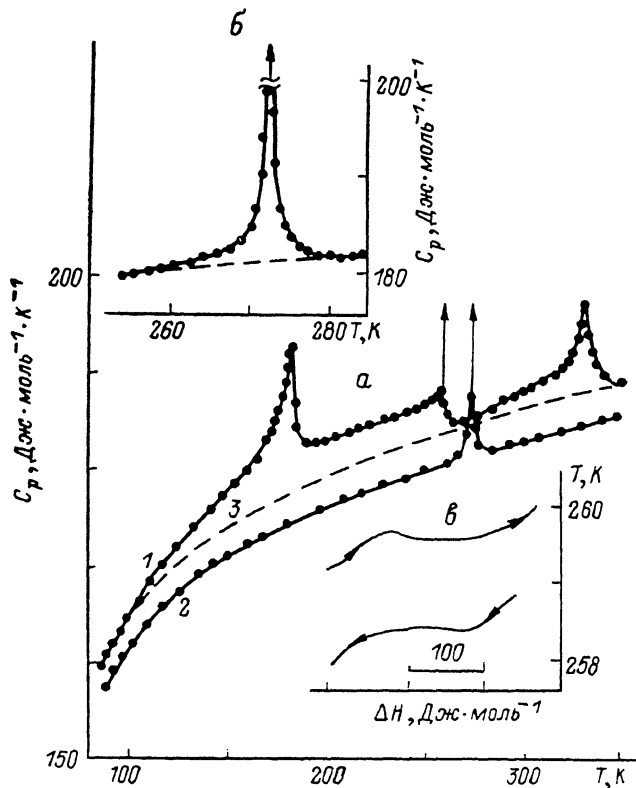


Рис. 1. Теплоемкость кристалла Cs_2CdI_4 (а), аномалия теплоемкости в $B-Cs_2CdI_4$ (б) и изменение энтальпии при ФП в несоизмерную фазу в модификации *A* (а).

1 — модификация *A*, 2 — модификация *B*, 3 — решеточная теплоемкость.

После нагревания образца модификации *B* до температур выше 420 К, что соответствует переводу кристалла в состояние *A*, обнаружено сильное растрескивание и уменьшение массы на 0.06% . Повторные измерения $C_p(T)$ этого же образца показали отсутствие аномалии при 272.5 К и появление аномалий при температурах ФП в $A-Cs_2CdI_4$.

С помощью микрокалориметра ДСМ-2М были выполнены многократные исследования порошков кристаллов обеих модификаций. Массы образцов составляли $0.25-0.30$ г. Определение массы выполнялось на весах ВЛР-20 г. При нагревании вплоть до температуры плавления ($T=720$ К) теплоемкость $A-Cs_2CdI_4$ не испытывает аномалий и масса образцов остается неизменной. На рис. 2 показаны результаты регистрации теплового эффекта (при скорости нагревания 8 К/мин), сопровождающего превращение $B-Cs_2CdI_4$ в *A* модификацию. При охлаждении и повторном нагревании, как следует из [2] и экспериментов в адиабатическом калориметре, аномалия отсутствует. При нагревании этого же образца после выдержки его во влажной атмосфере при комнатной температуре в течение нескольких часов высокотемпературная аномалия теплоемкости появляется вновь.

Таковую же картину можно наблюдать и на образцах кристаллов, выращенных из расплава и выдержанных во влажной атмосфере.

Изменение энтальпии при превращении $B \rightarrow A$ колебалось для разных образцов в пределах $\Delta H_0 = 3900 \div 4700$ Дж/моль. Перед нагреванием и после охлаждения контролировалась масса каждого образца. Как и в опытах на адиабатическом калориметре, обнаружены потери массы при переходе $B \rightarrow A$ и увеличение ее при обратном превращении $A \rightarrow B$. Относительная величина изменения массы $\Delta m/m$ колебалась в интервале 0.02—0.05 % для разных образцов. Из рис. 2 видно, что тепловая аномалия, соответствующая превращению $B \rightarrow A$, происходящему при $T_0 = 418 \div 428$ К, сильно растянута по температуре. Были выполнены опыты с поэтапным нагреванием образцов и выдержкой при некоторых температурах

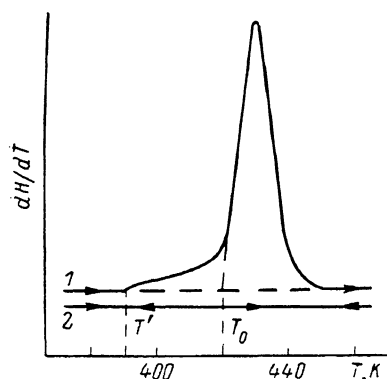


Рис. 2. Зависимость мощности теплопоглощения от температуры в области полиморфного превращения $B \rightarrow A$.

1 — первый нагрев, 2 — охлаждение и повторный нагрев. T' — температура начала отклонения калориметрической кривой от базовой линии, T_0 — температура превращения.

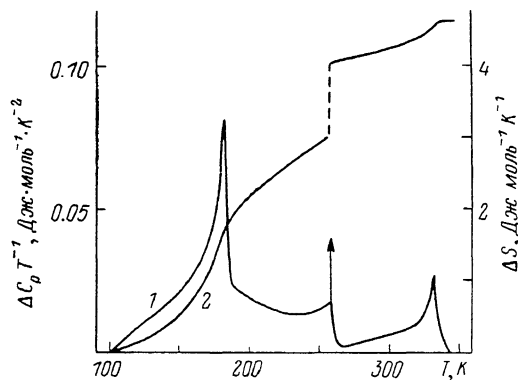


Рис. 3. Температурные зависимости величины $\Delta C_p/T$ (1) и избыточной энтропии ΔS (2) кристалла $A\text{-Cs}_2\text{CdI}_4$.

с последующим контролем изменения массы. Образец нагревался до температуры ($T' \approx 395$ К) $< T < T_0$, выдерживался в течение некоторого времени t при $T = \text{const}$, и затем нагрев продолжался. Опыты показали, что при этом происходит уменьшение как величины ΔH_0 , так и массы образцов. Так, в результате выдержки при $T = 403$ К в течение $t = 90$ мин энтальпия уменьшается на ~ 25 %, а при $t = 180$ мин — на 50 %. После выдержки образца в течение 90 мин при 413 К тепловой эффект не зарегистрирован.

2. Обсуждение результатов

Как уже было сказано, после перехода $B \rightarrow A$ происходит уменьшение массы кристалла Cs_2CdI_4 и исчезает аномалия теплоемкости при 272.5 К. Какова связь между этими явлениями? Так как увеличение массы образцов Cs_2CdI_4 происходит в результате пребывания во влажной атмосфере и характерная для ярко выраженного ФП первого рода аномалия теплоемкости в кристалле модификации B наблюдается при температуре, близкой к температуре плавления льда, то вполне вероятно, что оба явления связаны с поглощением и присутствием в образце воды. Оценка содержания свободной воды в образцах путем сравнения величин энтальпии, связанных с аномалией теплоемкости при 272.5 К и плавлением льда, дает величину ~ 0.04 мас. %, удовлетворительно согласующуюся с наблюдаемыми в опытах изменениями $\Delta m/m$ при превращениях $B \rightarrow A$ и $A \rightarrow B$. Следует обратить внимание также на значительный разброс величины ΔH_0 для образцов с разными потерями массы при $B \rightarrow A$ превращении. Причем ΔH_0 пропорционально $\Delta m/m$. Расчеты показывают, что вклад в ΔH_0 от энталь-

пии испарения H_2O (в зависимости от ее массы) составляет $\sim 10 \div 25$ %. Таким образом, действительное изменение энтальпии, связанное с перестройкой кристаллической решетки при $B \rightarrow A$ превращении, составляет $\Delta H'_0 \approx 3500$ Дж/моль. На основании вышеизложенного можно предположить, что именно присутствие свободной воды (как примеси) является причиной полиморфизма в Cs_2CdI_4 .

Вклад H_2O в теплоемкость $B-Cs_2CdI_4$ в интервале 85—350 К не превышает 0.2 %. После введения поправки на примесь свободной воды было выполнено сглаживание данных теплоемкости $B-Cs_2CdI_4$ путем описания зависимости $C_p(T)$ несколькими видами полиномов [3]. Критерием адекватности модели служила величина среднеквадратичного отклонения, которая оказалась минимальной для полинома вида

$$C_p = 169.151 + 5.085 \cdot 10^{-2}T + 4.051 \cdot 10^{-2}T^{-1} - 132674.19 \cdot T^{-2} + 0 \cdot T^{-3} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Разница между значениями теплоемкостей A и B модификаций на концах интервала измерений оказалась почти одинаковой и составила $\delta C_p = 3.2$ Дж/моль \cdot К (~ 2 % от C_p $A-Cs_2CdI_4$). Это позволило использовать теплоемкость $B-Cs_2CdI_4$ с добавлением δC_p в качестве решеточной теплоемкости кристалла $A-Cs_2CdI_4$ (штриховая линия на рис. 1, а).

Видно, что аномальная теплоемкость ΔC_p , связанная с ФП в $A-Cs_2CdI_4$, наблюдается в широком интервале температур. Путем интегрирования функции $(\Delta C_p/T)(T)$ была определена температурная зависимость избыточной энтропии (рис. 3), суммарное изменение которой составило $\Sigma \Delta S_i = 4.63$ Дж/моль \cdot К. Из поведения $\Delta C_p/T$ видно, что лишь в несоответственной фазе кристалла $A-Cs_2CdI_4$ избыточная теплоемкость спадает до малых значений (в выбранном приближении поведения решеточной C_p). Это позволяет сравнительно надежно определить изменение энтропии для ФП между исходной ромбической и несоответственной фазами: $\Delta S_1 = 0.59$ Дж/моль \cdot К. Избыточная теплоемкость в фазе $P2_1/n$ начинает расти за ~ 50 К до T_3 , что мешает корректно разделить ΔS_2 и ΔS_3 . Приближенные оценки дают соответственно: $\Delta S_2 = 2.04$ и $\Delta S_3 = 2.0$ Дж/моль \cdot К. Скачок энтропии при T_2 , определенный как $\delta H_2/T_2$, составляет существенный вклад в ΔS_2 : $\delta S_2 = 1.0$ Дж/моль \cdot К.

Сравним полученные данные с результатами термодинамических исследований кристаллов семейства $\beta-K_2SO_4$, претерпевающих ФП из несоответственной фазы в сегнетоэлектрическую. Полное изменение энтропии, связанное с последовательностью ФП в кристалле $A-Cs_2CdI_4$ ($\Sigma \Delta S_i = 0.56 R$), намного превышает величины $\Sigma \Delta S_i$ для Rb_2ZnCl_4 ($0.14 R$) и K_2SeO_4 ($0.107 R$) [4]. Причем разница обусловлена большим вкладом ΔS_2 и ΔS_3 , тогда как $\Delta S_1/R$ для всех кристаллов одного порядка: 0.071 ($A-Cs_2CdI_4$), 0.106 (K_2SeO_4) и 0.079 (Rb_2ZnCl_4).

Л и т е р а т у р а

- [1] Александров К. С., Мельникова С. В., Коков И. Т. ФТТ, 1987, т. 29, № 8, с. 2487—2490.
- [2] Aleksandrov K. S., Flerov I. N., Kokov I. T. et al. In: Abstracts of 6th European Meeting on Ferroelectricity. Poznan, Poland, 1987, p. 99.
- [3] Веструм и др. В кн.: Низкотемпературная калориметрия. М.: Мир. 1971, с. 9—135.
- [4] Chaudhuri B. K., Nomoto K., Ataka T., Chihara H. Phys. Lett., 1982, v. 89A, N1, p. 23—26.

Институт физики
им. Л. В. Киренского СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
23 ноября 1987 г.