

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

97-147

P14-97-147

А.М.Балагуров, Д.П.Козленко, Б.Н.Савенко,
В.П.Глазков*, В.А.Соменков*

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
В ГАЛОГЕНИДАХ АММОНИЯ ND_4Br И ND_4Cl
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Направлено в журнал «Физика твердого тела»

*РНЦ «Курчатовский институт», Москва

1997

1. Введение

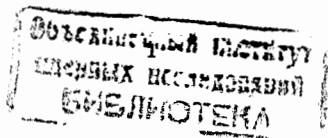
Изучению влияния высокого давления на галогениды аммония NH_4Br , NH_4Cl , NH_4I и их дейтеросодержащие аналоги посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Это связано как с тем, что галогениды аммония являются достаточно простым и удобным для изучения объектом, так и с интересным изменением характера фазовых переходов в них в зависимости от давления. При комнатной температуре бромид аммония и хлорид аммония имеют кубическую структуру типа CsCl со случайным распределением дейтерия по возможным позициям, что соответствует ориентационному беспорядку ионов аммония[2] (фаза II, рис.1, а). Под давлением в обеих системах происходит упорядочение дейтерия, что обычно представляется как ориентационный переход в фазу с параллельным упорядочением ионов аммония[2-3] (фаза III для ND_4Cl и фаза IV для NH_4Br , рис.1, б; в дальнейшем в обоих случаях мы будем придерживаться обозначения IV для этой фазы). Рамановские спектры галогенидов аммония указывают на существование еще одной фазы V, возникающей при высоких давлениях[3-5]. Эта фаза также имеет структуру типа CsCl [6], однако расположение атомов водорода в ней пока неизвестно, и ее существование не может быть понято с позиции имеющихся на сегодняшний день теорий.

Для изучения механизмов фазовых переходов в галогенидах аммония необходимо провести исследование их структуры и динамики атомов при высоких давлениях, для чего наилучшим образом подходит метод рассеяния нейтронов. На импульсном реакторе ИБР-2 на дифрактометре ДН-12 уже исследовались структурные изменения в ND_4Cl при давлениях до 25 кбар и динамика NH_4Cl до 40 кбар[7]. Результаты этого исследования указывают на то, что переход в новую фазу V связан с появлением структурной неустойчивости при высоких давлениях.

В настоящей работе представлены результаты нейтронографического исследования структурных изменений в дейтерированных галогенидах аммония ND_4Br при давлениях до 45 кбар и ND_4Cl до 35 кбар. Выбор дейтерированных соединений позволил улучшить фоновые условия при регистрации нейтронограмм и оценить возможные изотопические эффекты в сжимаемости.

2. Описание эксперимента

Эксперименты были выполнены на дифрактометре ДН-12[8] на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ. Образцы объемом около 2.5 мм^3 сжимались в камере высокого давления с сапфировыми наковальнями[9], для регистрации рассеянных нейтронов использовались два кольцевых детектора диаметром 800 мм, каждый из которых состоял из 16 ^3He -счетчиков, углы рассеяния 45° и 90° соответственно. Разрешение дифрактометра на длине волны $\lambda=2 \text{ \AA}$ при угле рассеяния $2\theta=90^\circ$ составляет $\Delta d/d=0.02$. ND_4Br исследовался при нормальном давлении и 10, 26, 31, 40, 45 кбар; ND_4Cl - при нормальном давлении и



13, 25, 35 кбар. Давление в камере измерялось по сдвигу рубиновой линии люминесценции с точностью 0.5 кбар. Все эксперименты выполнены при комнатной температуре. Время измерения одного дифракционного спектра составляло в среднем около 20-30 ч.

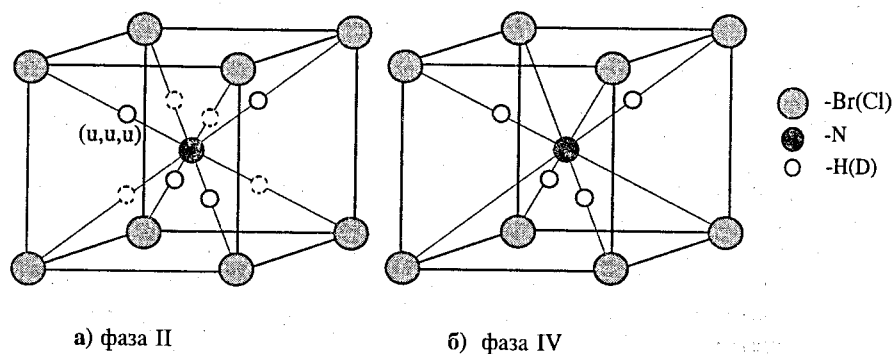


Рис.1. Структура ND_4Br и ND_4Cl при нормальном (а) и высоком (б) давлениях. Атомы водорода (дейтерия) занимают положения типа (u, u, u) , где u - позиционный параметр, $u = l_{N-D} / \sqrt{3} a$; l_{N-D} - длина N-D-связи, a - параметр решетки. При нормальном давлении возможны два набора положений атомов дейтерия, показанные сплошными и пунктирными линиями

3. Результаты и обсуждение

Участки дифракционных спектров ND_4Br и ND_4Cl , полученные при нормальном и высоких давлениях и обработанные по методу Ритвельда, показаны на рис.2 и 3 соответственно. При повышении давления в обеих системах происходит ориентационный фазовый переход II - IV, связанный с параллельным упорядочением ионов аммония, о чем наиболее ярко свидетельствует изменение интенсивностей пиков (111), (221)/(300). По данным предшествующих исследований, давление этого перехода при комнатной температуре $P \sim 25$ кбар [3] для NH_4Br (в нашем эксперименте он наблюдался при $26 < P < 31$ кбар) и $P \sim 6$ кбар [2] для ND_4Cl , что не противоречит нашим данным.

При обработке по методу Ритвельда дифракционных спектров, измеренных при нормальном давлении, уточнялись параметр элементарной ячейки a , позиционный параметр атомов дейтерия u и тепловой фактор дейтерия B_D . Обработка спектров, измеренных при высоких давлениях, велась при фиксированных значениях B_D , полученных для $P=0$: $B_D = 3.95 \text{ \AA}^2$ - для ND_4Br и $B_D = 2.9 \text{ \AA}^2$ - для ND_4Cl . Уточнение велось в рамках известных моделей (пр.гр. $P\bar{4}3m$ для фазы II и пр.гр. $P\bar{4}3m$ для фазы IV).

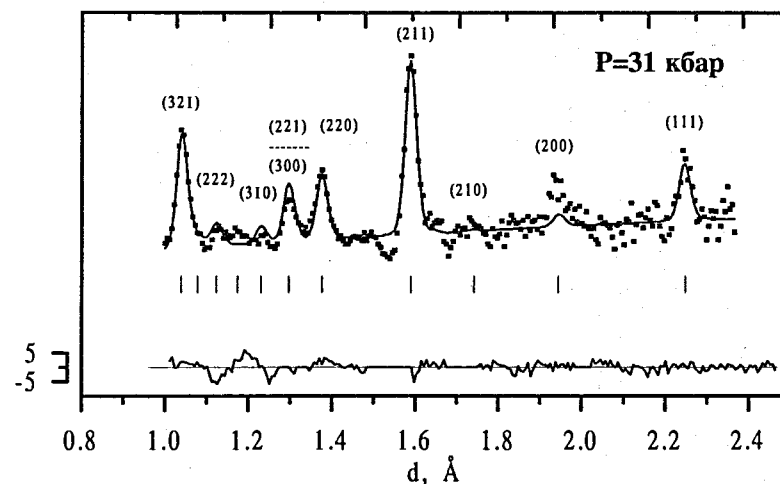
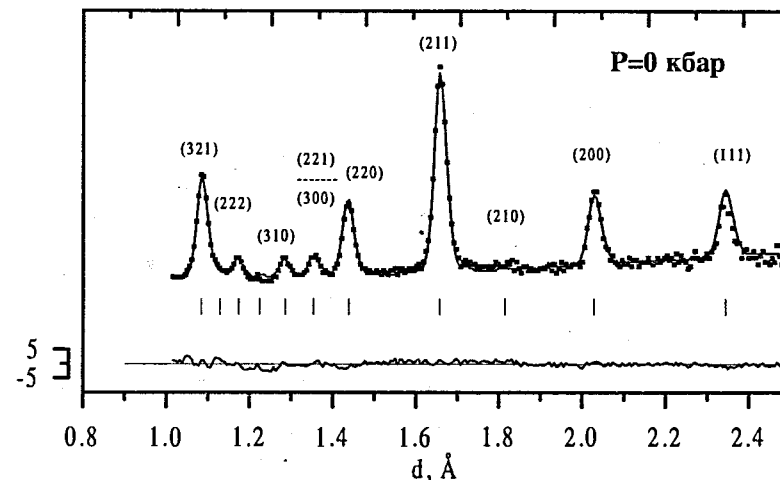


Рис.2. Участки дифракционных спектров ND_4Br , измеренные при давлениях 0 и 31 кбар, отнормированные на эффективный поток нейтронов и обработанные по методу Ритвельда. Угол рассеяния $2\theta = 90^\circ$. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая, отнормированная на стандартное отклонение

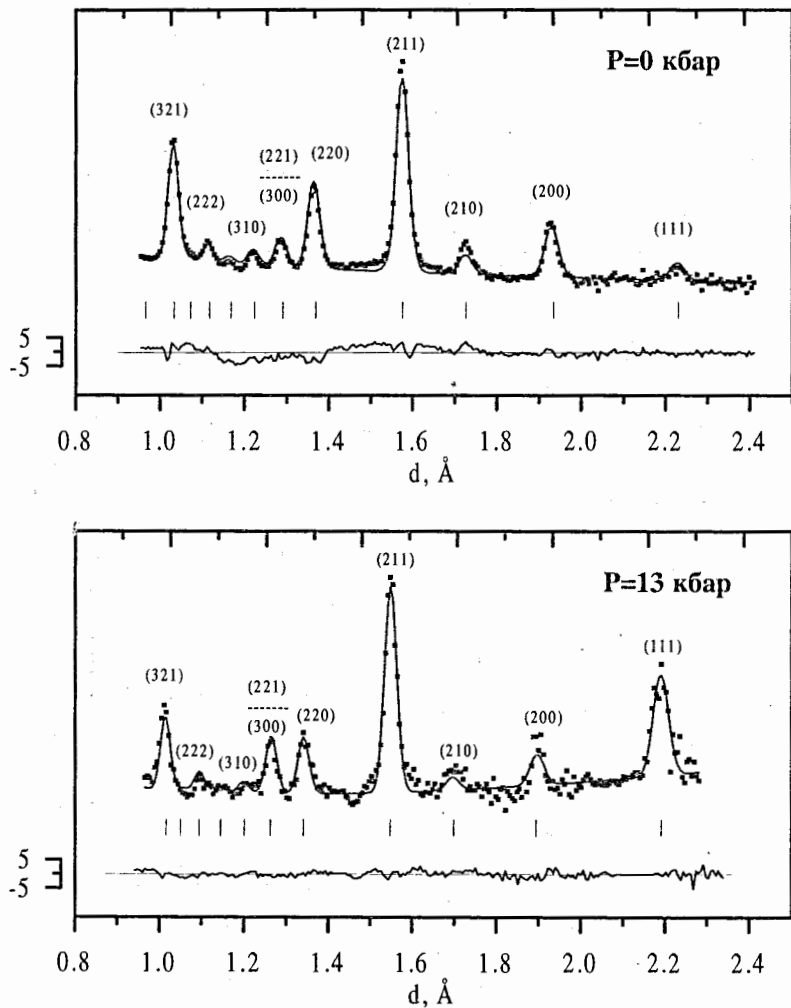


Рис.3. Участки дифракционных спектров ND_4Cl , измеренные при давлениях 0 и 13 кбар, отнормированные на эффективный поток нейтронов и обработанные по методу Ритвельда. Угол рассеяния $2\theta=90^\circ$. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая, отнормированная на стандартное отклонение

Полученные зависимости параметра решетки a от давления представлены на рис.4, а на рис.5 показаны уравнения состояния, интерполированные уравнением Берча вида

$$P=(3/2) \cdot B_0 \cdot (x^{-7/3} - x^{-5/3}) \cdot [1 + 3/4 \cdot (B_1 - 4) \cdot (x^{-2/3} - 1)],$$

где $x = V/V_0$ - относительное изменение объема, B_0 и B_1 - эмпирические параметры, имеющие смысл модуля всестороннего сжатия в состоянии равновесия ($B_0 = -V \cdot dP/dV|_{V=V_0}$) и его первой производной по давлению ($B_1 = dB_0/dP$). Вычисленные значения B_0 и B_1 представлены в табл.1 вместе с данными по NH_4Br и NH_4Cl , взятыми из [10]. Изотопический эффект в сжимаемости исследуемых соединений почти отсутствует и более сильно выражен для хлорида аммония. В то же время изотопическое замещение водорода на дейтерий вызывает заметное увеличение температуры (уменьшение давления) фазовых переходов в галогенидах аммония (см. табл.2).

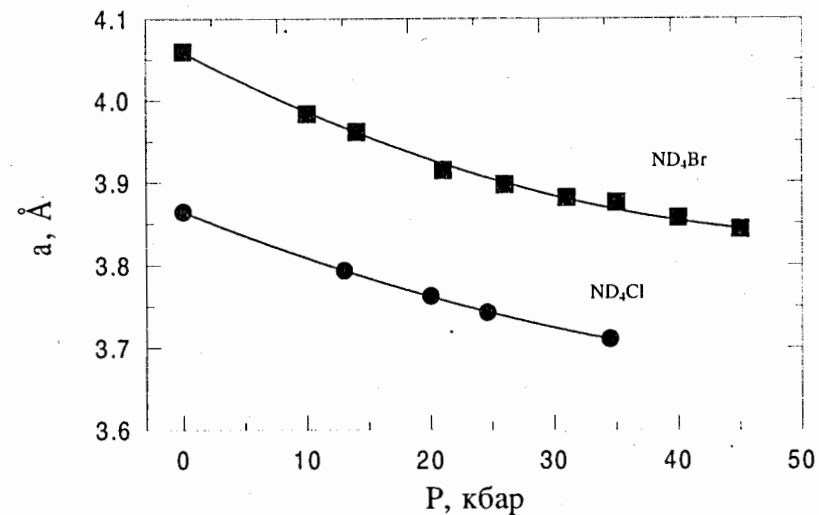


Рис.4. Зависимости параметра решетки ND_4Br и ND_4Cl от давления. Погрешности экспериментальных точек не превосходят размеров символов

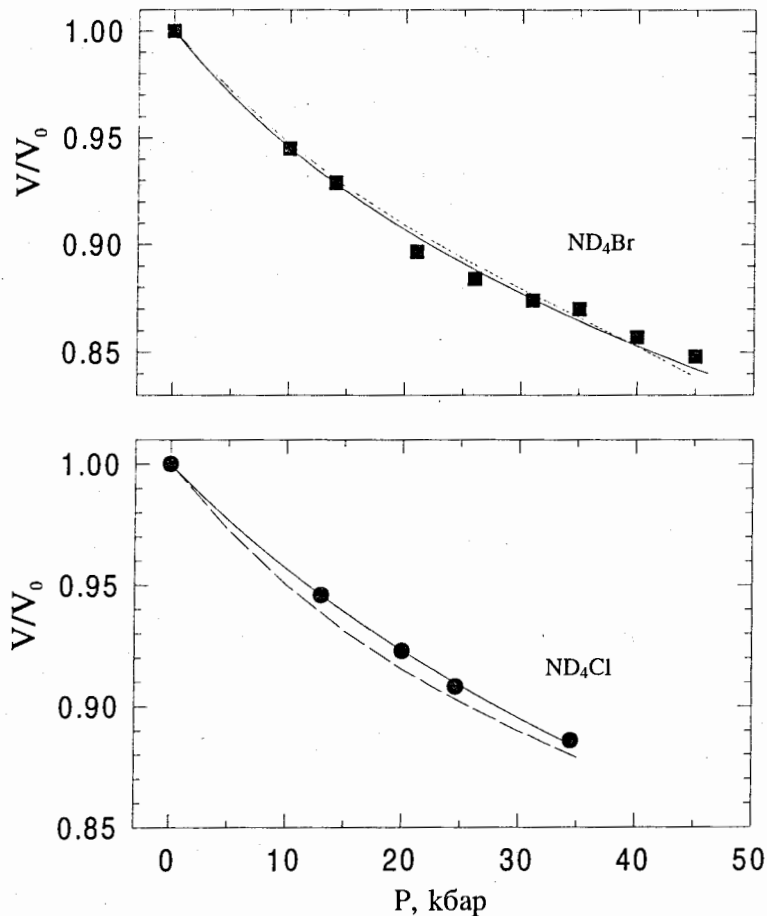


Рис.5. Уравнения состояния ND_4Br и ND_4Cl вместе с данными по NH_4Br и NH_4Cl (— — —) из работы [10]

Таблица 1. Характеристики сжимаемости ND_4Br и ND_4Cl вместе с данными по NH_4Br и NH_4Cl из работы [10]

	Бромид аммония		Хлорид аммония	
	V_0 , кбар	V_1	V_0 , кбар	V_1
Наш результат для ND_4Br и ND_4Cl	146 ± 8	7.0 ± 0.6	202 ± 8	5.3 ± 0.6
Метод смещения поршня для NH_4Br и NH_4Cl	164	4.8	167	6.7
Ультразвуковые исследования для NH_4Br и NH_4Cl	159	7.7	176	8.2

Таблица 2. Проявление изотопических эффектов в ориентационном фазовом переходе II-IV

	NH_4Cl	ND_4Cl	NH_4Br	ND_4Br
Температура перехода при атмосферном давлении [2]	243 К	249 К	-	-
Температура перехода при давлении $P=2$ кбар [11]	-	-	204 К	212 К
Давление перехода при $T=220$ К [11]	-	-	4 кбар	3 кбар
Давление перехода при комнатной T [2]	7 кбар	6 кбар	-	-

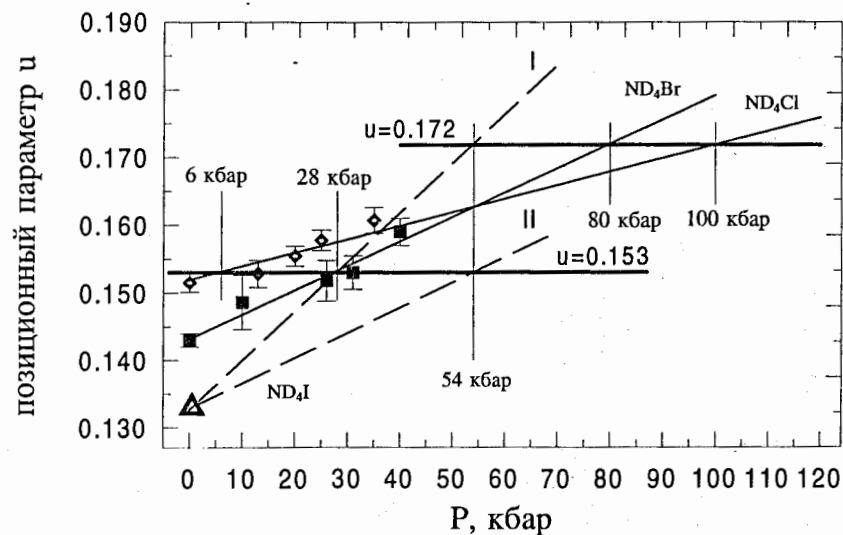


Рис.6. Зависимости позиционного параметра дейтерия для ND_4Br , ND_4Cl и предполагаемые зависимости для ND_4I (I и II). Показано, что фазовые переходы происходят при одинаковых значениях позиционного параметра

При увеличении давления рост позиционного параметра (рис.6) в основном происходит за счет сближения ионов галогена с молекулярным ионом аммония (рис.7). Длина связи N-D при сжатии почти не изменяется, однако можно отметить наличие тенденции к ее росту при высоких давлениях.

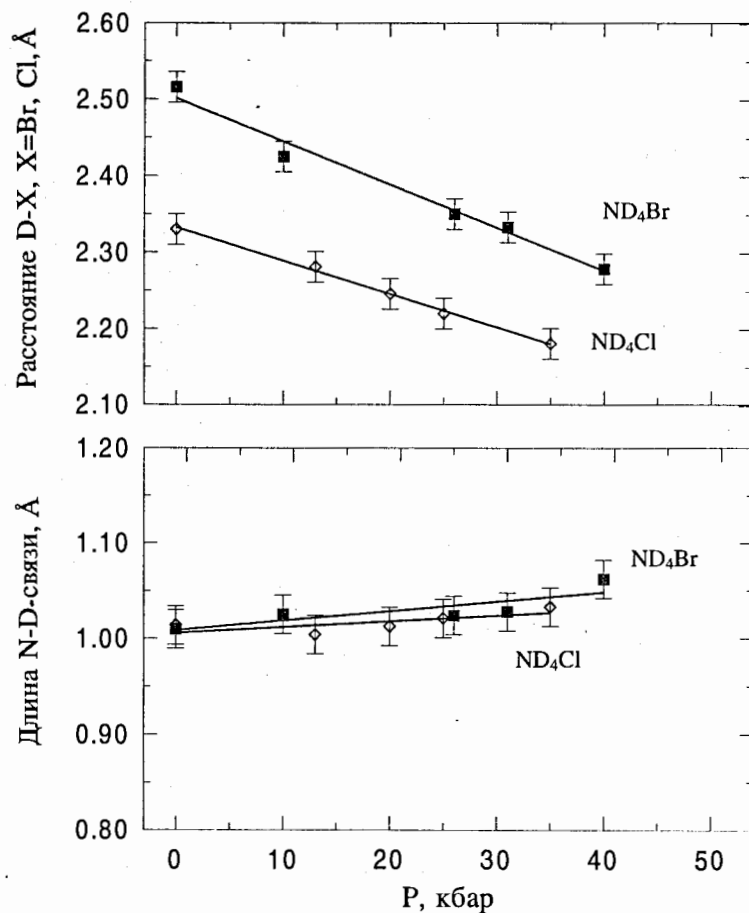


Рис.7. Зависимости длины N-D- связи и межатомного расстояния D-Br (D-Cl) от давления

Анализ поведения позиционного параметра показывает, что ориентационный фазовый переход II-IV происходит в обоих исследуемых соединениях при одинаковом критическом значении $u_{кр1} = 0.153 \pm 0.002$ (давление перехода II-IV для ND₄Br взято равным $P=28$ кбар, в соответствии с нашими данными). Линейная экстраполяция зависимостей u в область более высоких давлений указывает на то, что переход в новую, недавно открытую методами рамановской спектроскопии, фазу V в обеих системах также происходит при одинаковом значении позиционного параметра $u_{кр2} \sim 0.172$. Значения давлений перехода IV-V взяты из работы[4]. Данная величина является лишь оценочной, поскольку зависимость $u(p)$ в области высоких давлений, возможно, имеет нелинейный характер. Найденные критические

значения, по-видимому, одинаковы для всего класса галогенидов аммония, а возможно, и других систем данного структурного типа.

На основе найденных $u_{кр1}$ и $u_{кр2}$ можно сделать предположения о поведении структуры иодида аммония при сжатии, воспользовавшись значениями давлений переходов II-IV и IV-V из[4,5]. Предполагаемая зависимость позиционного параметра от давления для ND₄I (NH₄I) показана на рис.6 пунктирной прямой I. Однако вывод о фазовом переходе II-IV для NH₄I в работе[5] сделан лишь на основе слабых изменений в рамановском спектре, возможно, не связанных со структурными изменениями в системе. Расчет, выполненный с использованием данных по сжимаемости NH₄I из[10] дает значение длины N-D- связи при давлении 27 кбар (давление перехода II-IV для NH₄I при комнатной T) $l_{N-D} = 1.1$ Å, которое почти на 10% превышает значения длин этой связи при таком давлении для ND₄Br и ND₄Cl. В[12] указывается, что величина $P=27$ кбар является лишь грубой оценкой давления перехода II-IV для NH₄I при комнатной температуре, реально же это давление существенно больше. Поэтому более вероятен вариант II предполагаемого поведения ND₄I (рис.6), либо, возможно, эффект роста длины N-D- связи при сжатии действительно имеет место и определяется поляризуемостью анионов.

4. Заключение

В связи с тем, что ориентационные фазовые переходы в ND₄Br и ND₄Cl под давлением происходят при близких или одинаковых критических значениях структурных параметров, было бы интересно проверить, соблюдается ли эта закономерность для других представителей этого класса соединений, в частности, для ND₄I и для других фазовых переходов ($u_{кр2}$).

Можно предположить, что единые критические значения для фазовых переходов под давлением в структурах с параметром связаны с неустойчивостью кристаллической структуры при определенных значениях параметра, подобно критическим соотношениям ионных радиусов для фазовых переходов с изменением координационного числа в безпараметровых структурах.

Авторы выражают благодарность С.Л.Платонову и Н.Н.Паршину за помощь в подготовке экспериментов. Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, проекты № 97-02-16622 и № 97-02-17587.

Литература

1. М.А.Анисимов, В.М.Запрудский, Г.А.Мильнер, Е.И.Пономаренко, ЖЭТФ, 80, 787 (1981).
2. C.W.F.T.Pistorius, Prog. Solid State Chem., 11, 1 (1976), J. Chem. Phys., 50, 1436 (1969).
3. A.Schwake, K.R.Hirsh, and W.B.Holzapfel, J. Chem. Phys., 75, 2532 (1981).
4. A.M.Heyns, K.R.Hirsh and W.B.Holzapfel, Solid State Comm., 29, 351 (1979).
5. A.M.Heyns, K.R.Hirsh, and W.B.Holzapfel, J. Chem. Phys., 73, 105 (1980).
6. O.Schulte and W.B.Holzapfel, High Press. Res., 4, 321 (1990).
7. A.M.Balagurov, B.N.Savenko, A.V.Borman, V.P.Glazkov, I.N.Goncharenko, V.A.Somenkov and G.F.Syrykh, High Press. Res., 14, 55 (1995).
8. V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, S.L.Platonov, B.N.Savenko, V.P.Glazkov, I.V.Naumov, V.A.Somenkov and G.F.Syrykh, High Press. Res., 14, 181 (1995).
9. В.П.Глазков и И.Н.Гончаренко, Физика и техника высоких давлений, 1, 56 (1991).
10. S.N.Vaidya and G.C.Kennedy, J. Phys. Chem. Solids, 32, 951 (1971).
11. W.Press, J.Eckert and D.E.Cox, Phys. Rev. B 14, 1983 (1976).
12. P.Andersson and R.G.Ross, J. Phys. C: Solid State Phys., 20, 4737 (1987).

Рукопись поступила в издательский отдел
24 апреля 1997 года.

Нейтронографическое исследование структурных изменений
в галогенидах аммония ND_4Br и ND_4Cl при высоких давлениях

Методом времяпролетной нейтронной дифракции исследованы структурные изменения в дейтерированных галогенидах аммония ND_4Br при давлениях до 45 кбар и ND_4Cl до 35 кбар. Получены данные по уравнениям-состояния и зависимостям позиционного параметра дейтерия от давления. Сравнение с водородосодержащими аналогами показало, что изотопическое замещение водорода на дейтерий слабо повлияло на сжимаемость исследуемых систем, хотя эффект заметен для ND_4Cl . Установлено, что фазовый переход типа порядок — беспорядок из фазы со случайным распределением атомов дейтерия (кубическая структура типа CsCl , пр.гр. $Pm\bar{3}m$) в упорядоченную фазу (кубическая структура типа CsCl , пр.гр. $P4_3m$) в обоих соединениях происходит при едином критическом значении позиционного параметра $u = 0,153 \pm 0,002$, по-видимому, одинакового для всего класса галогенидов аммония, а возможно, и других систем данного структурного типа.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1997

Перевод авторов

Neutron Diffraction Study of Structural Changes
in Ammonium Halides ND_4Br and ND_4Cl under High Pressure

Structural changes in ammonium halides ND_4Br and ND_4Cl at pressures up to 45 kbar and up to 35 kbar, respectively, have been studied with the DN-12 diffractometer at the IBR-2 pulsed reactor. For both systems, the equation of state and the position parameter of deuterium atoms as functions of pressure were obtained. The obtained equations of state are nearly the same as the ones for the nondeuterated systems NH_4Br and NH_4Cl obtained by the piston displacement technique. It was found that the order — disorder phase transition from the phase in which the ammonium tetrahedra are randomly oriented (CsCl -type cubic structure, space group $Pm\bar{3}m$) into the phase in which the ammonium tetrahedra are oriented in parallel (CsCl -type cubic structure, space group $P4_3m$), occurs at equal critical value of the position parameter $u = 0.153 \pm 0.002$ in both systems. It appears to be valid for all of the ammonium halides, and, possibly, for other similar compounds.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1997