

УПРДА ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
Радна заједница заједничких послова  
НОВИ САД

Примљено: 2. јула 1993.			
Опг. јед.	Број	Архив	Фонд/мот
03	9/106		

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
ODSEK ZA FIZIKU

**STRUKTURNЕ PROMENE U  
FEROELEKTRIČNOM KRISTALU  
 $[NH_3CH_3]_5Bi_2Br_{11}$**

MENTOR  
PROF. DR. AGNEŠ KAPOR

KANDIDAT  
MARGARETA GABRIEL

NOVI SAD JUNA 1993.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. Agneš Kapor za sve vrstu  
pomoći i savjetima pri izradi ovog rada

## Sadrzaj :

<u>UVOD</u>	<u>1 str.</u>
<u>FAZNI PRELAZI</u>	<u>2 str.</u>
<u>FEROELEKTRICI I ANTIFEROELEKTRICI</u>	<u>11 str.</u>
<u>OŠNOVNE KARAKTERISTIKE <math>[NH_3CH_3]_5Bi_2Br_{11}</math></u>	<u>18 str.</u>
<u>DIFRAKTOMETAR ZA PRAŠKSATE UZORKE</u>	<u>24 str.</u>
<u>HTK TOPLOTNI REGULATOR</u>	<u>27 str.</u>
<u>REZULTATI DIFRAKTOMETRIJSKIH MERENJA</u>	<u>30 str.</u>
<u>ZAKLJUČAK</u>	<u>36 str.</u>
<u>LITERATURA</u>	<u>37 str.</u>

## *Uvod*

U ovom radu se proučava kristal  $[NH_3CH_3]_5Bi_2Br_{11}$  koji poseduje strukturni fazni prelaz tipa uredeno - neuredeno , zato su u teorijskom uvodu opisani fazni prelazi sa osvrtom na fazne prelaze kod feroelektrika i antiferoelektrika . Kristal je ispitivan difraktometrom za praškaste uzorke ; pošto su merenja vršena i na povišenoj temperaturi upotrebljen je i HTK toplotni regulator ; principi rada ovih uredaja izloženi su u radu . Na kraju su prikazani rezultati difraktometrijskih merenja , njihova analiza i zaključak .

## *Fazni prelazi*

### *Ehrenfest - ova klasifikacija faznih prelaza*

Za neki termodinamički sistem kazemo da ima fazni prelaz n - tog reda (  $n = 1, 2, 3, \dots$  ) za one vrednosti parametara sistema za koje odgovarajući termodinamički potencijal ima  $n-1$  neprekidnih izvoda , dok  $n - ti$  izvod ima skok , a  $n+1$  izvod divergira tj. teži beskonačnosti . Ovo je tzv. Ehrenfest - ova klasifikacija faznih prelaza . Na osnovu niza eksperimentalnih i teorijskih indikacija u savremenoj teoriji faznih prelaza , originalna Ehrenfest - ova klasifikacija dopunjuje se mogućnošću da su svi izvodi do  $n - tog$  reda neprekidni dok  $n - ti$  izvod divergira . Utvrđeno je da se u prirodi uglavnom javljaju fazni prelazi prvog i drugog reda . Fazni prelazi drugog reda su uključeni u tzv. kritične pojave , te se danas govori o faznim prelazima prvog reda i o kritičnim pojavama .

### *Ravnoteža faza*

Razmotrićemo fazne prelaze prvog reda kod jednokomponentnih substanci u slučaju kada se iste mogu posmatrati kao termomehanički sistemi , tj. kada je njihovo stanje opisano samo pomoću pritiska , zapremljene i temperature. Ravnotežno stanje sistema određeno je vrednostima dva parametra ( npr.  $P$  i  $T$  ) . U ravnotežnom stanju odgovarajući sistem je obično homogen , ali ima i slučajeva kada je sistem u ravnoteži a sastoji se iz dva dela , različite homogenosti među kojima postoji kontakt . Takva stanja substance koja mogu da koegzistiraju u termodinamičkoj ravnoteži nazivamo faze ( ova definicija ne može da se proširi na magnetne sisteme , gde do sada nije primenjena koegzistencija feromagnetne i paramagnete faze ; do sada nije data opšta definicija faze ) .

Posto dve faze jedne supstance možemo da razmatramo kao dva podsistema jednog termodinamičkog sistema , tada ako postoje dve faze odgovarajući pritisci moraju biti jednaki .

$$P_1 = P_2 \quad (1)$$

odgovarajuće temperature moraju biti iste

$$T_1 = T_2 \quad (2)$$

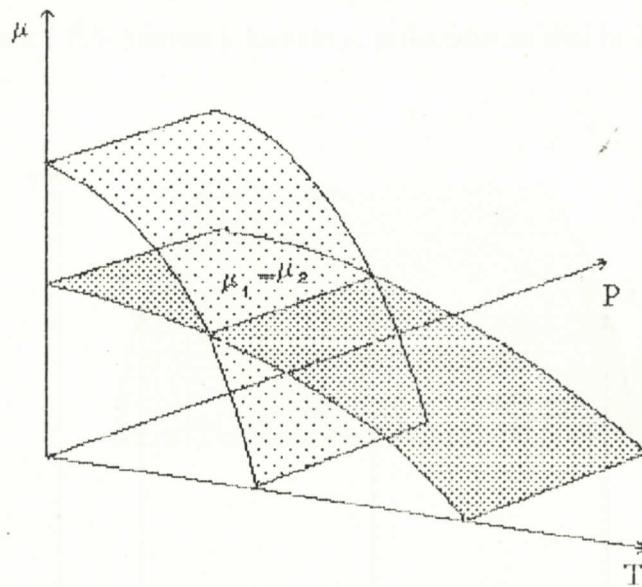
takođe i hemijski potencijali moraju biti isti

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (3)$$

Pošto su temperature i pritisak promenljive od kojih zavisi hemijski potencijal i ako pritisak i temperaturu pri kojima faze koegzistiraju označimo sa  $P$  i  $T$  tada se prethodna tri uslova mogu napisati u obliku

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad (4)$$

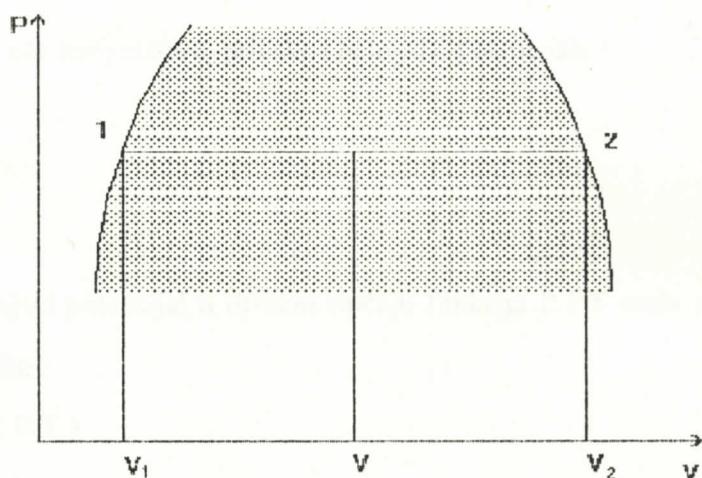
U prostoru  $(\mu, P, T)$  funkcionalna zavisnost  $\mu_1(P, T)$  određuje izvesnu površ iznad  $(P, T)$  ravnini. Analogno i funkcija  $\mu_2(P, T)$  određuje neku drugu površ. Ove dve površi se sekut kao što je to prikazano na slici br. 1.



Sl. 1. Linija tačaka faznih prelaza prvog reda  $\mu_1 = \mu_2$ . Koordinatni početak na slici ne odgovara nultim vrednostima  $T, P, \mu$ .

Projekcija linije preseka  $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$  na ravan  $(P, T)$  određuje krivu fazne ravnoteže.

"Sa obe strane krive fazne ravnoteže sistem je homogen dok za vrednosti pritiska i temperature kojima odgovarju tačke na ovoj krivoj , sistem je nehomogen - tada koegzistiraju dve faze sistema . Odnosno ako sistem učestvuje u nekom reverzibilnom termodinamičkom procesu , pri kome se pritisak i temperatura menjaju tako da odgovarajuća kriva u ravni ( P,T ) seče krivu fazne ravnoteže tada se u sistemu dešava fazni prelaz prvog reda . Tada sistem prelazi iz jednog homogenog stanja u drugo homogeno stanje prolazeći kroz stanje nehomogenosti ( raslojenosti na dva homogena dela ). Da su u pitanju stanja nehomogenosti a ne jedno stanje bez obzira što se radi o jednoj tački preseka dveju krivih u ravni ( P,T ), može se videti ako se ravnoteža faza prikaže u koordinatnoj ravni čija jedna osa predstavlja zapreminu ( na primer ( P,V ) ravan ), kao sto je prikazano na slici br.2.



S1.2. Kriva fazne ravnoteže u P,V ravni

U tom slučaju za datu količinu supstance , stanjima u kojima faze koegzistiraju odgovaraće određena oblast u ravni a ne samo jedna kriva. To sledi iz činjenice da specifične zapremine nisu iste, a količina supstance koja se nalazi u jednoj od faza se menja u toku procesa. Stepen homogenosti faza se ne menja u toku prelaza , što znači da specifične zapremine ostaju nepromenjene , ako sistem ima zapreminu V i ako je M ukupna masa sistema tada možemo

postaviti sledeću jednakost :

$$\frac{V}{\mu} = x \frac{V_1}{\mu} + (1-x) \frac{V_2}{\mu} \quad (6)$$

gde je  $x$  relativni deo supstance u fazi 1,  $V_1/\mu$  specifična zapremina faze 1,  $V_2/\mu$  specifična zapremina faze 2. Iz ove jednačine sledi da je odnos količine supstance u fazi 1 prema količini supstance u fazi 2 određena relacijom :

$$\frac{x}{1-x} = \frac{V_2 - V}{V - V_1} \quad (5)$$

Ova relacija poznata je pod nazivom pravilo poluge.

Jedna ista supstanca može da ima više faza. Tri faze jedne iste supstance mogu da koegzistiraju ako imaju iste temperature, pritiske i hemijske potencijale :

$$P_1 = P_2 = P_3 \quad (7)$$

$$T_1 = T_2 = T_3 \quad (8)$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \quad (9)$$

Odnosno postoje hemijski potencijal u opštem slučaju funkcija  $P$  i  $T$  onda prethodne uslove možemo napisati u obliku :

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad (10)$$

$$\mu_2(P, T) = \mu_3(P, T) \quad (11)$$

Rešenjem gornjeg sistema jednačina dobijamo tzv. trojne tačke (tačke koegzistencije sve tri faze).

Postojanje četiri faze je isključeno jer iz uslova koegzistencije četiri faze dobijaju se četiri jednačine sa dve nepoznate, te nije moguće naći jedinstveno rešenje ovih jednačina.

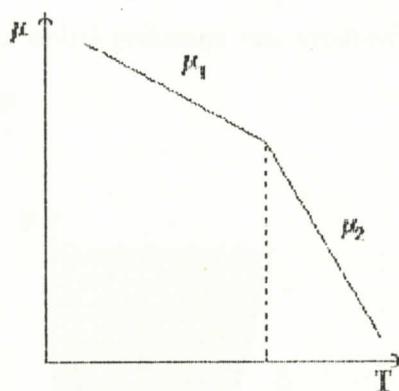
Pri faznim prelazima prvog reda sistem apsorbuje ili predaje izvesnu količinu topote koja se naziva latentna topota. Količina razmenjene topote data je sledećim izrazom :

$$Q = T(S_1 - S_2) \quad (12)$$

Ako se ovaj izraz podeli sa ukupnim brojem čestica u sistemu , tada se dobija izraz za količinu toplote po jednoj čestici :

$$q = T ( s_1 - s_2 ) \quad (13)$$

Da bi odredili kada sistem apsorbuje a kada oslobada ovu količinu toplote poslužićemo se jednim primerom . Neka faza 1 egzistira na nižoj temperaturi od faze 2 , pošto se fazni prelaz odigrava pri konstantnom pritisku , presek površina hemijskih potencijala sa ravni  $P = \text{const}$  dat je na slici br. 3.



Sl.3. Zavisnost hemijskog potencijala od temperature pri  $P = \text{const}$  kod faznog prelaza prvog reda

Na osnovu slike se može zaključiti:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right) > \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right) \quad (14)$$

Ako u izrazu zamenimo vezu entropije i parcijalnog izvoda hemijskog potencijala

$$s = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \quad (15)$$

dobijamo da je :

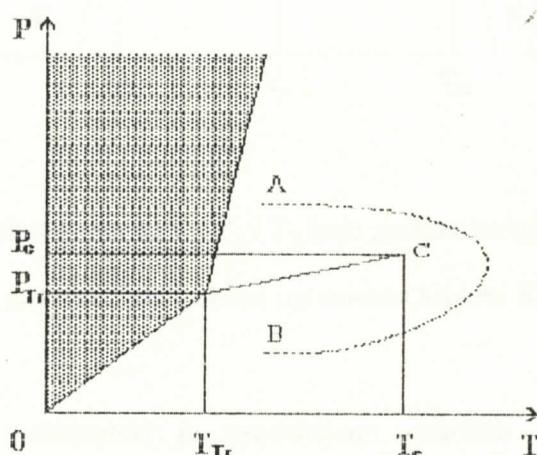
$$q = T \left( \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right) - \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right) \right) \quad (16)$$

Na osnovu uslova (14) dobija se da je  $q > 0$ . Iz ovog primera zaključujemo da će se pri faznom prelazu prve vrste energija apsorbovati ako sistem prelazi iz faze koja egzistira na nižoj temperaturi u fazu koja egzistira na višoj temperaturi.

### Kritična tačka

Linija tačaka faznih prelaza prvog reda, ako se ne grana u druge slične linije, završava se kritičnom tačkom, ili prelazi u liniju kritičnih tačaka.

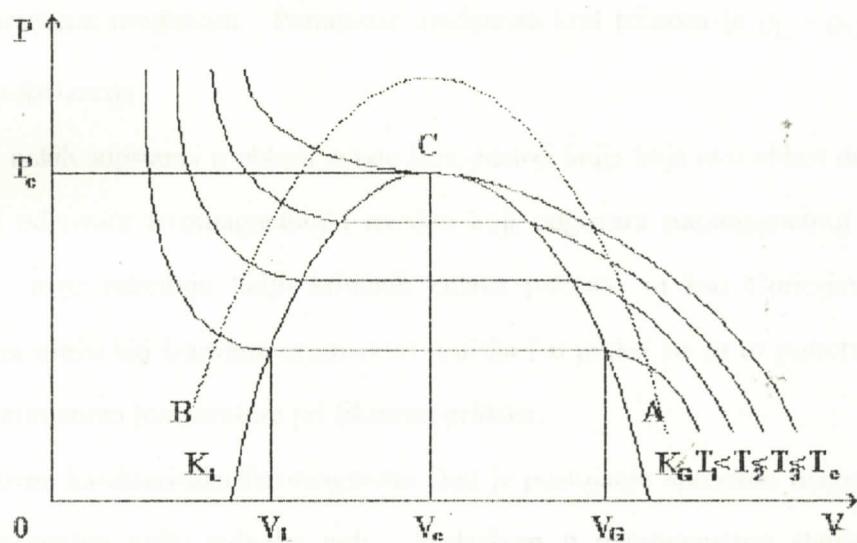
Fazni dijagrami za skoro sve jednokomponentne supstance u  $(P, T)$  ravni izgledaju kao na slici br. 4, gde šrafirana oblast prikazuje one vrednosti  $P$  i  $T$  za koje se supstanca nalazi u čvrstom - kristalnom stanju.



Sl.4. Standardni slučaj faznog dijagrama jednokomponentne supstanci

Oblast egzistencije čvrste faze ograničena je krivom sublimacije (koja se proteže od koordinatnog pocetka  $T=0$  i  $P=0$  do trojne tačke) i krivom topljenja. Kriva sublimacije predstavlja krive fazne ravnoteže između čvrstog i gasovitog agregatnog stanja. Kriva topljenja predstavlja krivu fazne ravnoteže čvrste i tečne faze. Kriva sublimacije i kriva topljenja sastaju se u trojnoj tačci sa krivom isparavanja, koja predstavlja krivu fazne ravnoteže između tečne i gasovite faze. Kriva isparavanja počinje u tački egzistencije sva tri agregatna stanja, a završava se kritičnom tačkom.

Iznad temperature  $T_c$  i pritiska  $P_c$  koji određuju kritičnu tačku C (slika br.4.) a koje respektivno nazivamo kritična temperatura i kritični pritisak , ne postoji različite faze odgovarajuće supstance . U kritičnoj tački faze postaju identične .



Sl.5.Shematski prikaz izotermi  $T_1$   $T_2$  i  $T_3$  koje prolaze kroz oblast koegzistencije tečne i gasovite faze ( oblast ograničena krivom  $K_L$  C  $K_G$  )

Na slici br.5. shematski je predstvljeno nekoliko izotermi koje odgovaraju temperaturama manjim od kritične i koje prolaze kroz oblast koegzistencije tečne i gasovite faze. Uočava se da razlika između specifičnih zapremina tečne i gasovite faze smanjuje se povećanjem temperature . Kad se temperatura izjednači sa kritičnom , specifične zapremine tečnosti i gase postaju iste, te se razlika među njima gubi.

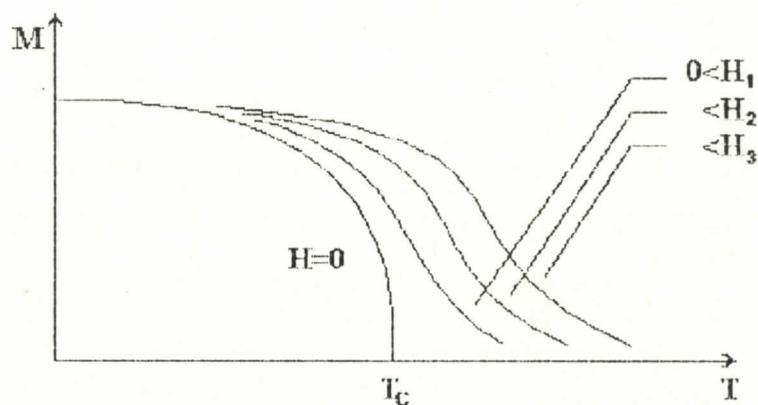
Pošto u kritičnoj tački nestaju razlike među fazama to znači da ako parametre stanja sistema menjamo tako da zaobidjemo kritičnu tačku ( odgovarajući procesi predstavljeni su isprekidanim linijama AB na slikama br.4. i br.5. ), tada će doći do kontinuirane promene faza pri čemu ni u jednom momentu ne bi došlo do raspadanja sistema na dve faze , niti bi se bilo koji parametar stanja skokovito promenio.

\* Postavlja se pitanje da li se kriva topljenja može završiti kritičnom tačkom . Na ovo pitanje nema još pouzdanog odgovora , ni pri najvećim pritiscima realizovanim u laboratorijskim uslovima nije uočeno da se kriva topljenja završava kritičnom tačkom .

Do sada izložena teorija je data jer postoji analogija između čvrstog stanja i tečnosti jer poseduju parametar uređenosti . Parametar uređenosti kod tečnosti je  $\rho_L - \rho_G$  a kod čvrstog stanja je to polarizacija .

Kod nekih supstanci u oblasti čvrste faze postoji linija koja ovu oblast deli na dva dela , na deo koji odgovara feromagnetičnoj i na deo koji odgovara paramagnetičnoj fazi. Vrednost temperature koje određuju liniju kritičnih tačaka poznate su kao Curie-jeve temperature. Promena faze može biti izazvana promenom pritiska ( u praksi su za to potrebni veoma veliki pritisci ) ili promenom temperature pri fiksnom pritisku.

Osnovna karakteristika feromagnitene faze je postojanje spontane magnetizacije kad je spoljašnje magnetsko polje jednako nuli . Prelaskom u paramagnetsko stanje magnetizacija nestaje i obrnuto prelaskom iz paramagnetskog u feromagnetsku fazu spontana polarizacija se pojavljuje.



Sl.6. Shematski prikaz magnetizacije jednostrukog feromagneta za različite vrednosti magnetskog polja ( $H_i < H_{i+1}$ ). Sve krive za  $H \neq 0$  asymptotski se približavaju krivoj za

$$H=0 \text{ kad } T \rightarrow 0$$

Na slici 5 shematski je prikazana magnetizacija idealnog slučaja jednodomenskog feromagnetika za nekoliko različitih vrednosti jačine polja , uključujući i spontanu magnetizaciju ( $H=0$ ). Ono što razlikuje feromagnetnu fazu od paramagnetcne faze jeste spontana magnetizacija  $M(T)$  koja teži nuli kada se povećava temperatura odnosno kad  $T \gg T_C$ .

## *Feroelektrični i antiferoelektrični*

### *Uvod*

Feroelektrični i antiferoelektrični fazni prelaz predstavlja posebnu grupu strukturih faznih prelaza , kod kojih je prelaz iz faze više simetrije u fazu niže simetrije povezan sa pojavom spontane polarizacije , odnosno polarizacijom podrešetke .

Deformativni strukturni prelazi mogu biti podeljeni u dve grupe:

- ferodeformativni fazni prelazi , kod kojih se broj formula po elementarnoj čeliji  $Z$  ne menja pri prelazu (  $Z' = Z$  );
- antideformativni prelazi , gde je broj formula u novoj elementarnoj čeliji celobrojni umnožak broja formula u staroj ( visokotemperaturskoj ) elementarnoj čeliji (  $Z' = nZ$  )

Navedena podela ništa nam ne govori o električnim osobinama nisko simetrične faze . S obzirom na to možemo razlikovati feroelektrike sa ferodeformativnim i antiferodeformativnim faznim prelazima , kod kojih u slučaju jednodomennih kristala niskosimetrična faza poseduje makroskopsku spontanu polarizaciju ; kao i antiferoelektrike sa ferodeformativnim i antiferodeformativnim faznim prelazima , kod kojih se dve ili više polarizovanih podrešetki pojavljuju u niskotemperaturskoj fazi a ipak se ne pojavljuje makroskopska polarizacija .

Navedena podela strukturnih prelaza u zavisnosti od električnih osobina nije potpuna . Postoje sistemi koji nemaju električni moment u niskosimetričnoj fazi , kao i sistemi koji poseduju električni kvadropolni , električni oktopolni i više momente . Ovde će biti razmatrani samo feroelektrični i antiferoelektrični fazni prelazi povezani sa električnim dipolnim momentom.

Ako se spontana polarizacija  $P_0$  pojavljuje duž jedne nepolarnе ose u visokosimetričnoj fazi , tada postoje dve moguće orientacije  $P_0$  koje se razlikuju za  $180^\circ$  . U tom slučaju reč je o jednoosnim feroelektričnim kristalima.

Međutim ako se spontana polarizacija  $P_0$  pojavljuje duž više nepolarnih osa u visokosimetričnoj fazi tada postoje  $2n$  moguća pravaca  $P_0$  ispod Curie-jeve temperature  $T_C$  gde je  $n$  broj ekvivalentnih nepolarnih osa iznad  $T_C$  . U ovom slučaju reč je o višeosnom feroelektriku.

Uslučaju da se spontana polarizacija pojavi duž više polarnih prava visokotemperaturne faze situacija se u potpunosti menja. Ako imamo n ekvivalentnih pravaca iznad  $T_C$ , postojeće n mogućih orijentacija  $P_o$  ispod  $T_C$ . Zbog polarnosti tih pravaca orijentacija ne može se okrenuti za  $180^\circ$ . U ovom slučaju reč je o reorientacionim i ireverzibilnim feroclektricima.

Struktura antiferoclektrika može se predstaviti kao superpozicija dve polarizovane podrešetke. Polazracije ovih podrešetki  $P_{a,i}$  i  $P_{b,i}$  su jednake u parovima (a, b) ali različitog znaka zbog čega kristal nema makroskopsku polarizaciju.

$$\sum_{i=1}^n (P_{a,i} + P_{b,i}) = 0 \quad (17)$$

i

$$P_{a,i} = -P_{b,i}, \quad T < T_c \quad (18)$$

U visokosimetričnoj fazi ove podrešetke su kristalografski ekvivalentne i nepolarizovane

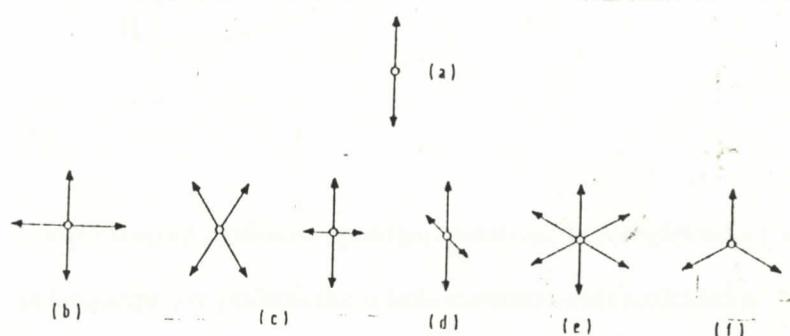
$$P_{a,i} = P_{b,i} = 0, \quad T > T_c \quad (19)$$

Ako je bilo koji parametar polarizovane podrešetke umnožak parametara visokosimetrične elementarne čelije, u niskotemperaturnoj antiferoclektričnoj fazi pojavljuje se nadrešetka. U ovom slučaju čelija nadrešeteke koja je aproksimativno umnožak visokotemperaturne elementarne čelije je prava elementarna čelija antiferoclektrične faze.

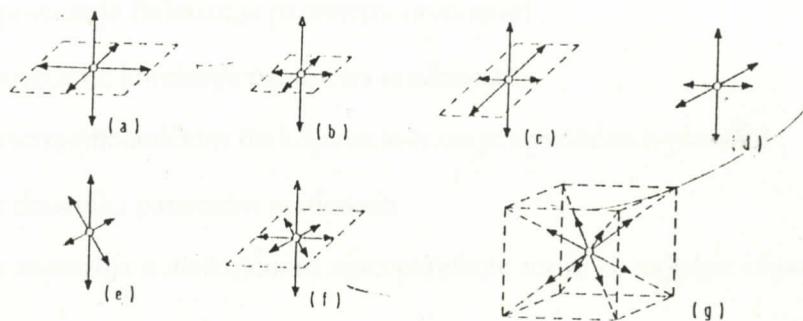
Pojava nadrešetke nije neophodan uslov za antiferoclektrični fazni prelaz. Ako visokosimetrična elementarna čelija sadrži paran broj polarizabilnih jona, antiparalelna polarizacija može se dobiti u jednoj elementarnoj čeliji. Nova elementarna čelija može biti malo deformisana visokotemperaturna elementarna čelija bez povećanja veličine elementarne čelije. Pošto za sada ne postoje poznati primjeri ferodistorzivnih antiferoclektrika ubuduće ćemo se baviti antiferodistorzivnim antiferoclektricima. Radi jednostavnosti zvaćemo ih antiferoclektricima.

Najjednostavniji antiferoelektrični su sastavljeni od dve kolinearne podrešetke sa polarizacijama jednakog intenziteta i suprotnog smjera. Nisu pozancje pojave kolinearne antipolarizacije sa  $2n$  podrešetki, gde je  $n > 1$ , i kod kojih različiti parovi podrešetki nisu ekvivalentni.

U opštem slučaju kada je  $n > 1$  antipolarizacioni vektori ne moraju biti paralelni. U tom slučaju oni mogu formirati dvo- (slika br.7. b-f) i trodimenzionalne rešetke (slika br.8.).

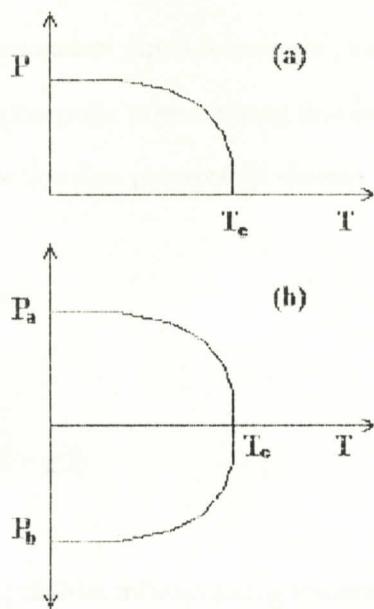


Sl.7. Shematski prikaz polarizacija podrešetki za kolinearne (a) i dvodimenzionalne (b-f) antiferoelektrike



Sl.8. Shematski prikaz polarizacija podrešetki trodimenzionalnih antiferoelektrika

Pojava spontane polarizacije ili polarizacije podrešetke (slika br.9.) i adekvatne promene strukture kristala pri  $T_C$  pravilni feroelektrični i antiferoelektrični prelazi praćeni su sledećim pojavama:



Sl.9. Temperaturska zavisnost spontane polarizacije feroelektrika ( a ) i polarizacija dve podrešiće u kolinearnom antiferoelektriku

- (a) anomalno povećanje dielektrične susceptibilnosti  $\chi(q_0)$ , koje je mera odgovora parametra uredenosti na uticaj spoljašnjeg polja talasnog vektora  $q_0$ . Kao što smo ranije napomenuli  $q_0=0$  za pravilne feroelektrike i  $q_0 \neq 0$  za antiferoelektrike ;
- (b) anomalno povećanje fluktuacije parametra uredenosti ;
- (c) anomalno povećanje korelacije parametra uredenosti ;
- (d) anomalije u termodinamičkim funkcijama kao što je specifična toplota itd ;
- (e) usporavanje dinamike parametra uredenosti .

Poreklo anomalija u dielktričnom susceptibilitetu može se najlakše objasniti na sledećem primeru :

Kada ne bi bilo interakcija među različitim elementarnim dipolima u feroelektričnom sistemu , odgovor sistema na spoljašnje električno polje  $E$  bi bio dat sa :

$$P = \chi_0 E \quad (20)$$

gde je  $P$  električna polarizacija a  $\chi_0$  je susceptibilitet jednog domena.

U realnom sistemu elementarni dipoli interaguju, i u aproksimaciji molekularnog polja možemo pretpostaviti da je ukupno polje posmatranog dipola jednak zbiru spoljašnjeg polja  $E$  i lokalnog polja  $\lambda P$  koje je proporcionalno polarizaciji sistema. Odgovor sistema na spoljasnje polje dat je sa :

$$P = \chi (E + \lambda P) \quad (21)$$

ili

$$P = \frac{\chi_0}{1 - \lambda \chi_0} E = \chi E \quad (22)$$

gde je  $\chi$  ukupan susceptibilitet interagujućeg sistema a  $\lambda$  faktor lokalnog polja. Kao na primer kod dipola koji se mogu rotirati temperaturna zavisnost  $\chi_0$  data je sa :

$$\chi_0 = \frac{C}{T} \quad (23)$$

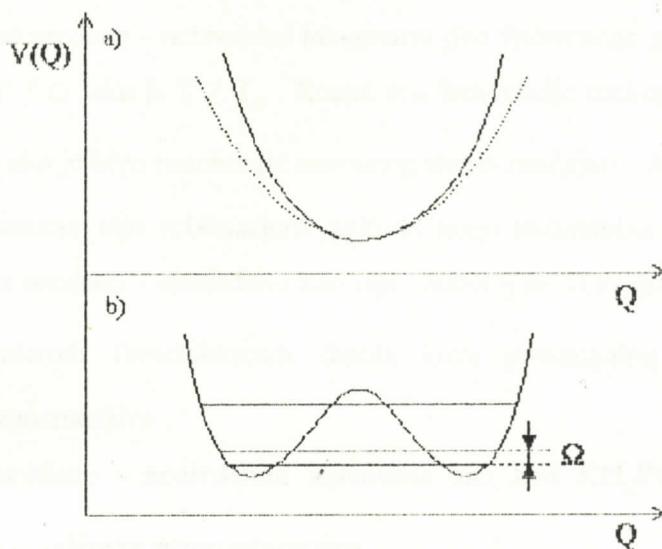
temperaturna zavisnost  $\chi$  pokorava se Curie - Weiss -ovom zakonu :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (24)$$

gde je  $T_C = \lambda C$ .

### *Pomerajni i uređeno - neurđeni sistemi*

Fazni prelazi ferroelektricnih ili antiferroelektricnih sistema obično su povezani sa preraspodelom nekoliko atoma u elementarnoj ćeliji dok položaji ostalih atoma ostaju nepromenjeni. Primeri su premeštaj Ti jona u odnosu na  $O_6$  oktaedar u  $BaTiO_3$ , rotacija  $O_6$  oktaedra u  $SrTiO_3$ , preraspodela protona u dvostrukoj potencijalnoj jami u  $O - H - O$  vodoničnoj vezi u vodonično vezanim ferroelektricima itd. U izlaganju dinamike ovih sistema jedino je bitno voditi računa o kretanju pojedinih dipolarnih koordinata, a ostatak kristalne rešetke posmatrati kao topotomi kontinuum.



Sl.10.a.) Potencijalna jama sa jednim minimumom kod pomerajnih feroclektričnih faznih prelaza. Isprkidan linija prikazuje harmonični deo potencijala.

Sl.10.b.) Energetski nivoi kod potencijalne jame sa dva minimuma kod uredeno - neuređeno feroclektričnih faznih prelaza .

Zavisnost potencijala  $V(Q)$  prikazana je na slici br.10 a) kod pomerajnih ferolelektričnih faznih prelaza ; i na slici br.10 b) kod uredeno - neuređeno feroclektričnih faznih prelaza .

Kod pomerajnih feroclektrika ili antiferoclektrika  $V(Q)$  ima samo jedan minimum za  $Q = 0$  . Ako je interakcija dovoljno jaka ona može destabilisati položaj  $Q = 0$  .

Kod sistema uredeno - neuređeno anharmonija je vrlo jaka , položaj  $Q = 0$  je nestabilan. U jednostavnijem slučaju  $V(Q)$  ima dva minimuma jednakih dubina na  $Q = \pm Q_0$  (slika br.10 b ) . Ovakva situacija se često nalazi kod vodonično vezanog sistema gde se proton može kretati između dva ekvivalentna položaja u potencijalu vodonične veze .

Kod pomerajnih sistema realni i imaginarni deo frekvencije mekog moda u opštem slučaju će biti različita od nule

$$\omega' \neq 0 ; \quad \omega'' \neq 0 \quad (25)$$

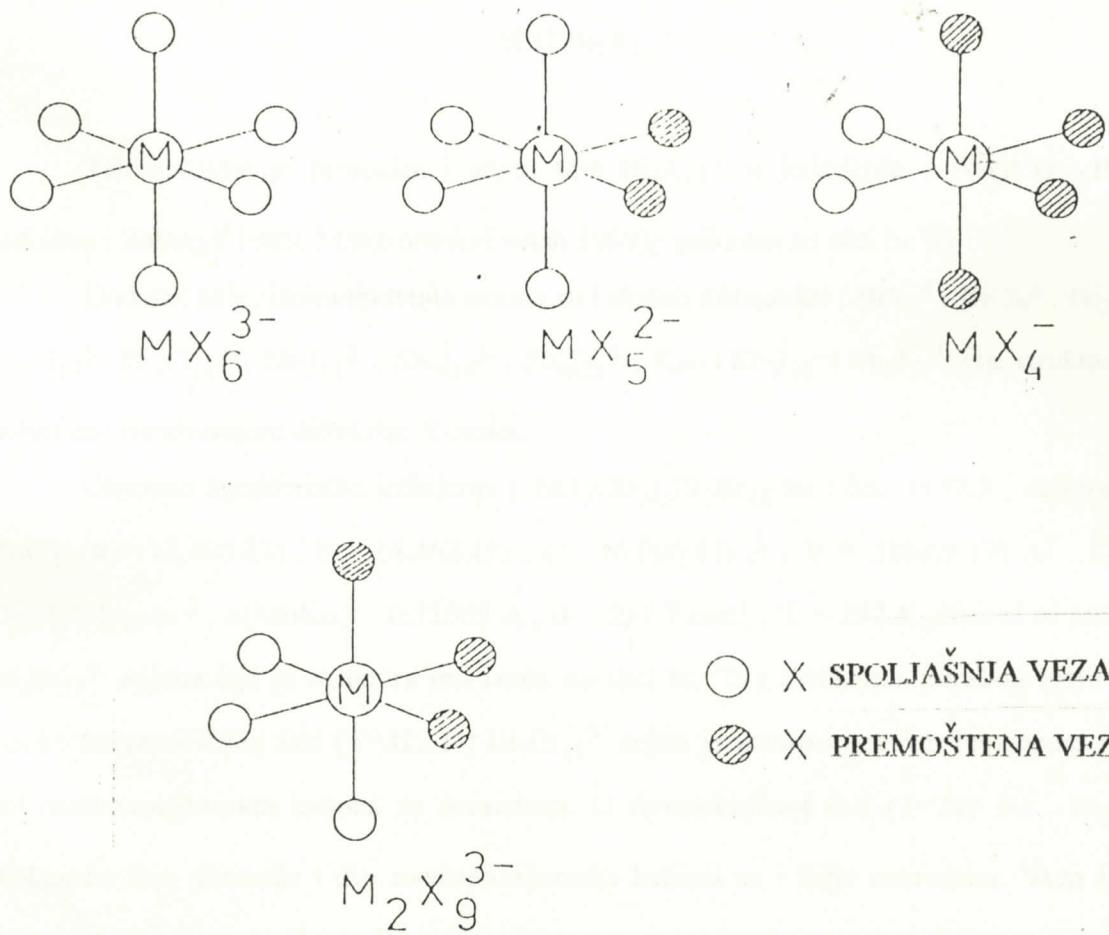
ako je  $T \neq T_0$  . Meki mod će zbog toga biti rezonantne prirode , mada bi mogao biti jako prigušen .

\* U sistemima uredeno - neuredeno imaginarni deo frekvencije mekog moda će uvek biti različit od nule ,  $\omega' \neq 0$  ako je  $T \neq T_0$  . Realni deo frekvencije mekog moda će biti različit od nule ,  $\omega' \neq 0$  samo ako je brzo tuneliranje osnovnog stanja značajno . Ako to nije slučaj ,  $\omega' = 0$  ako je odgovor sistema više relaksacione , prirode nego rezonantne . Ovo je primećeno u feroelektricima tipa uredeno - neuredeno kao npr.  $\text{NaNO}_2$  ili TGS gde je kvantno mehaničko tuneliranje elementarnih feroelektričnih dipola kroz potencijalnu barijeru između dve potencijalne jame zancmarljivo .

U nekim uredeno - neuredenim sistemima kao kod  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  , gde je tuneliranje značajno primećen je odgovor rezonantnog tipa .

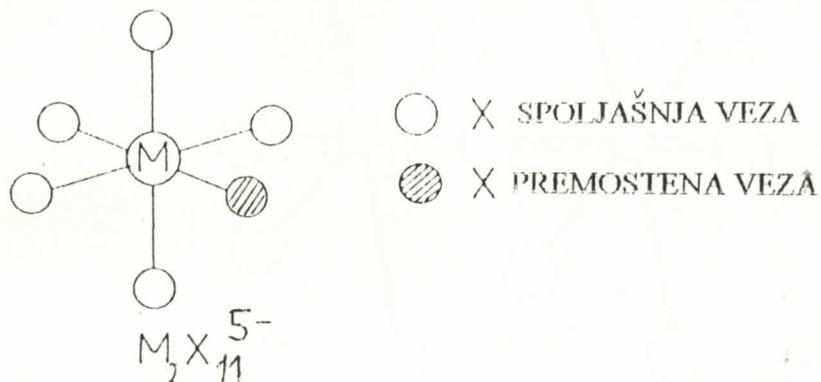
## Osnovne karakteristike $(NH_3CH_3)_5Bi_2Br_{11}$

Alkilamonijum halogenoantimonitati i bismutati pokazuju brojne zanimljive osobine koje potiču od sposobnosti za rotaciono kretanje katjona. Većina tih jedinjenja ima fazne prelaze, a neka imaju izražen polarni karakter. Opšta formula kompleksa je  $A_xM_yX_z$  gde je A alkilnijumov katjon ( $NH_3CH_3^+$ ) ; M=Sb , Bi ; X=Cl , Br , I a x , y , z su stehiometrijski koeficijenti. Struktura  $A_xM_yX_z$  kompleksa zavisi od različitih faktora kao sto su naprimjer : vrsta halogena ( njegov radius i elektronegativnost ) , veličina i simetrija katjona kao i njegov afinitet ka stvaranju N-H $\cdots$ X vodoničnih veza.



Sl. 4 Četiri glavna tipa antimonitata i bismutata

\*Na slici br. 11 su prikazana četiri glavna tipa antimonitata i bismutata.

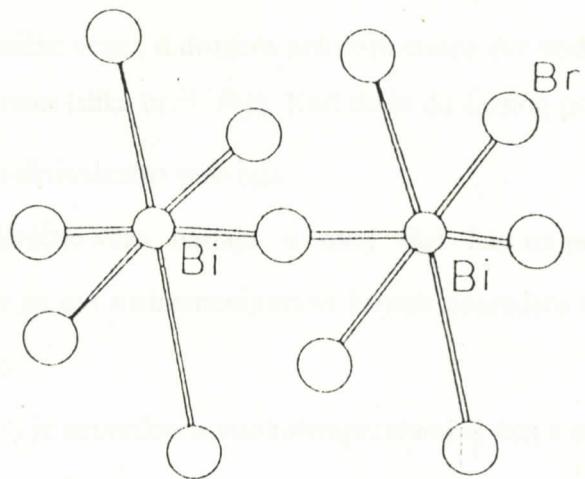


SL. 12  $Bi_2X_{11}^{5-}$

Tek nedavno je pronađen i anjon tipa  $Bi_2X_{11}^{5-}$  u jedinjenju  $(NH_3CH_3)_5Bi_2Br_{11}$  (Jakubas i Sobczyk 1989; Matuszewski i ostali 1989), prikazan na slici br. 12.

Dodatak nabrojanim tipovima anjona su i sledeći kompleksi :  $BiX_7^{4-}$ ,  $BiCl_9^{6-}$ ,  $Bi_2X_{10}^{4-}$ ,  $Bi_3Cl_{14}^{5-}$ ,  $Bi_3Cl_{16}^{7-}$ ,  $Sb_3I_{11}^{2-}$ ,  $Sb_5I_{18}^{3-}$ ,  $Sb_6I_{22}^{4-}$ . Kao i  $Sb_3I_{10}^-$  i  $Sb_6I_{22}^{4-}$  čije strukture nisu potvrđene istraživanjem difrakcije X-zraka.

Osnovne karakteristike jedinjenja  $(NH_3CH_3)_5Bi_2Br_{11}$  su : Mr=1457.3 , ortorombik , Pca<sub>2</sub>1 , a = 13.405 (3) , b = 14.462 (3) , c = 16.006 (3) Å , V = 3102.9 (7) Å<sup>3</sup> , Z = 4 , D<sub>x</sub>=3.119 gcm<sup>-3</sup> , λ(MoKα) = 0.71069 Å , μ = 257.7 cm<sup>-1</sup> , T = 297 K . Kristal se sastoji od  $Bi_2Br_{11}^{5-}$  anjona čija je struktura prikazana na slici br. 13 i metilamonijumskog katjona . U visoko temperaturskoj fazi (T=312 K)  $Bi_2Br_{11}^{5-}$  anjon je centrosimetričan bioktaedar i tri od pet metilamonijumskih katjona su neuređena. U feroelektričnoj fazi (T=297 K) ,  $Bi_2Br_{11}^{5-}$  bioktaedar ima distorzije i dva metilamonijumska katjona su i dalje neuređena. Veza između atoma se pojačava N-H···Br vodoničnim vezama između anjona i katjona. Uređivanje metilamonijumskih katjona u feroelektričnoj fazi vodi stvaranju novih vodoničnih veza koje su odgovorne za izrazena dielektrična svojstva ovog jedinjenja.



Sl. 13 Struktura  $\text{Bi}_2\text{Br}_{11}^{5-}$  anjona

U odnosu na Bi-Br vezu cija duzina iznosi od 2.694 (7) do 2.938 (8) Å premostena Bi-Br veza je duža 3.060 (8) i 3.085 (8) Å. Većina uglova između veza ima vrednost blisku  $90^\circ$  i  $180^\circ$  kao što se očekuje u pravilnom oktaedru, svi atomi anjona se nalaze u dve paralelne ravni.

U visoko temperaturskoj fazi dva metilamonijumova katjona su uređena a ostala tri su neuređena. Ovaj tip neuređenosti se sastoji od dva ekvivalentna položaja za svaki metilamonijumov katjon između kojih on osciluje.

U feroelektričnoj fazi na sobnoj temperaturi jedan metilamonijumov katjon postaje uređen. Dva metilamonijumova katjona i dalje ostaju neuređena.

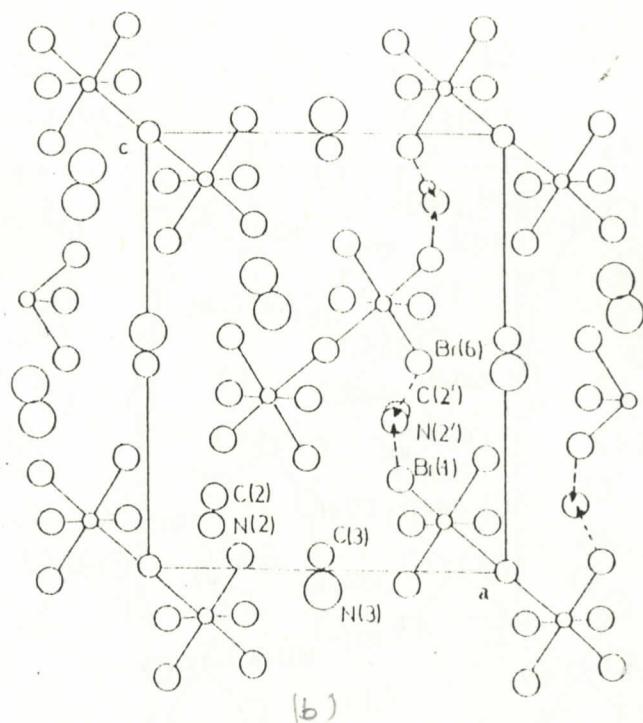
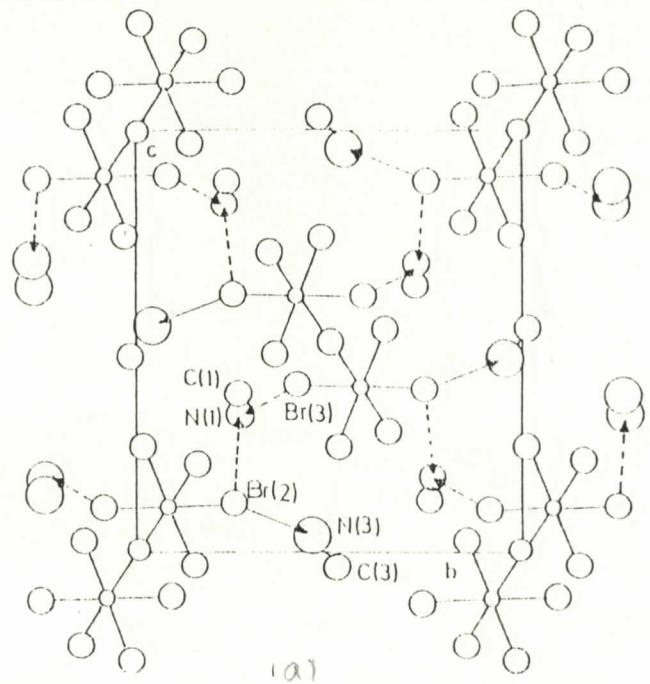
Pakovanje dve faze je prikazano na sledeći način  $\text{Bi}_2\text{Br}_{11}^{5-}$  bioktaedri su aproksimativno postavljeni u uglove i u centar svake strane celije. Metilamonijumovi katjoni se nalaze između dva  $\text{Bi}_2\text{Br}_{11}^{5-}$  bioktaedra. U visokotemperaturskoj fazi uređeni metilamonijum katjon (1) i njegov N-atom stavra dve vodonične veze sa Br atomom iz dva susedna  $\text{Bi}_2\text{Br}_{11}^{5-}$  anjona (vidi sliku br. 14 (a)). U feroelektričnoj fazi interakcija je skoro ista sa dva metilamonijumova katjona (11) i (21) (slika br. 15 (a)), ova dva katjona nisu povezana sa mehanizmom faznog prelaza.

Situacija nije tako jasna u slučaju metilamonijumovog katjona (i2), koji je neuređen u obe faze. U visokotemperaturskoj fazi u položaju u kojem se duže nalazi (od dva ekvivalentna položaja) ne stvara vodonične veze, u drugom položaju stvara dve vodonične veze sa najblizim susednim  $\text{Bi}_2\text{Br}_{11}^{5-}$  anjonom (slika br. 14 (b)). Kad dođe do faznog prelaza vodonične veze su drugaćije u četiri moguća ekvivalentna položaja.

Neke nove vodonične veze nastaju u ovoj fazi kao na primer  $\text{Br}(1) \cdots \text{N}(22')$  (slika br. 15 (b)). Pošto su ovi metilamonijumovi katjoni neuređeni u obe faze ne mogu biti odgovorni za fazni prelaz.

Metilamonijum (3) je neuređen u visokotemperaturskoj fazi i on stvara vodonične veze  $\text{Br}(2) \cdots \text{N}(3)$ . U feroelektričnoj fazi taj katjon postaje uređen i formira novu vodoničnu vezu  $\text{Br}(25) \cdots \text{N}(3)$  (slika br. 15). Veza je usmerena duž c-ose i odgovorna je za jak polarni karakter feroelektrične faze.

Napred je navedena činjenica da  $\text{Bi}_2\text{Br}_{11}^{5-}$  bioktaedar ima distorziju u feroelektričnoj fazi. Ovo se može objasniti činjenicom da Br koji ima dve premoštene veze učestvuje u stvaranju vodonične veze samo u feroelektričnoj fazi. Do istog zaključka se može doći i razmatrajući Br (i4), Br (i5) i Br (i6), ovi atomi imaju vrlo različite susede u feroelektričnoj fazi i u visokotemperaturskoj fazi; nasuprot Br (i2) i Br (i3) koji aproksimativno učestvuju u istim vodoničnim vezama u obe faze i distorzija je manja.



SL. 14.

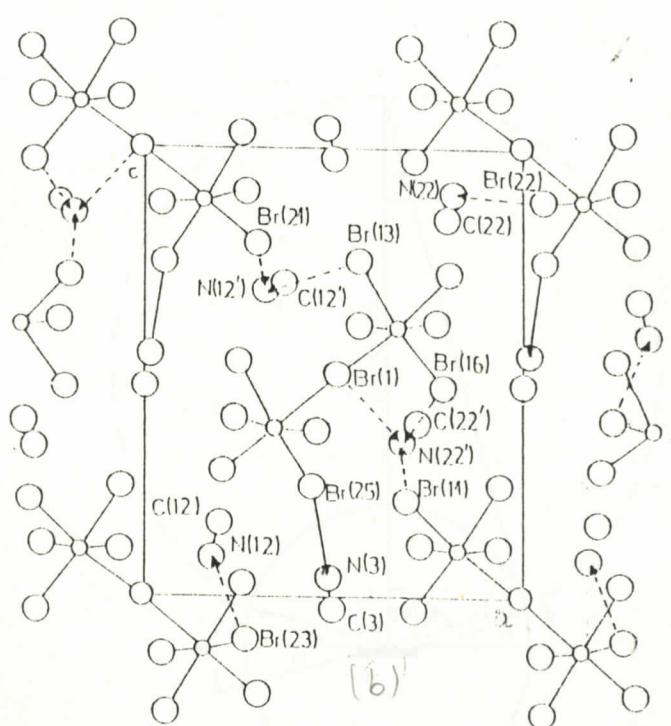
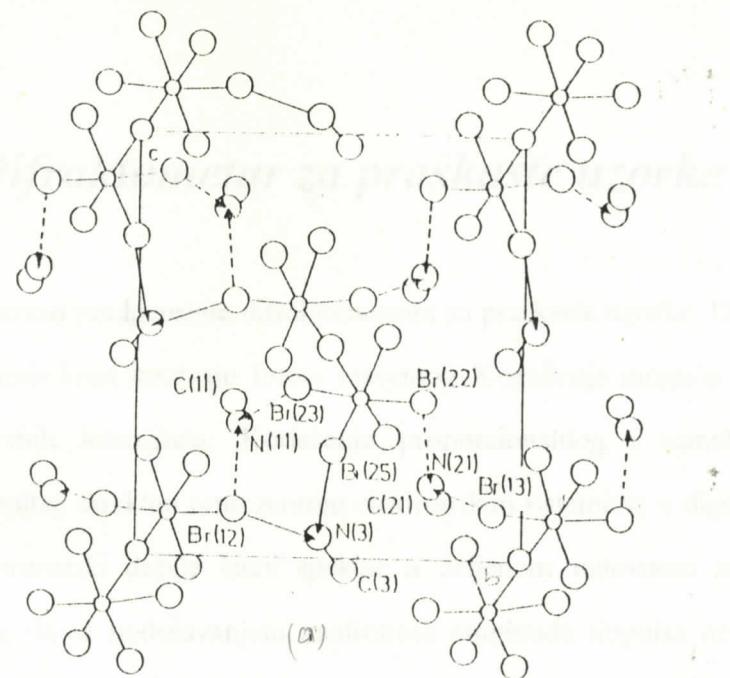
Projekcija elementarne čelije u visokotemperaturskoj fazi :

a - projekcija na CB ravan

b - projekcija na CA ravan

Isprekidane linije predstavljaju N-H...Br vodonične veze od N(1) ili N(2),

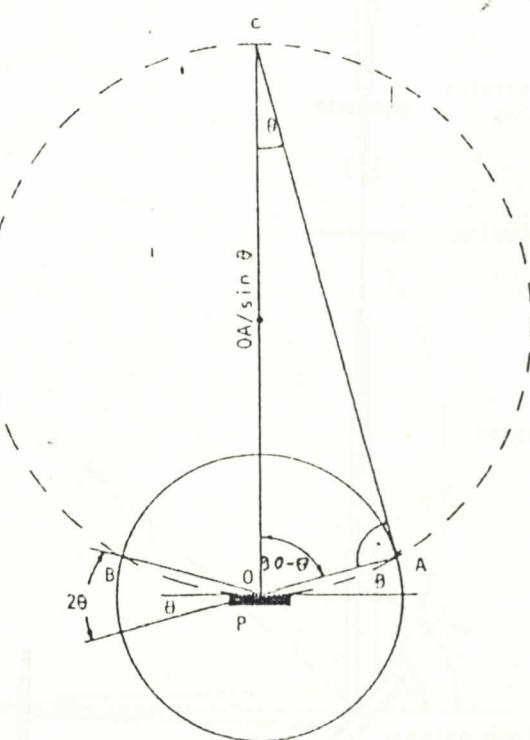
puna linija predstavlja N-H...N vodoničnu vezu od N(3).



SI.15. a , b projekcija elementarne čelije u feroelektričnoj fazi

## Difraktometar za praškaste uzorke

Kristal je ispitivan rendgenskim difraktometrom za praškaste uzorke. Difraktometrom za prah je preko ionizacije koju izazivaju fotonii rascjanog X-zračenja moguće direktno merenje (skaniranje) relativnih intenziteta. Koriscenje proporcionalnog i scintilacionog brojača omogućuje da se rezultati direktno reprezentuju elektronskim sistemima u digitalnoj formi ili da se preko pisača automatski dobije čitav spektar u željenom uglovnom intervalu. Ovakva metodika omogućuje da se podešavanjem analizatora amplitude impulsa neposredno isključi značajan deo fluorescentnog zračenja, čime se fon zračenja drastično smanjuje.



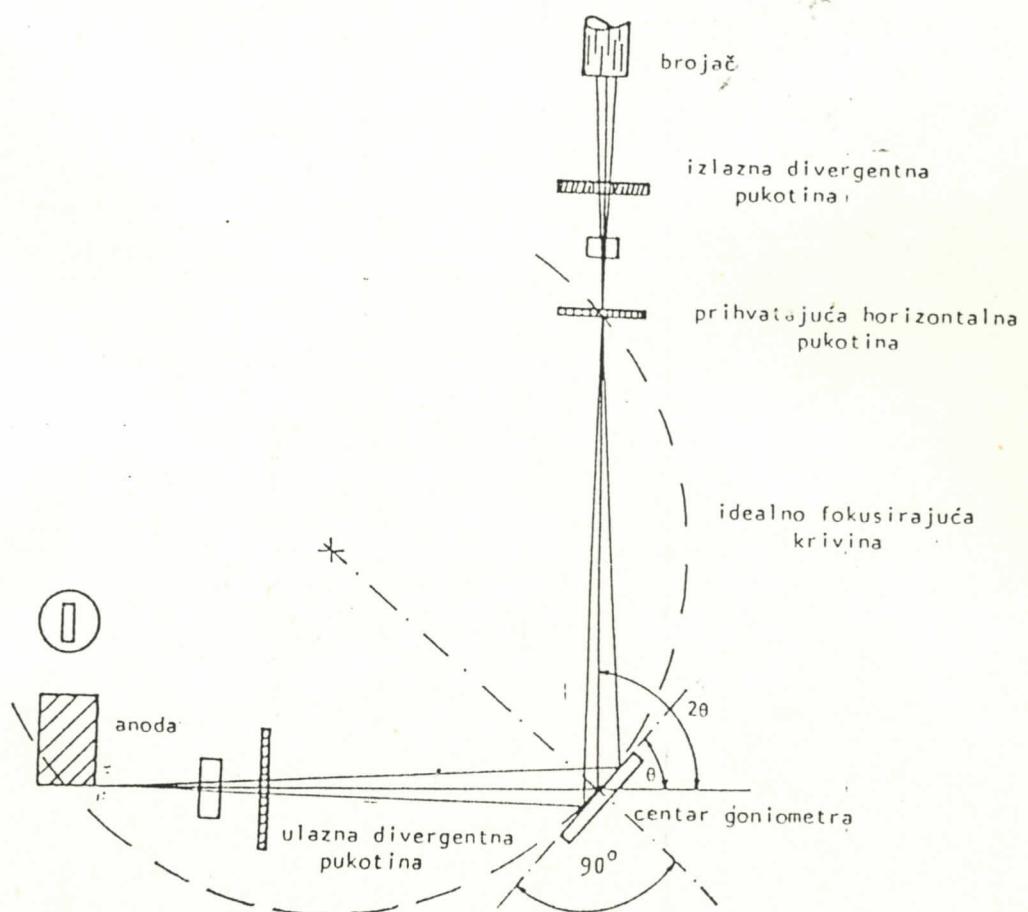
SL 16

Najčešća postavka uredaja je takva da se detektorski krug skaniranja nalazi u vertikalnoj ravni (kružnica izvučena punom linijom na slici br. 16). U tački A se nalazi linijski

fokus' rengenske cevi odakle zraci padaju na ravan normalnu na ravan crteža kroz tačku O prolazi zajednička osa obrtanja uzorka i brojača. Tako je rastojanje AO odnosno OB poluprečnik detektorskog kruga skaniranja. Tačka O je ujedno i centar ispitivanog uzorka (P).

Iz osnovnih postavki Bragovog modela difrakcije jasno je da ako je uzorak postavljen pod upadnim uglom  $\theta$  aktuelno je merenje na dvostruko većem uglu  $2\theta$  u odnosu na inicijalni zrak. Zato je neophodno da se prilikom skaniranja obezbedi sinhronizacija pri kojoj obrtanje uzorka prati obrtanje brojača za dvostruko veći ugao.

S obzirom da uzorak ima značajne dimenzije centralno pitanje ove osnovne geometrije je fokusiranje difraktovanog zračenja u tačku B, gde se u datom momentu nalazi brojač.



SL 17.

Da bi se to idealno obezbedilo potrebno je da uzorak bude odgovarajuće zakrivljen (po isprekidahom krugu sa slike br. 16). Poluprečnik krivine treba da bude  $OC / 2$ , odnosno  $OA / 2\sin\theta$  te bi se morao tokom snimanja permanentno menjati oblik uzorka.

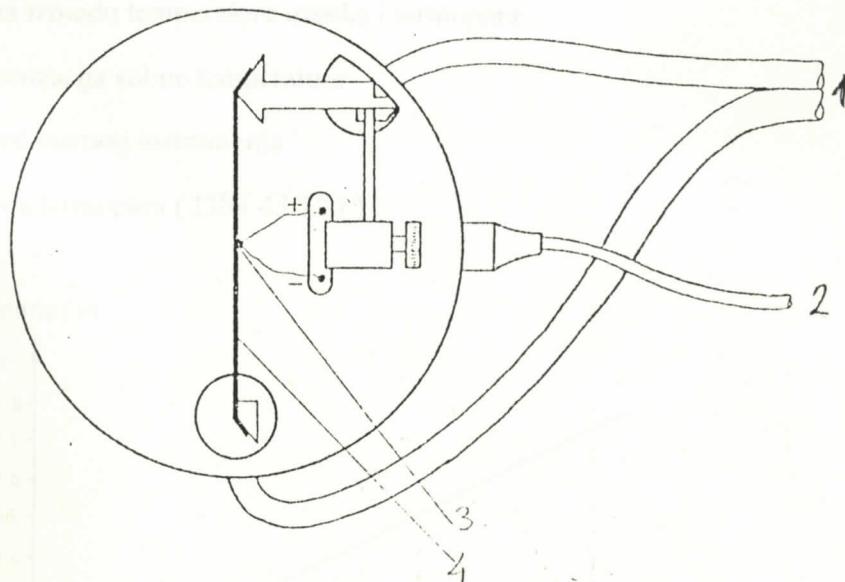
Pokazalo se da je do izvesnog stepena defokusiranja bez praktičnog značaja tako da uzorci mogu biti i planparalelne "tablete". Da bi se defokusiranje smanjilo koristi se sistem pukotina koje utiču na diferencijaciju upadnog i difraktovanog snopa.

Polikristalni uzorak se obraduje do optimalno predviđenih dimenzija (20x10 mm), dok se uzorak kristalnog praha presovanjem ili mešanjem sa pogodnim amorfim nosačem dovodi u stanje potrebne mehaničke čvrstoće.

Principijelna shema difraktometra za praškaste uzorke prikazana je na slici br. 17.

## *HTK - toplotni regulator*

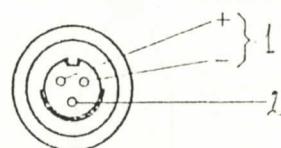
HTK - toplotni regulator je instrument koji služi za temperatursku regulaciju pri visokotemperaturnim merenjima sa X-zracima koji sadrži i HTK - 10 viskotemperaturski dodatak. HTK - termički regulator omogućuje zagrevanje do željene temperature i sadrži HTK - 10 viskotemperaturski dodatak koji obezbeđuje visoku stabilnost izabrane temperature . Radi u opsegu od sobne temperature do 1600 °C u vakuumu i do 1200 °C u vazduhu . Preporučuje se merenje u vakuumu jer grejno vlakno na visokoj temperaturi može oksidisati , što se u eksperimentu i uočilo prisustvom TaO linija na difraktogramima. U eksperimentu je merenje vršeno pri niskom pritisku ( 0.1 mbar ) , ali nije u vakuumu . Pt - 10% Rh Pt termopar služi kao temperaturski senzor i ima dodatak za zaštitu od mehaničkog oštećenja i od pogrešne polarizacije .



1. - Visokonaponski kabel
2. - Kompenzaciono kolo
3. - Termopar
4. - Grejno vlakno

Sl. 18

Veza između kamere i toplovnog regulatora je ostvarena pomoću termopara i kompenzacionog kola koje može biti priključeno proizvoljno pomoću dva visokonaponska kabla. Pre uključivanja kompenzacionog kola u toplovi regulator polaritet vodova termopara mora biti proveren.



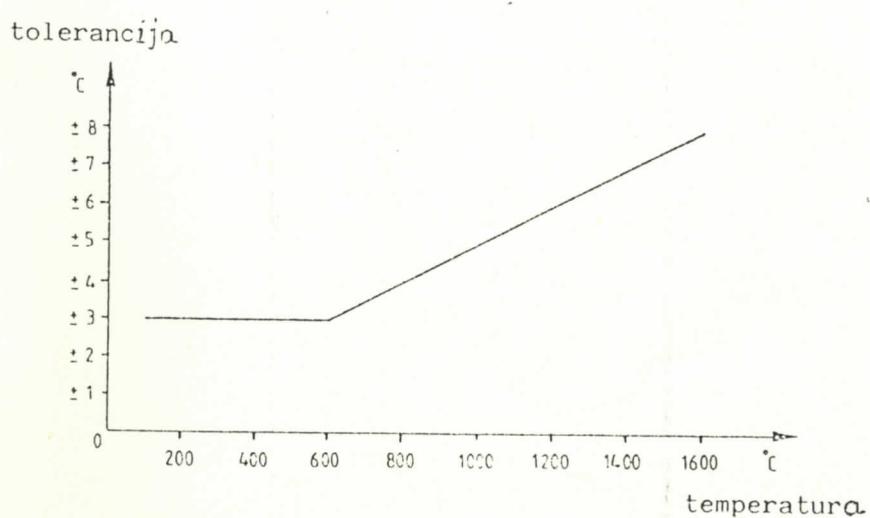
1. - Kompenzaciono kolo  
2. - Masa

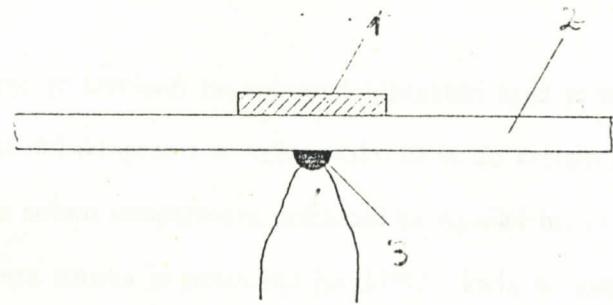
Sl. 13 Raspored konektora

Mogući izvori grešaka :

- Tolerancija termopara
- Razlika između temperature uzorka i termopara
- Kompenzacija sobne temperature
- Tačnost mernog instrumenta

Tolerancija termopara ( DIN 43 710 )





1. - Uzorak
2. - Grejno vlakno
3. - Temperaturni senzor

Sl. 20

Razlika između temperature uzorka i grejnog vlakna zavisi od otpora na zagrevanje , od toplotne provodljivosti samog uzorka , kao i od gubitaka toplote uzorka usled konvekcije topline i toplotne radijacije. Razlika između merene temperature i temperature na površini uzorka se znaino povećava sa povećanjem radne temperature . Loša površina uzorka za termička merenja je najveći izvor greške . Zato je kontrola temperature pomoću pirometra ponekad neophodna .

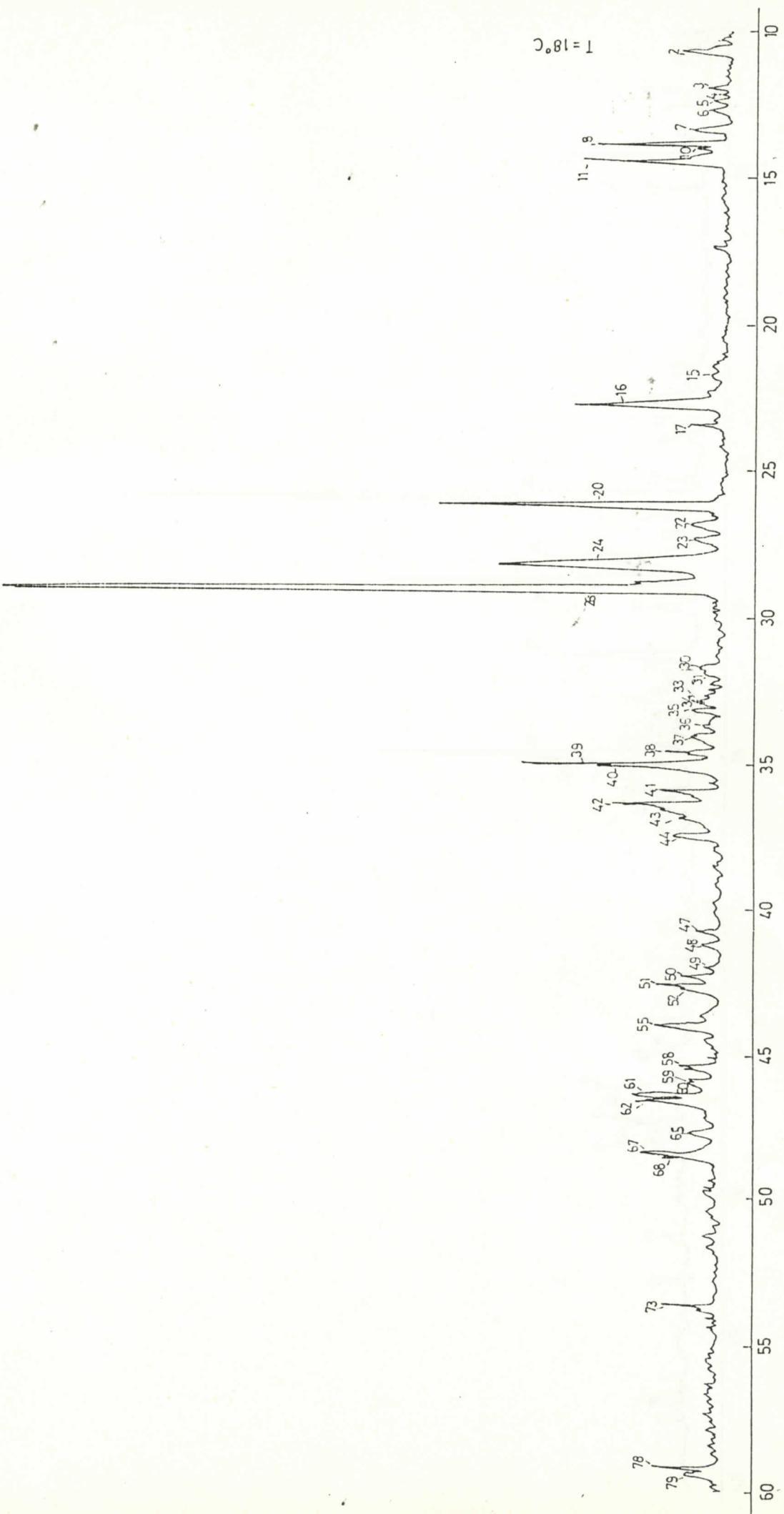
## *Rezultati difraktometrijskih merenja*

Kristal je smrvljen , a zatim je specijalnim lepkom zapepljen za grejnu pločicu koja je od tantala .

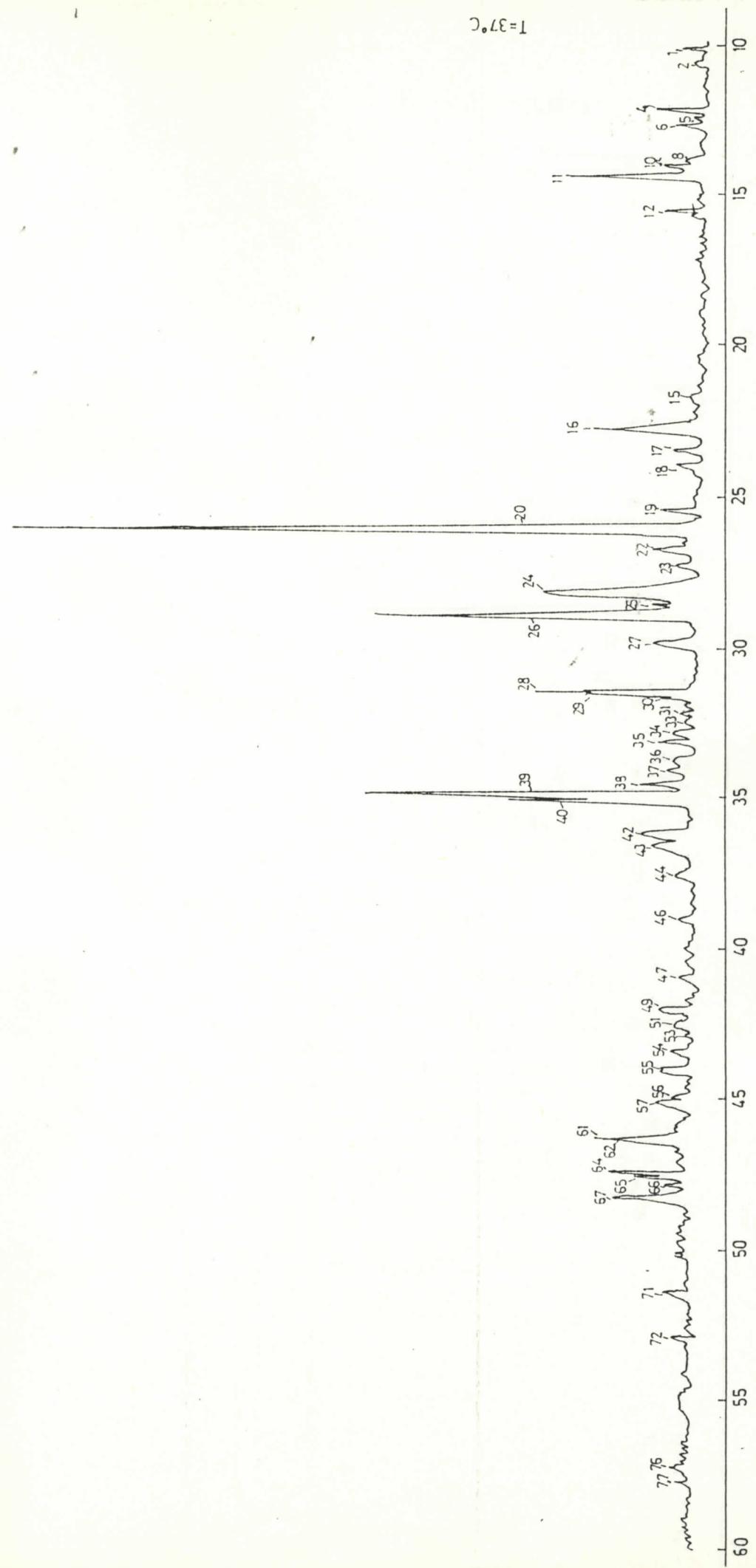
Prvo snimanje je izvršeno na sobnoj temperaturi koja je u trenutku merenja iznosila  $18^{\circ}\text{C}$  . Sva snimanja difraktograma su vršena tako da se  $2\theta$  kretalo u intervalu od  $10^{\circ}$  do  $60^{\circ}$  . Dobijeni rezultati za sobnu temperaturu prikazani su na slici br. 21 . Pomoću HTK topotognog regulatora temperatura uzorka je povećana na  $37^{\circ}\text{C}$  , kada se temperatura uzorka stabilisala izvršeno je snimanje i dobijeni rezultati su prikazani na slici br. 22 . Zatim se temperatura uzorka povećavala na  $39,41$  i  $49^{\circ}\text{C}$ , a dobijeni rezultati su prikazani na slikama br. 23 , 24 i 25 respektivno . Merenja su vršena oko pretpostavljenog faznog prelaza na temperaturi  $39^{\circ}\text{C}$  o kome je izvestio Jakubas 1989. Zatim je isključen HTK topotni regulator i sačekalo se da se temperatura uzorka vrati na sobnu , i zatim je izvršeno ponovno snimanje na temperaturi od  $18^{\circ}\text{C}$  da bi se ustanovilo da li se kristal u potpunosti vraća u stanje u kome je bio pre faznog prelaza , ili su se dogodile neke strukturne promene trajne prirode , dobijeni difraktogram je prikazan na slici br. 26 . Posle nekoliko dana izvršeno je još jedno kontrolno snimanje na sobnoj temperaturi da bi se videlo da li se javljaju promene posle duzeg stajanja kristala na sobnoj temperaturi.

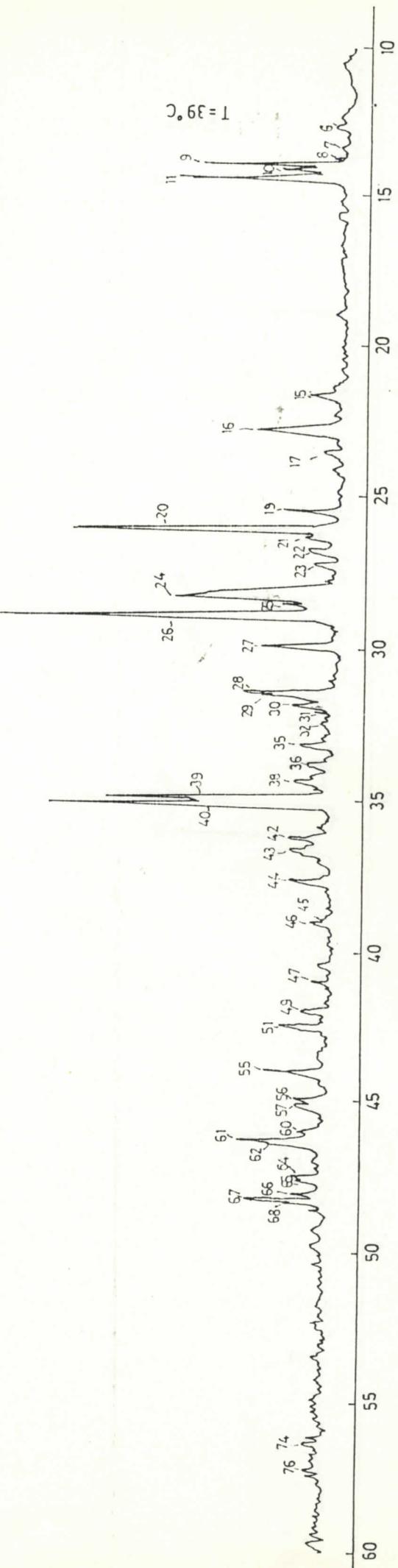
Svi rezultati analize su prikazani u tabeli 1.

$T = 18^\circ C$

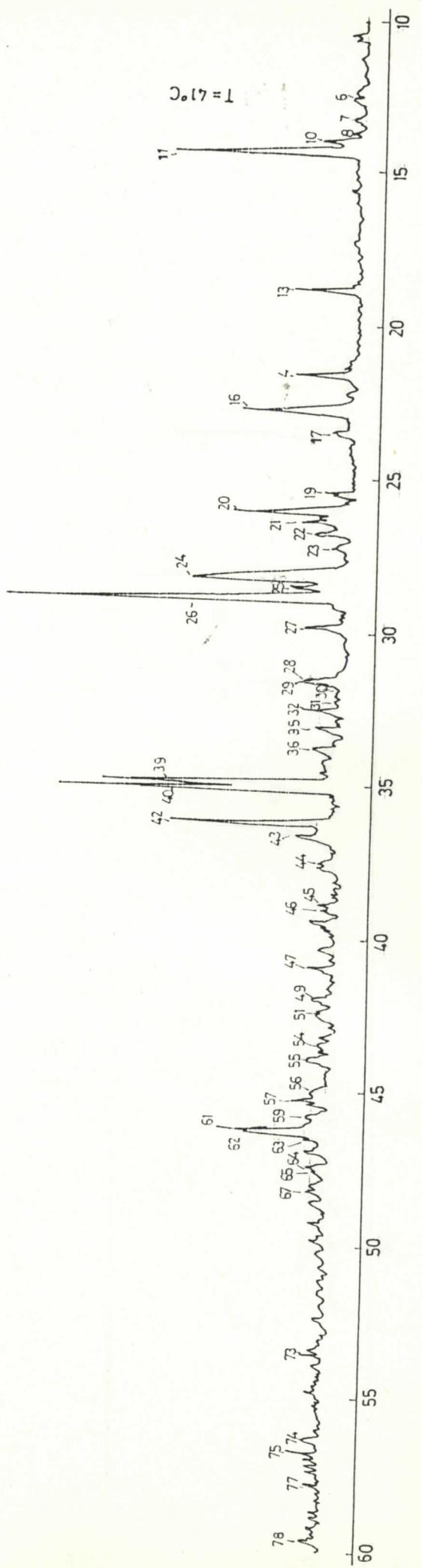


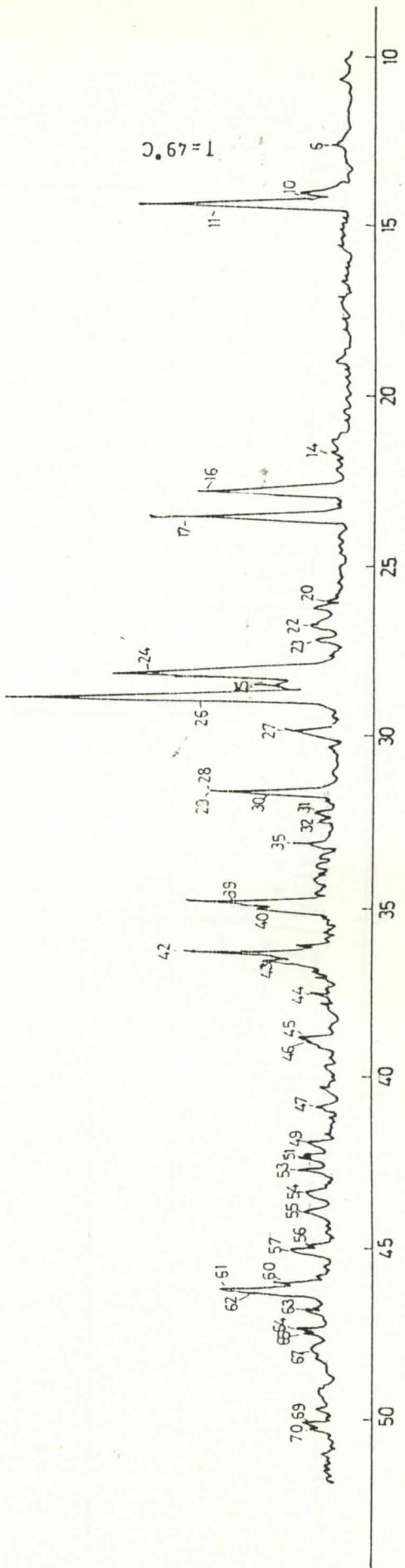
T=37°C



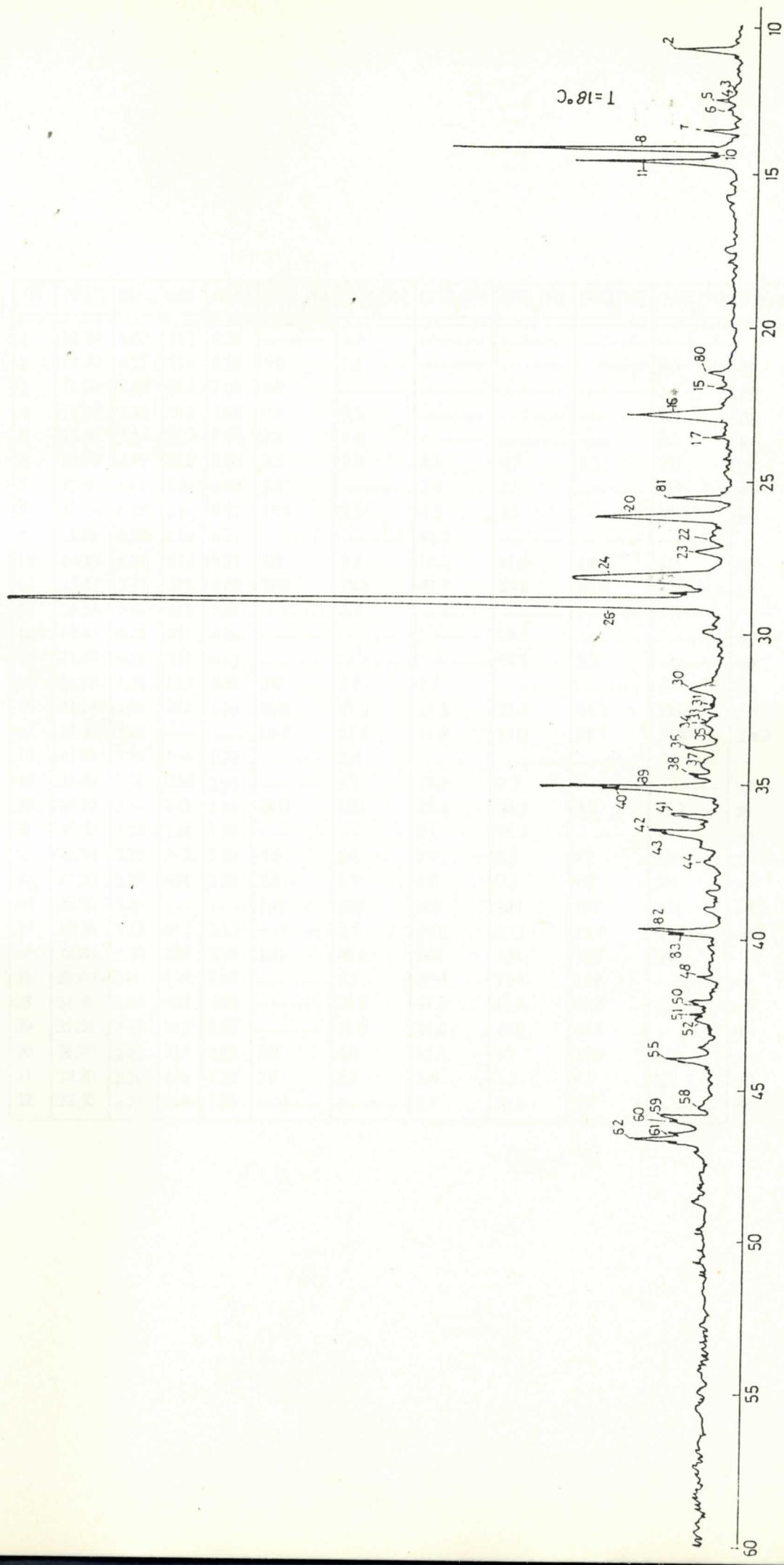


S. 23.





T = 18°C



N	$2\theta [^{\circ}]$	d[Å]	hkl	d'[Å]	(M <sub>1</sub> ) <sub>1</sub> [%]	(M <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> [%]	(M <sub>1</sub> ) <sub>3</sub> [%]	(M <sub>1</sub> ) <sub>4</sub> [%]	(M <sub>1</sub> ) <sub>5</sub> [%]	(M <sub>1</sub> ) <sub>6</sub> [%]	Komentar
1	10.20	8.67	111	8.38	—	2.3	—	—	—	—	—
2	10.70	8.27	111	8.38	6.0	1.1	—	—	—	8.5	gp
3	11.90	7.44	012	7.00	3.0	—	—	—	—	1.5	gp
4	12.20	7.25	012	7.00	0.8	6.8	—	—	—	1.5	gp
5	12.40	7.14	012	7.00	2.0	1.4	—	—	—	3.5	gp
6	12.70	6.97	012	7.00	2.5	3.9	4.5	4.7	6.5	2.0	pi+
7	13.40	6.61	021	6.59	5.0	—	3.4	3.5	—	4.0	pi-
8	13.88	6.38	112	6.21	18.0	2.3	4.5	5.1	—	38.0	pi-
9	13.98	6.33	112	6.21	—	—	43.2	—	—	—	—
10	14.20	6.24	112	6.21	4.0	5.7	19.3	11.6	14.3	3.0	pi+
11	15.42	5.75	211	5.68	19.8	19.3	47.7	55.8	65.0	25.0	pi+
12	15.58	5.69	211	5.68	—	5.7	—	—	—	—	—
13	18.82	4.70	221	4.70	—	—	—	19.8	—	—	np
14	21.60	4.11	311	4.12	—	—	—	18.8	5.2	—	np
15	21.78	4.08	123	4.09	3.0	1.7	7.9	—	—	2.5	gp
16	22.78	3.90	302	3.90	20.0	17.0	29.5	32.6	44.2	13.0	pi+
17	23.40	3.80	—	—	16.7	15.8	11.9	11.0	88.5	10.0	TaO
18	23.98	3.71	114	3.71	—	3.4	—	—	—	—	—
19	25.48	3.50	024	3.50	—	5.7	18.2	9.3	—	—	np
20	26.10	3.41	141	3.41	38.0	100	78.4	30.2	5.2	17.5	pi-
21	26.40	3.38	124	3.39	—	—	9.1	16.3	—	—	np
22	26.74	3.33	313	3.33	4.0	6.8	7.9	9.3	9.1	3.0	pi+
23	27.20	3.28	401	3.28	3.0	1.7	6.8	9.3	7.8	3.0	pi+
24	28.20	3.16	—	—	100	100	100	100	100	100	TaO
25	28.56	3.13	013	3.13	—	3.5	14.8	15.1	23.4	—	np
26	28.80	3.10	224	3.10	100	46.6	100	100	100	100	—
27	29.80	3.00	134	3.00	—	5.7	20.4	12.8	15.6	—	np
28	31.48	2.84	422	4.84	—	23.8	27.3	11.6	39.0	—	np
29	31.56	2.83	213	2.83	—	16.0	21.6	13.9	40.3	—	np
30	31.70	2.82	215	2.83	3.0	4.0	11.4	4.7	20.8	5.0	pi+
31	32.20	2.78	151	2.78	1.0	2.3	3.4	3.5	6.5	1.5	pi+
32	32.30	2.75	324	2.76	—	—	2.7	10.5	5.2	—	np

Tab. 1.

N	$2\theta [^\circ]$	d[Å]	hkl	d'[Å]	(M <sub>1</sub> )[%]	(M <sub>2</sub> )[%]	(M <sub>3</sub> )[%]	(M <sub>4</sub> )[%]	(M <sub>5</sub> )[%]	(M <sub>6</sub> )[%]	Komentar
33	32.78	2.73	243	2.73	3.0	2.8	-----	-----	-----	2.5	gp
34	32.90	2.72	052	2.72	2.5	3.4	-----	-----	-----	2.6	gp
35	33.10	2.71	431	2.71	3.0	5.7	9.1	6.9	11.7	1.5	pi+
36	33.70	2.66	152	2.66	2.0	3.4	6.4	8.1	-----	3.5	pi+
37	34.10	2.63	144	2.63	4.0	4.0	-----	-----	-----	2.0	gp
38	34.54	2.60	511	2.60	7.0	7.9	10.2	-----	-----	3.2	gp
39	34.98	2.56	315	2.56	26.0	47.7	65.9	69.8	44.2	23.0	pi+
40	35.08	2.56	315	2.56	16.5	27.3	84.1	83.7	20.8	15.2	pi+
41	35.09	2.50	026	2.50	7.0	-----	-----	-----	-----	5.0	gp
42	36.30	2.47	235	2.48	14.0	7.4	12.3	48.8	44.2	9.0	pi+
43	36.80	2.44	-----	-----	18.3	26.3	26.2	27.5	34.6	15.0	TaO
44	37.38	2.39	503	2.39	6.0	3.4	13.6	7.0	7.8	2.5	pi+
45	38.90	2.32	405	2.32	-----	-----	3.4	7.0	10.4	-----	np
46	39.00	2.31	154	2.31	-----	2.3	6.8	7.0	13.0	-----	np
47	40.78	2.21	254	2.21	2.5	3.4	5.7	8.1	6.5	-----	pi+
48	41.18	2.19	063	2.20	2.5	-----	-----	-----	-----	2.0	gp
49	41.94	2.15	127	2.15	1.8	4.5	7.9	5.8	7.8	-----	pi+
50	42.30	2.14	541	2.13	5.0	-----	-----	-----	-----	2.5	gp
51	42.50	2.13	612	2.13	8.0	3.4	14.8	4.6	6.5	3.5	pi-
52	42.68	2.12	155	2.12	7.0	-----	-----	-----	-----	2.2	gp
53	42.90	2.11	452	2.11	-----	1.1	-----	-----	6.5	-----	
54	43.40	2.08	435	2.08	-----	2.3	-----	4.7	6.5	-----	np
55	43.98	2.06	603	2.06	7.5	4.0	18.2	7.0	7.8	6.5	pi-
56	44.90	2.02	317	2.02	-----	2.3	9.1	4.7	5.2	-----	np
57	45.10	2.01	631	2.01	-----	4.5	8.6	12.8	13.0	-----	np
58	45.50	2.00	543	2.00	4.5	-----	-----	-----	-----	2.0	gp
59	45.82	1.98	108	1.98	4.0	-----	-----	7.0	-----	7.0	pi+
60	46.00	1.98	264	1.98	3.0	-----	6.8	-----	13.0	6.0	gp
61	46.30	1.96	056	1.96	10.8	11.6	26.1	30.2	31.2	5.5	pi+
62	46.45	1.95	551	1.95	11.0	9.3	15.9	23.3	23.4	11.0	pi+
63	46.60	1.95	-----	-----	-----	-----	-----	10.0	7.8	-----	TaO
64	47.40	1.92	208	1.92	-----	11.4	9.1	7.0	7.8	-----	np

Tab. 1.

N	$2\theta [^{\circ}]$	d[Å]	hkl	$\delta [\text{Å}]$	$\Delta I\vartheta_1 [\%]$	$\Delta I\vartheta_2 [\%]$	$\Delta I\vartheta_3 [\%]$	$\Delta I\vartheta_4 [\%]$	$\Delta I\vartheta_5 [\%]$	$\Delta I\vartheta_6 [\%]$	Komentar
65	46.62	1.95	445	1.95	3.0	6.3	6.8	4.7	6.5	-----	pi+
66	47.90	1.90	218	1.90	-----	2.3	5.7	-----	-----	-----	
67	48.36	1.88	256	1.88	10.0	10.2	20.4	5.8	5.2	-----	pi-
68	48.48	1.88	337	1.88	7.0	-----	11.4	-----	-----	-----	gp
69	50.10	1.82	174	1.82	-----	-----	-----	-----	7.8	-----	
70	50.34	1.81	-----	-----	-----	-----	-----	-----	3.8	-----	
71	51.50	1.77	347	1.77	-----	3.4	-----	-----	-----	-----	
72	53.00	1.73	266	1.73	-----	2.3	-----	-----	-----	-----	
73	53.58	1.71	083	1.71	7.0	-----	-----	4.7	-----	-----	pi-
74	56.38	1.63	215	1.63	-----	-----	6.8	4.7	-----	-----	np
75	56.76	1.62	176	1.62	-----	-----	-----	7.0	-----	-----	np
76	57.10	1.61	243	1.61	-----	2.5	4.5	-----	-----	-----	
77	57.72	1.60	258	1.60	-----	2.3	-----	2.3	-----	-----	np
78	59.10	1.56	339	1.56	8.0	-----	-----	5.1	-----	-----	
79	59.40	1.56	706	1.56	3.5	-----	-----	-----	-----	-----	pi-
80	21.44	4.10	032	4.13	-----	-----	-----	-----	-----	3.5	
81	25.54	3.49	024	3.50	-----	-----	-----	-----	-----	9.0	
82	39.80	2.26	434	2.27	-----	-----	-----	-----	-----	11.5	
83	39.90	2.26	017	2.26	-----	-----	-----	-----	-----	7.0	

-Ta b. 1.

Przedstawiony wykres ilustruje poniższe:

Aktywność wobec się upuszczających się odwadniania i zatrudnienia w grupie jednostek na temperaturach 19,7°C i 20,7°C, podlegających zmianie temperatury po 100°C. Widać tu, że przy 19,7°C aktywność na temperaturach od 19,7°C do 41,7°C jest znacznie mniejsza niż dla 20,7°C, co sugeruje, że temperatura od 19,7°C do 41,7°C jest dla grupy jednostek zatrudnionych w grupie jednostek, o którym mowa, bardziej korzystna dla tych jednostek, niż dla 20,7°C do 41,7°C. Przy 20,7°C aktywność wobec się upuszczających się odwadniania i zatrudnienia w grupie jednostek, o którym mowa, jest znacznie mniejsza niż dla 19,7°C do 41,7°C, co sugeruje, że temperatura od 19,7°C do 41,7°C jest dla grupy jednostek zatrudnionych w grupie jednostek, o którym mowa, bardziej korzystna dla tych jednostek, niż dla 20,7°C do 41,7°C.

Ponadto przy porządku czynnościach aktywności wobec się upuszczających się odwadniania i zatrudnienia w grupie jednostek, o którym mowa, przy 19,7°C do 41,7°C jest znacznie mniejsza niż dla 20,7°C do 41,7°C, co sugeruje, że temperatura od 19,7°C do 41,7°C jest dla grupy jednostek zatrudnionych w grupie jednostek, o którym mowa, bardziej korzystna dla tych jednostek, niż dla 20,7°C do 41,7°C.

Legenda za tabelu 1 :

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$d' = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

$(I/I_0)_1$  - relativni intenzitet na  $t = 18^\circ\text{C}$  pri prvom merenju

$(I/I_0)_2$  - relativni intenzitet na  $t = 37^\circ\text{C}$

$(I/I_0)_3$  - relativni intenzitet na  $t = 39^\circ\text{C}$

$(I/I_0)_4$  - relativni intenzitet na  $t = 41^\circ\text{C}$

$(I/I_0)_5$  - relativni intenzitet na  $t = 49^\circ\text{C}$

$(I/I_0)_6$  - relativni intenzitet na  $t = 18^\circ\text{C}$

Komentari :

TaO - pik potiče od tantal - oksida

np - nov pik

gp - gubitak pika

pi+ - povećanje intenziteta pika

pi- - smanjenje intenziteta pika

Komentari se odnose na upoređivanje uzorka na sobnoj temperaturi i na  $41^\circ\text{C}$ . Fazni prelaz se javlja na temperaturi od  $39^\circ\text{C}$  ( o čemu je izvestio Jakubas 1983. ). Apsolutna greška određivanja temperature je  $3^\circ\text{C}$  ( što se vidi na str. br. 28 ) pošto se temperatura od  $41^\circ\text{C}$  nalazi u granici eksperimentalne greške pretpostavljamo da se pri merenju na temperaturi od  $39^\circ\text{C}$  uzorak u potpunosti zagrejao te se promene povezane sa faznim prelazom bolje uočavaju na temperaturi od  $41^\circ\text{C}$  .

Pošto su parametri elementarne celije ( a , b , c ) određeni samo na sobnoj temperaturi oni su korišćeni pri izračunavanju hkl kao i d' na sobnoj kao i na temperaturi faznog prelaza , pošto se d i d' dobro slažu to ukazuje na činjenicu da se na temperaturi faznog prelaza parametri

elementarne čelije vrlo malo menjaju . Do istog zaključka se može doći i na osnovu  $(\text{NH}_3\text{CH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$  čija struktura je rešena i na temperaturi faznog prelaza i upoređivanjem parametara na sobnoj temperaturi (  $T = 294$  K ,  $a = 12.924(2)$  ,  $b = 14.034(2)$  i  $c = 15.364(2)\text{\AA}$  ) i na temperaturi faznog prelaza (  $T = 349$  K ,  $a = 13.003(2)$  ,  $b = 14.038(3)$  i  $c = 15.450(2)\text{\AA}$  ) uočava se da su parametri skoro isti mada se očekivala termička ekspanzija elementarne čelije.

Nekoliko dana posle prvog merenja snimljen je uzorak ponovo na sobnoj temperaturi ( $18^\circ\text{C}$  ) i upoređivanjem difraktograma sa poslednjim difraktogramom merenim na temperaturi od  $18^\circ\text{C}$  uočeno je da su promene koje su se pojavile usled zagrevanja , pa zatim hlađenja trajne , odnosno da se kristal u potpunosti ne vraća u stanje u kojem se nalazio pre zagrevanja .

## *Zaključak*

U ovom radu je proučavan kristal  $[\text{NH}_3\text{CH}_3]_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$  koji poseduje strukturni fazni prelaz na temperaturi od  $39^\circ\text{C}$  o kome je izvestio Jakubas 1989 godine . Kristal je ispitivan difraktometrijskom metodom , merenja su vršena na temperaturama oko faznog prelaza (  $37^\circ\text{C}$  ,  $39^\circ\text{C}$  ,  $41^\circ\text{C}$  i  $49^\circ\text{C}$  ) , dobijeni difraktogrami su prikazani na slikama br.22,23,24, i 25 . Izvršena su i snimanja na sobnoj temperaturi ( $18^\circ\text{C}$ ) pre i posle zagrevanja a dobijeni rezultati su prikazani na slici br 21 i 26 . Svi rezultati analize su prikazani u tabeli br.1. Izvršena analiza intenziteta na sobnoj temperaturi i na temperaturi faznog prelaza ( $41^\circ\text{C}$ ) . Analizom difraktograma na sobnoj temperaturi uočene su trajne strukturne promene pri povratku na sobnu temperaturu . Pored promene intenziteta na difraktogramima se uočava i promena položaja pojedinih linija što ukazuje na činjenicu da se parametri na povisenoj temperaturi ipak malo menjaju .

## *Literatura*

S.Milosević Osnovi fenomenološke termodinamike statistička fizika I deo. Univerzitet u Beogradu (1979).

R.Blinc i B.Žekš Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics . University of Ljubljana (1974)

R.Jakubas and Lucjan Sobczyk Phase transitions in alkylammonium halogenoantimonitates and bishmuthates. University of Wroclaw , Poland . Phase Transitions , 1990 Vol.20, pp 163 193.

Janusz Matuszewski ,R.Jakubas, L. Sobczyk and T.Głowiak Strukture of Pentakis(methylammonium) Undercabromodibismuthate. University of Wroclaw, Poland. Acta Cryst. (1990). C46, 1385 - 1388

J. Lefebvre , P. Carpentier and R.Jakubas Struture and phase transitions in the Ferroelectric Crystal of Pentakis(methylammonium) Undecachlorodibismuthate(III) :  $[\text{NH}_3\text{CH}_3]_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ . Acta Cryst. (1991). B47 , 228-234.

Dr. S.Carić , Dr. D.M.Petrović , Mr. S.R.Lukić Fizika čvrstog stanja eksperimentalne vežebe . Naučna knjiga Beograd (1990).

Uputstvo za HTK - 10 , High - temperature attachment for X - ray diffraktometar, Paar