

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

А.У.Шелег, Т.И.Декола, Н.П.Теханович

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П.Бровки 17, Минск, 220072 Беларусь, e-mail: sheleg@ifftp.bas-net.by

Калориметрическим методом в области температур 80 - 300 К исследована теплоемкость кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ необлученного и облученного электронами. Внутри сегнетоэлектрической фазы в области $T \approx 275$ К обнаружена размытая аномалия в виде небольшого повышения теплоемкости. Показано, что под влиянием электронного облучения температурная область существования сегнетоэлектрической фазы расширяется. Установлено, что выше точки Кюри T_c в кристалле существует несоразмерная фаза. Показано, что последовательность ФП в $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ описывается феноменологической моделью для сегнетоэлектрика типа $A_2\text{BX}_4$ с органическим катионом.

Введение

Кристалл диметиламмонийхлоркупрата $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ принадлежит к группе $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{MeCl}_4$ (Me: Co, Zn, Cu), которая входит в семейство кристаллов с общей формулой $A_2\text{BX}_4$. Кристаллы типа $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{MeCl}_4$ синтезированы сравнительно недавно и интересны тем, что претерпевают сложную последовательность фазовых переходов (ФП), зависящую от сорта ионов Me [1-3]. В [3] показано, что в кристалле $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ имеются два ФП при $T_c = 279.5$ К и $T_1 = 253$ К, между которыми он проявляет сегнетоэлектрические свойства. Исследования температурных зависимостей относительного линейного расширения, теплоемкости и диэлектрической проницаемости кристаллов $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ [1,3] показали, что оба ФП являются переходами первого рода. По результатам исследований двупреломления и электрооптических свойств авторы [4] делают предположение, что в области температур 296-279.5 К кристалл $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ обладает несоразмерной фазой (НФ). Поскольку в этом кристалле наблюдается последовательность ФП, представляло интерес провести измерения теплоемкости в области существования этой последовательности, и исследовать влияние электронного облучения на параметры ФП.

Основная часть

Измерение теплоемкости проводили на вакуумном адиабатическом калориметре при дискретной подаче тепла на образец ($m = 3.55$ г). Скорость нагрева образца была 0.01 — 0.09 К/мин. Измерения теплоемкости проводили через 0.2—1.9 К с точностью 0.3 %. Температура образца контролировалась платиновым термометром сопротивления. Мощность электронного потока составляла 10^{15} эл/см³.

Результаты измерения теплоемкости необлученного образца кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ приведены на рис.1. На кривой температурной зависимости $C_p(T)$ наблюдаются две ярко выраженные аномалии в виде максимумов в области температур, соответствующих ФП при $T_c = 281$ К и $T_1 = 256$ К. Исследуемый кристалл относится к группе сегнетоэлектриков типа $A_2\text{BX}_4$, для которых ФП при T_c явля-

ется переходом из НФ в сегнетоэлектрическую фазу (СФ), а при T_1 из СФ в сегнетоэластическую (СЭФ).

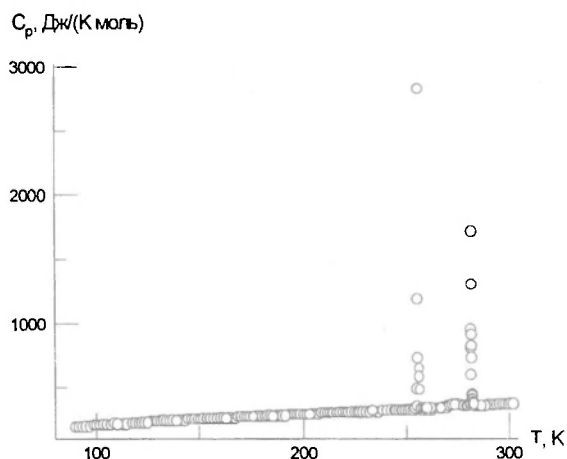


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$

Следует отметить, что по форме обе аномалии соответствуют ФП первого рода. На это указывают резкая, симметричная форма аномалий, а также увеличение времени установления теплового равновесия в области ФП при проведении эксперимента. На кривой $C_p(T)$ в области температуры $T \approx 275$ К наблюдаются аномалия в виде небольшого размытого максимума. В области температуры $T_1 = 296$ К, при которой, как утверждают авторы [4], происходит переход из параэлектрической фазы в НФ, нами на кривой $C_p(T)$ никаких аномалий не обнаружено. Методом численного интегрирования определены изменения энтропии и энтальпии переходов при $T_1 = 256$ К, которые равны, соответственно - 4.9 Дж/(К моль) и 1248 Дж/моль, при $T_c = 281.23$ К - 1.4 Дж/(К моль) и 510 Дж/моль. Изменения энтропии и энтальпии перехода при $T \approx 275$ К составляют - 0.77 Дж/(К моль) и 212 Дж/моль, соответственно.

Известно, что несоразмерная ("синусоидальная") фаза переходит в солитонный режим при приближении к точке T_c , где рас-

пределение поляризации представляется как соразмерные области, разделенные доменными стенками (ДС). Известно, что в одногармоническом приближении аномальная часть теплоемкости не испытывает существенных изменений [5]. Тем не менее согласно [6], за счет доменнообразной солитонной структуры теплоемкость должна с приближением к T_c увеличиваться по закону $\Delta C_p \sim \{(T-T_c) \cdot \ln(T-T_c)\}^{-2}$. Построенная зависимость $(\Delta C_p)^{-1} \sim (T-T_c)$ на рис.2 линейна в интервале $T_c+0.1\text{K} < T < T_c+0.8\text{K}$, что согласуется с результатами теории. Поэтому, для $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ сопоставление полученных экспериментальных данных с теоретической зависимостью свидетельствует в пользу того, что фаза, существующая при температурах $T > T_c$ в этом кристалле является несоразмерной.

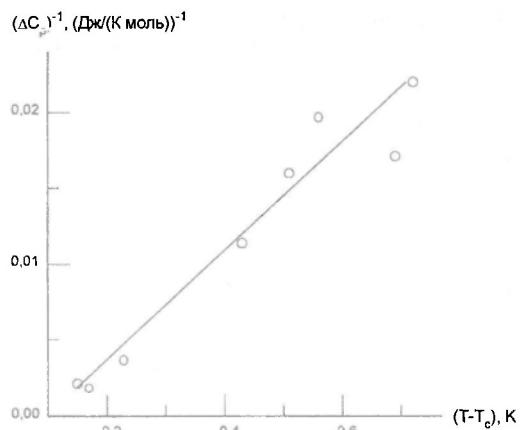


Рис.2. Зависимость $(\Delta C_p)^{-1}$ от $T-T_c$ кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$

На рис.3 представлена температурная зависимость теплоемкости $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$, подвергнутого электронному облучению. Как видно из рисунка аномалия при $T_1=256\text{K}$ смещается в область более низких температур, при $T_c=281\text{K}$ – в область более высоких температур, обе аномалии уменьшаются по высоте и размываются. В [7] на основе теории Ландау был разработан теоретический подход к описанию последовательности ФП в кристаллах A_2BX_4 с органическим катионом, конкретно для кристалла $(\text{TMA})_2\text{ZnCl}_4$, где ТМА - ион тетраметиламмония. Предложенная феноменологическая модель принципиально не отличается от варианта для кристаллов A_2BX_4 с металлическим катионом, примененного к ряду представителей семейства: K_2SeO_4 , Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnB_4 . Используя разложение свободной энергии для СФ (III) F_{III} и СЭФ (IV) F_{IV} , приведенные в [8] (обозначения сохранены), можно проанализировать температурную зависимость свободной энергии исследуемого кристалла.

На рис.4 приведена температурная зависимость свободной энергии $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ в единицах R, полученная из измеренных значений теплоемкости ($T_0=296\text{K}$ - температура ФП в НФ, взятая из [4]). Видно, что экспериментальные значения

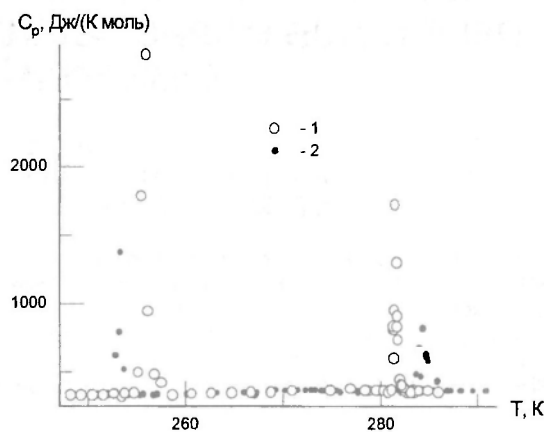


Рис.3. Температурная зависимость теплоемкости $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$: 1 - до облучения, 2 - после облучения

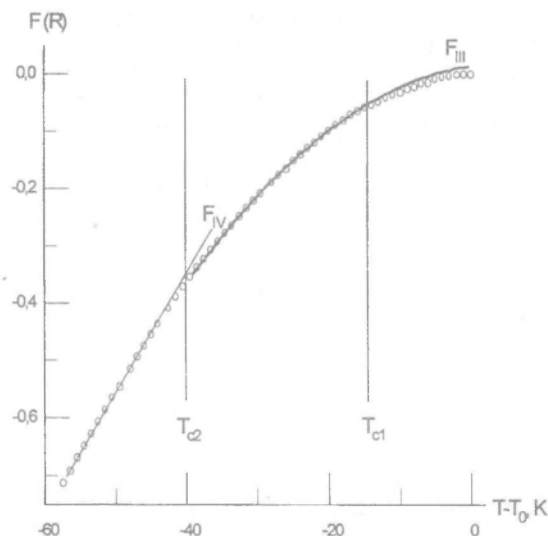


Рис.4. Температурная зависимость свободной энергии $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$

чения $F(T)$ хорошо совпадают с теоретическими зависимостями F_{III} и F_{IV} , рассчитанными по методу наименьших квадратов, в температурных областях существования соответствующих фаз. Отклонения экспериментальных точек от феноменологических зависимостей в области ФП показывают неприменимость теории Ландау непосредственно вблизи точки ФП.

Заключение

В кристалле $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ после облучения наблюдается сдвиг точки Кюри в сторону высоких температур. Хотя, как известно, в сегнетоэлектриках обычно происходит понижение температуры сегнетоэлектрического ФП как следствие подавления сегнетоэлектрических свойств после облучения. Вырождение сегнетоэлектрического состояния в $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$

проявляется в уменьшении энергии перехода (рис.3), которая, как известно коррелирует с числом сегнетоактивных диполей в единице объема. Повышение T_c в облученном кристалле связано, вероятно, со спецификой эволюции ДС вблизи T_c при увеличении концентрации дефектов.

Эффект пиннинга ДС на кристаллической решетке, примесях и дефектах наиболее существенно проявляется вблизи T_c , когда амплитуда несоразмерной модуляции достигает насыщения, расстояние между ДС достаточно велико, а взаимодействие между ними мало. В последнем случае возникает аперриодическое распределение ДС в объеме кристалла – система эквидистантно расположенных ДС искажается, приобретая хаотический характер, что приводит к замедлению установления равновесия системы.

Беспорядочно закрепленные ДС могут существовать и гораздо ниже T_c в прилегающей соразмерной фазе. С этим можно связать обнаруженную дополнительную аномалию внутри СФ в области 275 К.

Кинетику перехода из СФ в НФ в кристалле с дефектами можно представить следующим образом. Положение ДС, разделяющих соразмерные области, на которые разбивается кристалл при T_c , фиксируется дефектами. Распределение поляризации в этом случае определяется пространственным распределением дефектов. Переход от регулярной несоразмерной структуры в хаотическое состояние, в котором отсутствует дальний порядок, происходит в низкотемпературной области НФ, где влияние де-

фектов в результате слабого взаимодействия между ДС становится доминирующим. Температура этого перехода, видимо, определяется равенством энергий взаимодействия между ДС и энергии закрепления стенок дефектами. Переход к регулярной несоразмерной структуре происходит при возрастании температуры, когда взаимодействие между ДС становится преимущественным. При увеличении концентрации дефектов несоразмерная структура сильнее закрепляется на дефектах. Для установления равновесного состояния необходимо повышение энергии взаимодействия между ДС, которое достигается через повышение температуры перехода, что и наблюдается экспериментально (рис.3).

Список литературы

1. Боброва З.А., Варикаш В.М. // Докл. АН Беларуси. - 1986. - Т.30. - № 6. - С.
2. Васильев В.Е., Рудяк В.М., Боброва З.А., Варикаш В.М. // ФТТ. - 1987. - Т.29. - № 5. - С.1539.
3. Боброва З.А., Варикаш В.М., Баранов А.И., Шувалов Л.А. // Кристаллография. - 1987. - Т.32. - № 1. - С.255.
4. Влох О.Г., Капустянык В.Б., Половинко И.И. // Изв. АН СССР, сер физ. - 1990. - Т. 54. - № 6. - С.1143.
5. Леванюк А.П., Санников Д.Г. // ФТТ. - 1976. - Т.18. - № 6. - С.1927.
6. Головки В.А. // ЖЭТФ. - 1988. - Т.94. - С.182.
7. Mashiyama H. // J. Phys. Soc. Japan. - 1980. - V. 49. - № 6. - P. 2270.
8. Lopez-Echarri A., Ruiz-Larrea I., Tello M.J. // Phys. Stat. Sol. (b). - 1989. - V. 154. - P. 143.

EFFECT OF IRRADIATION ON THE PHASE TRANSITIONS CHARACTERISTICS OF $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ CRYSTALS ON THE HEAT CAPACITY MEASUREMENTS DATA

A.U.Sheleg, T.I.Dekola, N.P.Tekhanovich

*Institute of Solid State and Semiconductors Physics National Academy of Sciences of Belarus
P.Brovki 17, Minsk, 220072 Belarus, e-mail: sheleg ifftp.bas-net.by*

The heat capacity of $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ crystals, both nonirradiated and electronic irradiated has been measured by the adiabatic method within the 80-300 K temperature range. It was shown, that under influence of electronic irradiation the temperature region of ferroelectric phase has been extended. A smeared anomaly as small heat capacity increase inside the ferroelectric phase is found out in the vicinity of 275 K. The temperature dependence of the heat capacity in $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$ follows the theoretical law above T_c , that testifies to existence of incommensurate phase above T_c . The phase transition sequence in this crystals is described by phenomenological model for $A_2\text{BX}_4$ ferroelectrics with organic cation. The increase of the T_c under the influence of electronic irradiation is connected with specificity of discommensurations evolution near T_c with increasing of defect concentration.