

Об аномалии теплоемкости в реальных кристаллах KN_2PO_4

© И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: shnidshtein@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 12 октября 2005 г.
В окончательной редакции 6 марта 2006 г.)

Обсуждается эффект расщепления аномалии теплоемкости в кристаллах KN_2PO_4 . Показано, что этот эффект характерен для фазовых переходов I рода, близких к трикритической точке, и связан с особенностями дефектной структуры реального кристалла. Предложен способ описания экспериментально наблюдаемого расщепления в рамках теории Ландау с учетом возможности реализации устойчивых метастабильных состояний, характеризующихся обратным по отношению к приложенному электрическому полю направлением поляризации в полярной фазе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16873-а).

PACS:

1. Введение

Известно, что в кристаллах дигидрофосфата калия KN_2PO_4 (KDP) при температуре $T_c \approx 122$ К имеет место сегнетоэлектрический фазовый переход из тетрагональной нецентросимметричной фазы ($\bar{4}2m$), стабильной выше T_c , с орторомбическую полярную фазу ($mm2$), стабильную ниже T_c . Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что данный фазовый переход I рода, близкий к трикритической точке, весьма точно описывается в рамках феноменологической теории Ландау–Гинзбурга (ЛГ) [1]. Однако существуют также определенные свидетельства того, что в области шириной ≈ 1 К, включающей T_c , сравнение экспериментально определенных термодинамических переменных образцов кристалла KDP с расчетами, проведенными в рамках теории Ландау, обнаруживает количественные, а в ряде случаев и качественные несоответствия, не связанные с возможными корреляционными эффектами, которые должны быть пренебрежимо малы для данного одноосного сегнетоэлектрика, нецентросимметричного выше T_c [2]. В частности, температурная зависимость теплоемкости кристаллов KDP качественно различается у различных образцов, так что можно выделить два типа аномалий теплоемкости для этих кристаллов.

К первому типу относятся кривые, которые имеют классическую λ -образную форму, характерную для фазовых переходов, близких к трикритической точке [3–5]. Кривые, принадлежащие ко второму типу, демонстрируют эффект расщепления аномалии теплоемкости, состоящий в том, что в непосредственной окрестности температуры фазового перехода наблюдается два максимума теплоемкости [6–8]. При этом какого-либо дополнительного изменения структуры кристалла не происходит.

Впервые эффект расщепления аномалии теплоемкости в кристаллах группы KDP был описан в работе [7].

Исследованный в ней образец кристалла дидейтерофосфата калия (DKDP) имел аномалию теплоемкости с двумя максимумами, отстоящими друг от друга на 0.7 К.

Эффект расщепления аномалии теплоемкости в кристаллах KDP подробно рассмотрен в работе [8]. В ней представлены результаты исследования серии образцов, изготовленных из одного монокристалла KDP. Часть этих образцов при отсутствии внешнего электрического поля имела аномалии теплоемкости первого типа. Однако другая часть образцов демонстрировала эффект расщепления аномалии теплоемкости, как у образца кристалла DKDP, исследованного в работе [7].

Характер влияния внешнего электрического поля на каждый из двух максимумов теплоемкости оказался различным. Расположенный выше другого примерно на 0.5 К максимум, который авторы [8] рассматривают как основной при приложении к образцу поля заметно смещался вверх по температуре, размывался и уменьшался по абсолютной величине. Такое поведение находится в соответствии с поведением теплоемкости сегнетоэлектрического кристалла, предсказываемого теорией Ландау для фазового перехода I рода. Дополнительный максимум теплоемкости лишь незначительно смещался вверх по температуре, практически не изменял своего положения в пределах точности эксперимента и уменьшался по абсолютной величине гораздо медленнее основного максимума. На основании проведенной обработки и анализа экспериментальных данных авторами работы [8] сделан вывод о том, что „дополнительный максимум возникает за счет доменов и кристаллических дефектов, а не вследствие второго превращения структуры“. Однако тут же они отмечают, что „качественная связь между образованием доменов и поведением аномалии теплоемкости пока не видна“.

В [6] обращено внимание на то, что в работе [8] изучались образцы, покрытые электродами. Авторы [6] измерили теплоемкость одного и того же образца KDP

до и после напыления на него золотых электродов. Аномалия теплоемкости этого образца сначала имела только один максимум теплоемкости, однако после напыления электродов наблюдался эффект расщепления аномалии теплоемкости, при котором образовался дополнительный максимум, смещенный относительно основного на 0.1 К вверх по температуре. Авторы работы [6] делают вывод о том, что за такое поведение теплоемкости ответственны дефекты типа поврежденных кристалла, возникшие в результате напыления на образец электродов. По их мнению, наличие таких дефектов в поверхностном слое кристалла влияет на эволюцию доменной структуры при изменении температуры, и дополнительный максимум отвечает температуре перестройки доменной структуры, состоящей в разрушении индуцированных дефектами мелких доменов и образовании крупных доменов, отвечающих равновесному состоянию кристалла.

Связь между электродами и эффектом расщепления аномалии теплоемкости, однако, не представляется доказанной, поскольку в работе [9], при проведении dilatометрических исследований образца кристалла KDP, у которого электроды отсутствовали, наблюдалось два скачка удлинения, отстоящих друг от друга на 0.01 К.

В настоящей работе сделана попытка последовательно рассмотреть эффект расщепления аномалии теплоемкости в реальных кристаллах KDP в рамках феноменологической теории с учетом некоторых предположений о характере связи доменной и дефектной структур кристалла. Мотивом для такого рассмотрения послужили наши новые экспериментальные данные о температурной зависимости теплоемкости кристалла KDP, выращенного из раствора, содержащего примесь красителя Chicago Sky Blue (CSB), избирательно входящего в пирамидальные секторы роста кристалла.

2. Экспериментальные результаты

Данные о теплоемкости образца, вырезанного из пирамидального сектора роста кристалла KDP + CSB, опубликованы нами в работе [10]. Температурная зависимость теплоемкости образца, вырезанного из призматического сектора этого кристалла, приведена на рис. 1. На этом же рисунке для сравнения показаны значения теплоемкости пирамидального сектора этого кристалла.

Измерения теплоемкости в интервале температур 4–162 К проводились с помощью адиабатического калориметра БКТ-3 фирмы „Термис“. Образец представлял собой цилиндр диаметром 8 мм и высотой 12 мм. Задаваемый температурный шаг варьировался от 2 К вдали от температуры фазового перехода до 0.02 К в ее непосредственной окрестности. Точность эксперимента в указанном интервале температур составляла 0.5%.

Значение теплоемкости за пределами приведенного на рис. 1 температурного интервала полностью соответствуют данным, полученными авторами работ [3–5]

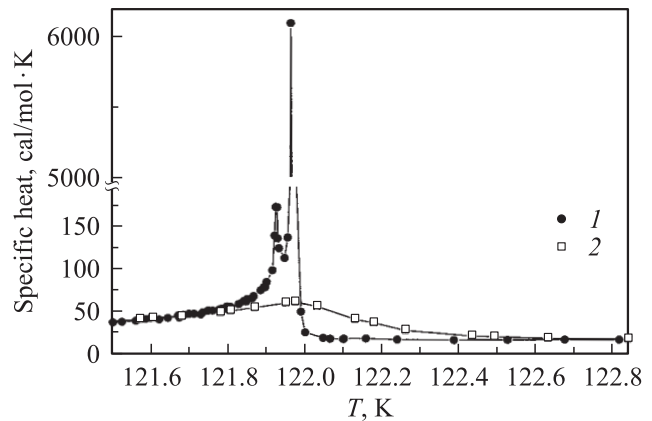


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристалла KDP, выращенного из раствора, содержащего примесь органического красителя CSB, в области фазового перехода. 1, 2 — призматический и пирамидальный секторы соответственно.

(для удобства сравнения значения теплоемкости представлены в единицах $\text{cal/mol} \cdot \text{K}$). В непосредственной окрестности фазового перехода наблюдалось воспроизводимое расщепление аномалии теплоемкости. Температура основного максимума лежит в пределах $121.965 \pm 0.007 \text{ K}$, а температура дополнительного максимума — в пределах $121.925 \pm 0.002 \text{ K}$. Значения теплоемкости при этих температурах составляют величину порядка 10^3 и $173 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$. Величина скрытой теплоты, которую можно оценить по данным работы [5], должна была иметь значение, лежащее в пределах 10–40 J/mol . Ясно, что вызванная этим возможная ошибка в определении значений теплоемкости при T_c составляет величину порядка 0.1%.

3. Обсуждение результатов

Ранее в работе [10] мы показали, что основной эффект влияния красителя CSB на теплоемкость пирамидального сектора кристалла KDP заключается в возникновении достаточного сильного смещающего поля $E = 1.71 \text{ kV/cm}$, искажающего форму аномалии теплоемкости. Расчет спонтанной поляризации из данных о теплоемкости исследованного в [10] образца показал, что наблюдаемая форма аномалии теплоемкости качественно соответствует ситуации, при которой в части кристалла формируется метастабильное состояние, характеризующее спонтанной поляризацией, направленной против смещающего поля.

Более детальный анализ данных о теплоемкости пирамидального сектора кристалла KDP + CSB затрудняется тем, что, как выяснено нами в работах [11,12], качество этой части кристалла довольно низкое, и поэтому использование термодинамического потенциала с коэффициентами, определенными для номинально чистого кристалла, неоправдано. Критерием качества служила

величина диэлектрической проницаемости вблизи температуры фазового перехода в полярной фазе и при комнатных температурах. С другой стороны, те же самые диэлектрические измерения показали, что качество образцов, вырезанных из призматических секторов роста кристалла KDP + CSB, превышает определенное по такому же критерию качество образцов номинально чистых кристаллов KDP. Поэтому мы имели возможность использовать для описания поведения образца, вырезанного из призматического сектора кристалла KDP + CSB, термодинамический потенциал ЛГ вида

$$\Phi = \Phi_0 + 1/2\alpha(T - T_0)P^2 + 1/4\beta P^4 + 1/6\gamma P^6 + 1/8\xi P^8 - EP, \quad (1)$$

где $\alpha = 4.0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; $\beta = -1.3 \cdot 10^{-11} \text{ esu}$ и $\gamma = 3 \cdot 10^{-19} \text{ esu}$ — значения, определенные в [1]; Φ_0 — часть термодинамического потенциала, не связанная с переходом; E — электрическое поле; T_0 — экстраполированная температура Кюри; ξ — фактически подгонный параметр, варьируемый в работе [1] в пределах $1-3 \cdot 10^{-27} \text{ esu}$. При этом величина электрического критического поля E_c , устраняющего скачок поляризации в точке Кюри, была оценена как 100–300 V/cm.

Исходя из данных, представленных на рис. 1 и установленное в [1] факта малости значения электрического критического поля E_c в кристаллах KDP, мы пришли к заключению о том, что высокие значения теплоемкости при температуре T_c обусловлены смещением фазового перехода в нашем образце в сторону электрической критической точки. Кроме того, наличие двух максимумов теплоемкости можно рассматривать как следствие специфической неоднородности образца, на характере которой мы остановимся далее.

Качественную информацию такого рода для кристалла, испытывающего сегнетоэлектрический фазовый переход, близкий к трикритической точке, можно получить, используя результаты, полученные Дюкеком и Фальком в работе [13], где на основе теории ЛГ были подробно рассмотрены фазовая диаграмма одноосного сегнетоэлектрического кристалла с фазовым переходом I рода, близким к трикритической точке, а также поведение его теплоемкости вблизи электрической критической точки. Часть полученной ими фазовой диаграммы, конкретизированная путем подстановки в расчетные формулы значений коэффициентов термодинамического потенциала (1), приведена на рис. 2, а.

Видно, что на этой фазовой диаграмме помимо обычных равновесных состояний, когда поляризация кристалла ориентирована вдоль электрического поля, разрешенными условиями устойчивости оказываются также состояния, при которых поляризация ориентирована против поля. По существу, такие состояния являются метастабильными. Существенно, однако, что теплоемкость кристалла вблизи температуры фазового перехода различна в зависимости от того, в каком из состояний,

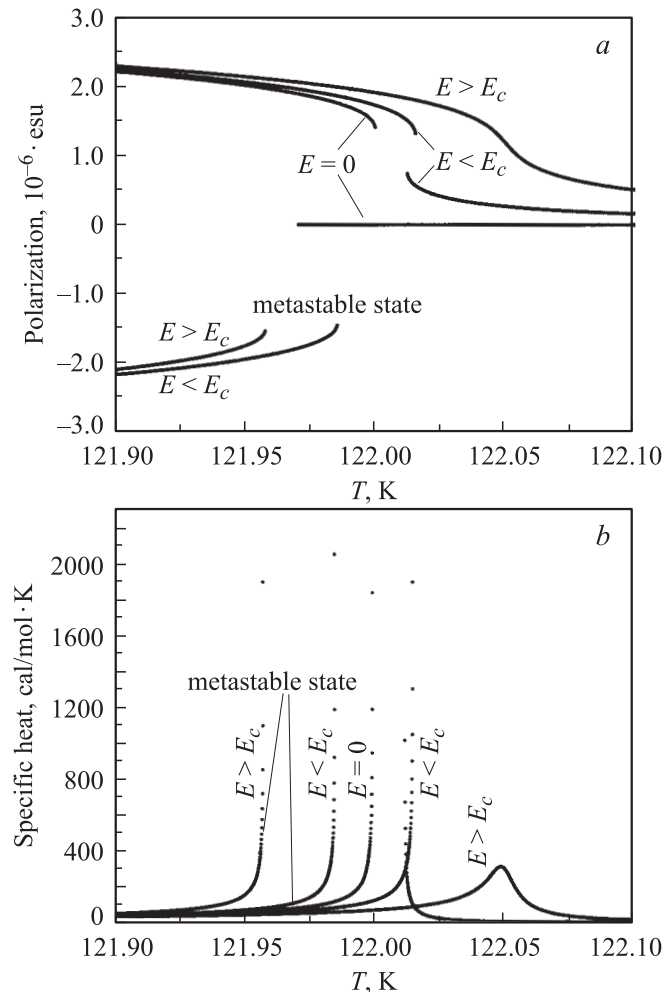


Рис. 2. а — часть фазовой диаграммы, полученной в [12], рассчитанная для кристалла KDP с параметрами, взятыми из [1]; б — температурные зависимости теплоемкости для кристалла KDP, находящегося в стабильном (P_s , параллельно электрическому полю) и метастабильном (P_s , антипараллельно электрическому полю) состояниях.

абсолютно устойчивым или метастабильным, он находится (рис. 2, б). Как известно, теплоемкость пропорциональна абсолютной величине производной квадрата поляризации по температуре. Эта величина вблизи точки потери устойчивости соответствующего состояния может принимать сколь угодно большие значения, поэтому возможно существование интервала температур, в котором различие между теплоемкостью устойчивого и метастабильного состояний не является малым.

Если кристалл, обладающий фазовой диаграммой Дюкека и Фалька содержит дефекты и под их влиянием оказывается в относительно устойчивом униполярном состоянии, характеризуемом неоднородным поляризационным профилем, теплоемкость такого кристалла будет определяться также значением относительного объема части кристалла, находящегося в метастабильном состоянии.

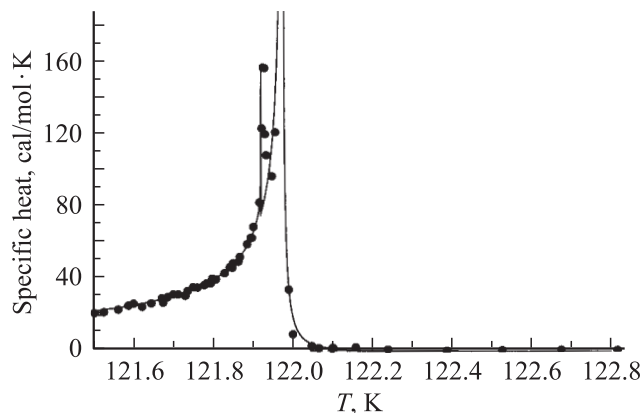


Рис. 3. Температурная зависимость аномальной части теплоемкости: точки — эксперимент, сплошная линия — расчет в соответствии с уравнениями (1) и (2) для следующих значений параметров: $T_0 = 121.91$ К, $E = 141$ В/см, $s = 4\%$. При используемых значениях коэффициентов (1) была получена величина $E_c = 147$ В/см.

Обозначив этот объем буквой s , для теплоемкости такого кристалла получим

$$C = C_{\text{latt}} + (1 - s)C(P_+) + sC(P_-), \quad (2)$$

где $P_+(T)$ и $P_-(T)$ — значения поляризации кристалла в стабильном и метастабильном состояниях.

Воспользовавшись потенциалом вида (1), мы определяли величину T_0 непосредственно из экспериментальных значений теплоемкости призматического сектора кристалла $\text{KDP} + \text{CSB}$, приведенных на рис. 1, предварительно определив из них же значение смещающего поля E . При этом была использована определенная нами в [10] фоновая теплоемкость KDP . Далее было рассчитано значение s , которое, кроме указанных параметров, зависит также от величины теплоемкости в точке дополнительного максимума. Теплоемкость, определенная исходя из соотношений (1) и (2), приведена на рис. 3. Из этого рисунка видно, что проведенное формальное рассмотрение находится не только в качественном, но и в количественном соответствии с экспериментом во всей области фазового перехода, кроме узкой окрестности вблизи минимума, разделяющего основной и дополнительный максимумы теплоемкости.

С учетом отмеченного выше высокого качества образца принципиально важным является вопрос о природе метастабильных состояний, ответственных за расщепление аномалии теплоемкости. При этом наиболее существенным является вопрос о происхождении внутреннего смещающего поля, ответственного за расщепление аномалии теплоемкости. На этот вопрос можно, по-видимому, ответить, обратившись к работе [14], в которой проанализирована связь между поляризационным профилем сегнетоэлектрического кристалла и профилем распределения в нем дефектов типа „случайная температура“. Показано, что при наличии в кристалле

блоков с различной концентрацией дефектов такого типа скачок концентрационного профиля дефектов приводит к возникновению на границах блоков смещающего электрического поля, способного „удержать“ доменную структуру в объеме части блоков в метастабильном состоянии. По-видимому, в нашем случае (кристалл KDP , выращенный из раствора с примесью органического красителя) разбиение кристалла на блоки естественным образом связано с неизбежными градиентами весьма малых концентраций примеси в кристалле.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Рашковичу за содействие в выполнении данной работы.

Список литературы

- [1] E. Sandvold, K. Fossheim. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 1481 (1986).
- [2] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1995).
- [3] C.C. Stephenson, J.G. Hooley. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1397 (1944).
- [4] B.A. Strukov, M. Amin, V.A. Kopchik. *Phys. Stat. Sol.* **27**, 741 (1968).
- [5] W. Reese, L.F. May. *Phys. Rev.* **162**, 510 (1967).
- [6] E. Sandvold, T. Laegreid, K. Fossheim, J.O. Fossum. *Phase Transitions* **11**, 145 (1988).
- [7] W. Bantle. *Helv. Phys. Acta* **15**, 373 (1942).
- [8] Г. Помпе, Э. Хегенбарт. *ФТТ* **12**, 455 (1970).
- [9] С.Р. Гарбер, Л.А. Смоленко. *ЖЭТФ* **55**, 2031 (1968).
- [10] И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков, С.В. Грабовский, Т.В. Павловская, Л. Карман. *ФТТ* **43**, 2179 (2001).
- [11] B.A. Strukov, I.V. Shnidshtein, T.V. Pavlovskaya, S.V. Grabovsky, Y. Uesu, M. Fukunaga, L. Carman. *Ferroelectrics* **267**, 329 (2002).
- [12] С.В. Грабовский, И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков. *ФТТ* **45**, 518 (2003).
- [13] G. Dukek, G. Falk. *Z. Phys.* **240**, 93 (1970).
- [14] A.M. Bratkovsky, A.P. Levanyuk. *Cond-mat/0402100* (2004).