

# Влияние электронного облучения на теплоемкость кристаллов $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ в области фазовых переходов

© Т.И. Декола, А.У. Шелег, Н.П. Теханович

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

E-mail: sheleg@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 20 июля 2001 г.)

Калориметрическим методом в области существования сегнетоэлектрической фазы исследована теплоемкость кристалла  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ , необлученного и облученного электронами. Показано, что под влиянием электронного облучения температурная область существования сегнетоэлектрической фазы расширяется. Подтверждено, что выше точки Кюри  $T_{c1}$  в кристалле существует несоизмерная фаза. Установлено, что последовательность фазовых переходов в  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$  описывается феноменологической моделью для сегнетоэлектрика типа  $\text{A}_2\text{BX}_4$  с органическим катионом.

Кристалл диметиламмонийхлоркупрата  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$  ((DMA) $_2\text{CuCl}_4$ ) является представителем большого семейства кристаллов типа  $\text{A}_2\text{BX}_4$  и входит в группу с общей формулой  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{MeCl}_4$  (Me: Co, Zn, Cu, Cd). В кристалле (DMA) $_2\text{CuCl}_4$  наблюдаются два фазовых перехода (ФП) первого рода при  $T_{c1} = 279.5 \text{ K}$  и  $T_{c2} = 253 \text{ K}$ , между которыми существует сегнетоэлектрическая фаза (СФ) [1,2]. Авторы [3] исследовали температурную зависимость двупреломления (DMA) $_2\text{CuCl}_4$  и по косвенным признакам пришли к заключению, что в области температур 296–279.5 K в этом кристалле существует несоизмерная фаза (НФ). Нами в [4] было проведено исследование влияния  $\gamma$ -облучения на теплоемкость кристалла

(DMA) $_2\text{CuCl}_4$  и показано, что с ростом дозы  $\gamma$ -облучения температурная область существования СФ увеличивается, что находится в противоречии с результатами по влиянию  $\gamma$ -облучения на температуру Кюри  $T_{c1}$  для других сегнетоэлектрических кристаллов. Как правило, при  $\gamma$ -облучении температура ФП  $T_{c1}$  с ростом дозы облучения уменьшается [5–8]. Поэтому представляло интерес исследовать влияние электронного облучения на ФП в (DMA) $_2\text{CuCl}_4$  и провести анализ полученных результатов.

Измерение теплоемкости проводилось на установке УНТО (установка низкотемпературная теплофизическая образцовая) с автоматическим регулированием температуры в вакуумном адиабатическом калориметре при дискретной подаче тепла на образец ( $m = 4.559 \text{ g}$ ).

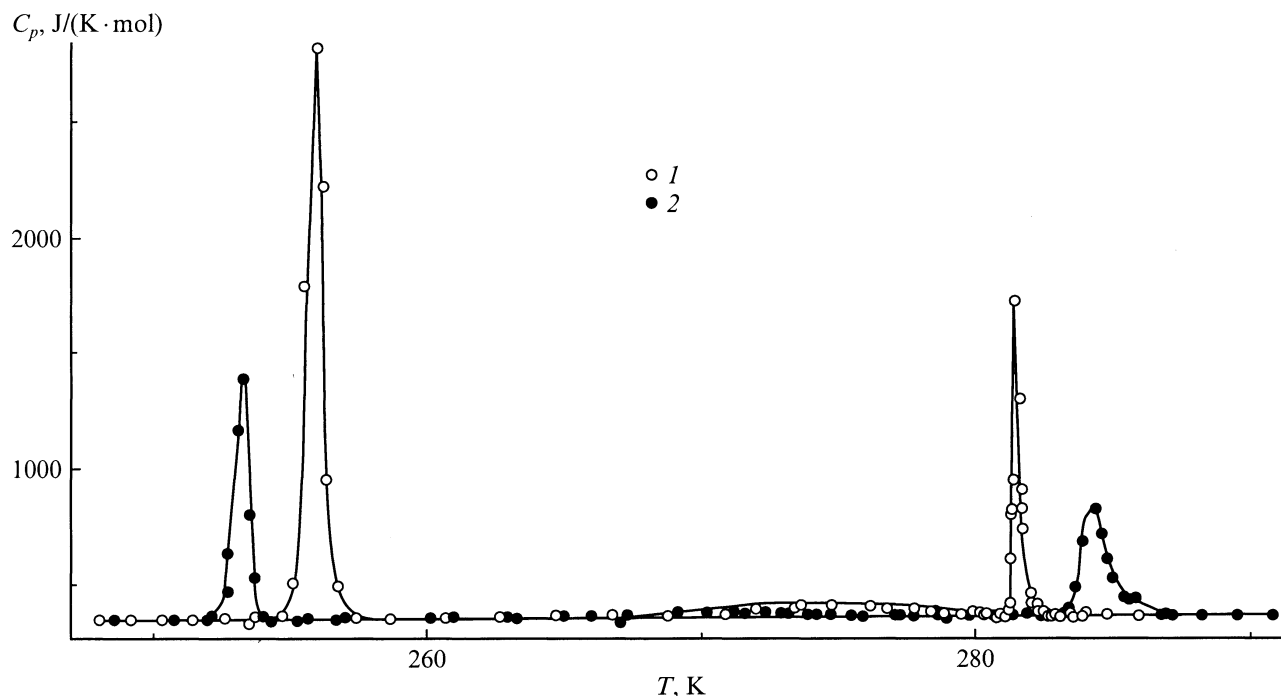


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ . 1 — до облучения, 2 — после облучения.

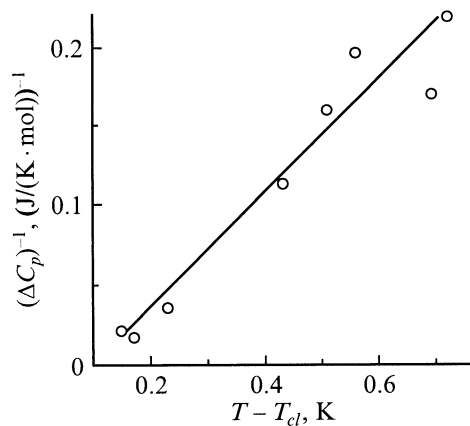


Рис. 2. Зависимость  $(\Delta C_p)^{-1}$  от  $T - T_{c1}$  кристалла  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ .

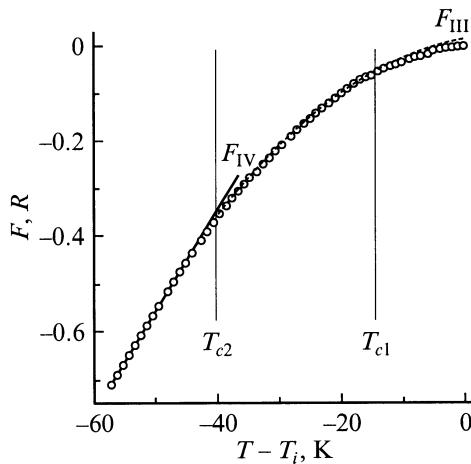


Рис. 3. Температурная зависимость свободной энергии кристалла  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ .

Скорость нагрева образца была 0.01–0.08 K/min. Измерения теплоемкости осуществлялись через 0.2–1.5 K с точностью 0.3%. Облучение электронами потоком  $10^{15} \text{ e/cm}^2$  проводилось при комнатной температуре на ускорителе электронов с энергией 6 MeV.

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости образцов  $(\text{DMA})_2\text{CuCl}_4$ , необлученного (1) и подвергнутого электронному облучению (2). Как видно из этого рисунка, в области ФП при  $T_{c2} = 256 \text{ K}$  и  $T_{c1} = 281 \text{ K}$  на кривой  $C_p(T)$  наблюдаются аномалии в виде максимумов. Для образца, облученного электронами, аномалия при  $T_{c2} = 256 \text{ K}$  смещается в область более низких температур, при  $T_{c1} = 281 \text{ K}$  — в область более высоких температур; обе аномалии уменьшаются по высоте и размываются — эффект, аналогичный наблюдающемуся при  $\gamma$ -облучении [4]. Аномалия теплоемкости при  $T_{c1} = 281 \text{ K}$  несимметрична: в области температур выше ФП НФ–СФ теплоемкость спадает медленнее. Известно, что несоразмерная („синусоидальная“) фаза переходит в солитонный режим при приближении к точке  $T_{c1}$ , где распределение поляризации представляется в виде соразмерных обла-

стей, разделенных доменными стенками или солитонами. В одногармоническом приближении аномальная часть теплоемкости не испытывает существенных изменений при понижении температуры (в области  $T > T_{c1}$ ) [9]. Тем не менее, согласно [10], за счет доменообразной солитонной структуры теплоемкость с приближением к  $T_{c1}$  должна увеличиваться по закону  $\Delta C_p \sim \{(T - T_{c1}) \times [\ln(T - T_{c1})]\}^{-2}$ . Построенная для  $(\text{DMA})_2\text{CuCl}_4$  зависимость  $(\Delta C_p)^{-1} \sim (T - T_{c1})$ , приведенная на рис. 2, линейна в интервале  $T_{c1} + 0.1 \text{ K} < T < T_{c1} + 0.8 \text{ K}$ , что согласуется с результатами теории. Поэтому для  $(\text{DMA})_2\text{CuCl}_4$  сопоставление полученных экспериментальных данных с теоретической зависимостью свидетельствует в пользу того, что фаза, существующая при температурах  $T > T_{c1}$  в этом кристалле, является несоразмерной.

В [11] 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  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ . Предложенная феноменологическая модель принципиально не отличается от варианта для кристаллов  $A_2BX_4$  с металлическим катионом, примененного к ряду представителей семейства:  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ . Используя разложения свободной энергии для СФ (III)  $F_{\text{III}}$  и сегнетоэластической фазы (IV)  $F_{\text{IV}}$ , приведенные в [12] (обозначения сохранены), можно проанализировать температурную зависимость свободной энергии исследуемого кристалла. На рис. 3 приведена температурная зависимость свободной энергии  $(\text{DMA})_2\text{CuCl}_4$  в единицах  $R$ , полученная из измеренных значений теплоемкости (за нулевой уровень принималась  $T_i = 296 \text{ K}$  — температура ФП в НФ, взятая из [3]). Видно, что в рамках используемой нами модели теоретические кривые  $F_{\text{III}}$  и  $F_{\text{IV}}$ , рассчитанные по методу наименьших квадратов, в температурных областях существования соответствующих фаз достаточно хорошо описывают экспериментальные зависимости  $F(T)$ . Отклонения экспериментальных точек от феноменологических зависимостей в области ФП показывают неприменимость теории Ландау непосредственно вблизи точки ФП.

Как видно из рис. 1, в  $(\text{DMA})_2\text{CuCl}_4$  после электронного облучения наблюдается сдвиг точки Кюри в сторону высоких температур, так же как в [4] под влиянием  $\gamma$ -облучения для этого же кристалла и в [13] для  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ . Как известно, в сегнетоэлектриках обычно происходит понижение температуры сегнетоэлектрического ФП как следствие подавления сегнетоэлектрических свойств после облучения. Вырождение сегнетоэлектрического состояния в  $(\text{DMA})_2\text{CuCl}_4$  с ростом дозы облучения проявляется в уменьшении величины аномалий теплоемкости (рис. 1), т.е. в понижении энергии, связанной с ФП, которое свидетельствует об уменьшении величины спонтанной поляризации, поскольку из термодинамической теории известно [14], что изменение энергии перехода пропорционально  $P_s$ .

Известно, что вблизи  $T_{c1}$  в НФ возникают полярные области со взаимно противоположными направления-

ми спонтанной поляризации, разделенные доменными стенками или фазовыми солитонами. Отсюда следует сложный характер трансформации НФ и СФ. Переход НФ–СФ в этом случае определяется термодинамикой солитонов, которые являются полумакроскопическими объектами [15]. Согласно модели фазовых солитонов, переход в СФ при  $T_{c1}$  осуществляется при непрерывном росте полярных областей за счет движения солитонов [16]. Период такой солитонной решетки увеличивается при приближении температуры к  $T_{c1}$ . Параметром перехода НФ–СФ является плотность солитонов (или период модуляции), которая стремится к нулю при  $T \rightarrow T_{c1}$ . Тем не менее в реальных кристаллах плотность солитонов может сохранять значительную величину при  $T < T_{c1}$ , что наблюдалось для ряда кристаллов. В СФ ширина полярных областей НФ может достигать размера „обычного“ сегнетоэлектрического домена ( $\geq 10^4 \text{ \AA}$ ) [17]. Видимо, дополнительный максимум теплоемкости при  $T \approx 275 \text{ K}$ , обнаруженный нами для  $(\text{DMA})_2\text{CuCl}_4$  в СФ (рис. 1), обусловлен релаксационным движением солитонов, не распавшихся ниже  $T_{c1}$ . Следует отметить, что в [1] в том же температурном интервале наблюдались нелинейность относительно удлинения от температуры и небольшая аномалия теплоемкости.

Установление термодинамического равновесия в реальном кристалле происходит через создание, аннигиляцию и диффузию солитонов. Однако, если солитоны „пиннингуются“ дефектами и примесями, эти процессы нарушаются и возникает задержка в установлении периода равновесной структуры, отвечающей несоразмерной волне модуляции смещений атомов. Возникающее метастабильное состояние поддерживается до тех пор, пока система не преодолеет энергию пиннинга (как правило, такие состояния достаточно устойчивы и для них характерна очень медленная релаксация к равновесному состоянию) [15].

Эффект пиннинга солитонов на кристаллической решетке, примесях и дефектах наиболее существенно проявляется вблизи  $T_{c1}$ , когда амплитуда несоразмерной модуляции достигает насыщения, расстояние между солитонами достаточно велико, а взаимодействие между ними мало. Кинетику перехода из НФ в СФ в кристалле с дефектами можно представить следующим образом. Положение солитонов, разделяющих соразмерные области, на которые разбивается кристалл вблизи  $T_{c1}$ , фиксируется дефектами. Распределение поляризации в этом случае определяется пространственным распределением дефектов. Переход в СФ при понижении температуры происходит в низкотемпературной области НФ, где влияние дефектов в результате слабого взаимодействия между солитонами становится доминирующим. Температура этого перехода, видимо, определяется равенством энергий взаимодействия между солитонами и энергии закрепления солитонов дефектами. При возрастании температуры взаимодействие между солитонами становится преимущественным. При увеличении концентрации дефектов солитонная структура сильнее закрепляется на дефектах. Для установления равновесного со-

стояния („депиннинга“) необходимо повышение энергии взаимодействия между солитонами, которое достигается повышением температуры перехода, что и наблюдается экспериментально (рис. 1).

Таким образом, при приближении к точке перехода НФ–СФ в области  $T < T_{c1}$  взаимодействие локальных полей дефектов, индуцированных облучением, с волной несоразмерных смещений становится решающим фактором, который приводит к пиннингу солитонов на дефектах. Как следствие с возрастанием концентрации дефектов наблюдается повышение температуры перехода  $T_{c1}$  для  $(\text{DMA})_2\text{CuCl}_4$ . Такой же эффект наблюдается в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  и  $(\text{DMA})_2\text{CuCl}_4$  [4,13] под действием  $\gamma$ -облучения. Видимо, подобное поведение температуры ФП НФ–СФ свойственно и для других сегнетоэлектрических кристаллов с НФ и различной степенью дефектности, что объясняется взаимодействием солитонов с дефектами кристаллической решетки.

Как видно из рис. 1, аномалия в области  $T \approx 275 \text{ K}$  исчезает под действием электронного облучения. Размытие этой аномалии, видимо, связано с уменьшением подвижности солитонов вследствие пиннинга на дефектах, что приводит к уменьшению вклада в  $C_p(T)$ . Аналогичный эффект был получен при  $\gamma$ -облучении этого же кристалла [4].

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Куриловичу за помощь при облучении образцов.

## Список литературы

- [1] З.А. Боброва, В.М. Варикаш. Докл. АН Беларуси **30**, 6, 510 (1986).
- [2] З.А. Боброва, В.М. Варикаш, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов. Кристаллография **32**, 1, 255 (1987).
- [3] О.Г. Влох, В.Б. Капустянык, И.И. Половинко. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 6, 1143 (1990).
- [4] А.У. Шелег, Т.И. Декола, Н.П. Теханович. ФТТ **43**, 6, 1086 (2001).
- [5] Б.А. Струков, С.А. Тараскин, А.Б. Сувханов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **55**, 3, 539 (1991).
- [6] В.А. Strukov, S.A. Taraskin, V.A. Fedorikhin, K.A. Minaeva. J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 7, (1980).
- [7] А.У. Шелег, Т.И. Декола, Н.П. Теханович, Е.Ф. Андреев. Неорган. материалы **36**, 4 (2000).
- [8] А.У. Шелег, Т.И. Декола, Н.П. Теханович. ФТТ **42**, 5, 922 (2000).
- [9] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. ФТТ **18**, 6, 1927 (1976).
- [10] В.А. Головки. ЖЭТФ **94**, 182 (1988).
- [11] Н. Mashiyama. J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 6, 2270 (1980).
- [12] A. Lopez-Echarri, I. Ruiz-Larrea, M.J. Tello. Phys. Stat. Sol. (b) **154**, 143 (1989).
- [13] А.У. Шелег, Т.И. Декола, Н.П. Теханович. ФТТ **40**, 6, 1106 (1998).
- [14] С.А. Тараскин, Б.А. Струков, В.А. Федорихин, Н.В. Белугина, В.А. Мелешина. ФТТ **19**, 10, 2936 (1977).
- [15] P. Prelovsek, A. Levstik. Phase Trans. **16/17**, 325 (1989).
- [16] A. Levstik, P. Prelovsek, C. Filipic, B. Zeks. Phys. Rev. **B25**, 3416 (1982).
- [17] K. Hamano, Y. Ikeda, T. Fujimoto, K. Ema, S. Hirotsu. J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 8, 2278 (1980).