

- [5] Jonscher A.K., Haidar A.R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. Pt 1. V. 82. N 12. P. 3553-3560.
 [6] Соловьев В.Г. // Автореф. канд. дис. Л., 1991.
 [7] Марков В.Н., Соловьев В.Г. // ПТЭ. 1988. № 5. С. 205-206.
 [8] Марков В.Н., Соловьев В.Г. // ПТЭ. 1990. № 5. С. 232-234.
 [9] Gross B. // Z.für Kristallog. 1935. Bd 92. S. 284-292.
 [10] Freeman D.C., Stamires D.N. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 3. P. 799-806.

Псковский государственный
 педагогический институт
 им. С.М.Кирова

Поступило в Редакцию
 2 октября 1992 г.
 В окончательной редакции
 18 декабря 1992 г.

УДК 539.12.04:536.63

© Физика твердого тела, том 35, № 5, 1993
 Solid State Physics, vol. 35, N 5, 1993

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В K_2ZnCl_4 В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР ПО ДАННЫМ ТЕПЛОЕМКОСТИ

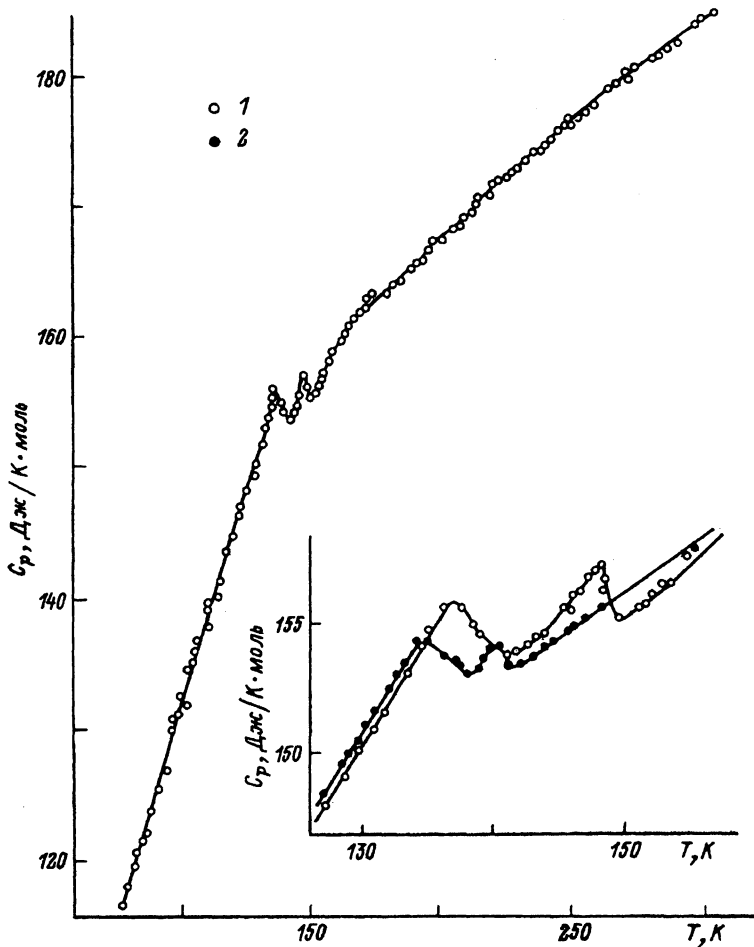
Н.П.Тезанович, А.У.Шелег, Н.Ф.Курилович

Как известно, кристаллы семейства A_2BX_4 испытывают последовательность фазовых переходов из параэлектрической фазы в несоизмеримую, затем в сегнетоэлектрическую. K_2ZnCl_4 является типичным представителем этого семейства. Многочисленными экспериментами установлено, что несоизмеримая фаза в K_2ZnCl_4 существует в интервале температур 553-403 К, где $T_i = 553$ К соответствует переходу параэлектрическая-несоизмеримая фаза, а $T_c = 403$ К соответствует переходу несоизмеримая-сегнетоэлектрическая фаза.

В ряде работ при исследовании тепловых [1,2], упругих [3] и оптических [4] свойств K_2ZnCl_4 показано, что при $T \approx 145$ К в этом кристалле существует низкотемпературный фазовый переход (НТФП), причем, как предполагается в [1,3], это сегнетоэластический ФП первого рода. В [5] методом ЯКР показано, что НТФП в K_2ZnCl_4 при $T = 145$ К второго рода. Недавно в [6] отмечено, что при $T = 148$ К, т.е. на 3 К выше НТФП, в K_2ZnCl_4 наблюдается небольшой скачок диэлектрической постоянной. Более того, в [6] методом дифракции нейтронов в интервале 144.5-148.0 К обнаружена новая несоизмеримая фаза с волновым вектором модуляции

$$q = (0.5 \pm \delta)a_0^* + 0.5b^*.$$

Несмотря на то что имеется большое число работ, посвященных исследованию НТФП в K_2ZnCl_4 , пока нет единого мнения как о температуре самого перехода (или переходов), так и о его природе. Имеющиеся в литературе разногласия скорее всего обусловлены предысторией образцов (методы и технологические параметры выращивания, отжиг, дефектность, примеси).



Температурная зависимость теплоемкости кристалла K_2ZnCl_4 до облучения (1) и после γ -облучения дозой $1.7 \cdot 10^8$ рентген (2).

Целью настоящей работы являлось исследование теплоемкости кристаллов K_2ZnCl_4 в области низких температур и выяснение влияния γ -облучения на температурную зависимость теплоемкости в области существования НТФП.

Исследования теплоемкости чистых и γ -облученных кристаллов K_2ZnCl_4 проведено нами в области температур 80–300 К. Измерения проводились в вакуумном адиабатическом калориметре при дискретном вводе тепла в калориметр через интервалы температур 0.8–1.5 К. Образец нагревался со скоростью 0.02–0.05 К/мин. Масса монокристаллического образца 5.5805 г. Точность измерения 0.3%.

На рисунке представлена температурная зависимость теплоемкости кристалла K_2ZnCl_4 , полученная в результате нескольких серий измерений. Как видно из этого рисунка, в интервале температур 130–160 К (область существования НТФП) наблюдаются аномалии теплоемкости в виде двух последовательных максимумов при температурах 137.4 и

Термодинамические функции необлученного кристалла K_2ZnCl_4

T, K	C_p	$S(T) - S_{60}$	$\Phi(T) - \Phi_{60}$	$H(T) - H_{60}$
	Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹			Дж · моль ⁻¹
60.0	103.99	0.000	0.000	0.000
70.0	109.95	16.52	2.587	1069.7
80.0	117.21	31.70	6.551	2205.5
90.0	125.20	45.98	11.330	3417.5
100.0	132.48	59.56	16.588	4705.9
110.0	138.50	72.48	22.123	6060.8
120.0	143.92	84.77	27.806	7472.9
130.0	148.42	96.48	33.552	8934.6
140.0	152.18	107.62	39.302	10438
150.0	155.25	118.23	45.018	11975
160.0	159.05	128.37	50.674	13546
170.0	161.45	138.09	56.254	15149
180.0	163.57	147.38	61.745	16774
190.0	165.60	156.28	67.138	18420
200.0	167.25	164.82	72.431	20084
210.0	169.15	173.03	77.619	21766
220.0	171.10	180.95	82.704	23467
230.0	173.05	188.60	87.687	25188
240.0	174.45	195.99	92.569	26925
250.0	176.21	203.15	97.353	28678
260.0	177.70	210.10	102.04	30448
270.0	179.20	216.83	106.63	32233
280.0	181.05	223.38	111.14	34034
290.0	182.62	229.77	115.55	35852
300.0	184.11	235.98	119.89	37686

148 К. В области переходов было проведено несколько серий измерений. Характерно, что аномалии во всех сериях наблюдались при одних и тех же температурах. Разница была в абсолютных значениях теплоемкости, и чем дальше от точки фазового перехода начинались измерения, тем лучше было совпадение значений теплоемкости. Затем образец был подвергнут γ -облучению дозой $D = 1.7 \cdot 10^8$ рентген. В 52 точках была измерена теплоемкость облученного кристалла K_2ZnCl_4 . На рисунке (вставка) приведены результаты измерений. Видно, что значения теплоемкости в точках перехода облученного кристалла значительно меньше, чем необлученного. Кроме того, в облученном кристалле аномалии в виде максимумов на кривой теплоемкости смещаются в область низких температур, причем расстояние между ними уменьшается. Положение точек переходов в облученном кристалле соответствует температурам 134.5 и 140.4 К. Методом графического интегрирования из экспериментальных значений теплоемкости рассчитаны энтальпии переходов. Они равны 57.7 ± 0.5

и 13.3 ± 0.2 Дж · моль⁻¹ для необлученного кристалла, 26.3 ± 0.2 и 2.7 ± 0.1 Дж · моль⁻¹ для кристалла, облученного дозой 1.7×10^8 рентген.

Из рисунка видно, что если в области переходов в облученном кристалле теплоемкость уменьшается, то в области температур выше переходов значение теплоемкости несколько увеличивается, что согласуется с выводами теории фазовых переходов в реальных (дефектных) кристаллах [7]. Аналогичные результаты исследования влияния γ -облучения на теплоемкость кристаллов ТГСелполучены в [8].

Используя экспериментальные значения теплоемкости, по сглаженной кривой мы рассчитали термодинамические функции кристалла K_2ZnCl_4 (см. таблицу). Как видно, в области температур 130–160 К существуют два фазовых перехода, а между ними, как утверждается в [6], появляется несоизмеримая фаза, температурная область которой уменьшается после облучения.

Характерной особенностью γ -облученных кристаллов является появление избыточной теплоемкости при температурах выше температур фазовых переходов и смещение точек фазовых переходов в область более низких температур. Интересно отметить, что аномалия при $T_i = 148$ К, соответствующая переходу в несоизмеримую фазу [6], смещается после облучения значительно больше, чем пик при $T_c = 137.4$ К. Кроме того, рассчитанные нами величины энтальпий переходов как чистого, так и γ -облученного кристаллов при T_i в несколько раз меньше, чем при T_c . Обращает на себя внимание и тот факт, что γ -облучение значительно больше „воздействует“ на переход при T_i , чем при T_c . Учитывая, что переход симметричная-несоизмеримая фаза (T_i), как правило, является переходом второго рода, а переход несоизмеримая-соизмеримая фаза (T_c) — переходом первого рода [9], а также учитывая характер влияния γ -облучения на обнаруженные нами аномалии на температурной зависимости теплоемкости, можно утверждать, что между этими аномалиями в K_2ZnCl_4 существует несоизмеримая фаза. Хотя следует отметить, что в [2] обнаружена только одна аномалия в виде пика на температурной зависимости теплоемкости K_2ZnCl_4 при $T = 143.5$ К. Причины различия результатов наших исследований и результатов работы [2], по-видимому, заключены в самих образцах, в их предыстории.

Авторы выражают благодарность И.А.Афонской и К.В.Иоджковской за предоставленные образцы кристаллов.

Список литературы

- [1] Флеров И.Н., Кот Л.А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2411–2425.
- [2] Flerov I.N., Yamaguchi T., Sawada S.H., Gorev M.V., Aleksandrov K.S. // J. Phys. Soc. Jap. 1992. V. 61. N 5. P. 1606–1608.
- [3] Шувалов Л.А., Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Санников Д.Г. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 1. С. 272–274.
- [4] Романюк Н.А., Габа В.М., Стадник В.Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1233–1236.
- [5] Milla F., Kind R., Slak J. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 11. P. 6662–6668.
- [6] Gesi R. // J. Phys. Soc. Jap. 1990. V. 59. N 2. P. 416–419.

- [7] Levanjuk A.P., Sigov A.S. Defects and Structural Phase Transitions. N. Y., Gordon and Breach, 1987.
- [8] Струков Б.А., Тараскин С.А., Сувханов А.Б. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 3. С. 539–542.
- [9] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1983. С. 218.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
18 декабря 1992 г.

© Физика твердого тела, том 35, № 5, 1993
Solid State Physics, vol. 35, N 5, 1993

О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МАГНИТОПЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛАХ NaCl

*В.И.Альшиц, Е.В.Даринская, Е.Ю.Михина,
Е.А.Петржик*

С момента открытия эффекта Степанова [1] различные аспекты влияния электрического поля на поведение дислокаций в щелочно-галлоидных кристаллах исследовались многими авторами (см. обзор [2]). Как правило, в этих работах использовались достаточно высокие электрические поля $E \simeq 10^2 \div 10^3$ кВ/м. При более низких полях электрическое воздействие обычно не сказывается на подвижности дислокаций.

В работах [3–7] обнаружен и исследован магнитоэластический эффект в немагнитных кристаллах (в частности, в NaCl), заключающийся в откреплении дислокаций под действием магнитного поля от парамагнитных примесных центров с последующей релаксацией дислокационной структуры в поле внутренних напряжений. Представляет интерес проверить влияние электрического поля на кинетику магнитоэластического эффекта.

С этой целью было проведено экспериментальное исследование подвижности дислокаций в кристаллах NaCl (Са 0.5 ppm) [5] при совместном действии магнитного ($B = 0.05 \div 0.3$ Тл) и электрического ($E = 0.25 \div 1.5$ кВ/м) полей (в течение $t = 5$ мин) при комнатной температуре и в отсутствие механической нагрузки. Ориентация электрического и магнитного полей выбиралась ортогональной друг к другу и к направлению исследуемых дислокаций (последние считались прямолинейными и ориентированными вдоль $\langle 100 \rangle$). Электрические контакты наносились с помощью специальной пасты на грани $\{100\}$. Исследования проводились на свежевведенных краевых дислокациях. Пробеги фиксировались методом избирательного травления [3]. По экспериментальным гистограммам пробегов находился средний статистический пробег дислокаций l (с погрешностью 10–20%). Наряду с этим определялась относительная плотность подвижных дислокаций в зависимости от приложенного магнитного и электрического полей.