

УДК 537.226 : 536.21 : 548.0
© 1992

ПРИЗНАКИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СВЕРХСТРУКТУРЫ В $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$

Э. Е. Андерс, С. В. Старцев

Проведены экспериментальные исследования температурной зависимости теплоемкости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в интервале температур, включающем в себя последовательность фазовых переходов (40—330 К). Установлено соответствие между обнаруженными аномалиями $C_p(T)$ и данными других методик. Формирование модулированной структуры рассматривается как инициирующий механизм тепловых эффектов в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

$\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ относится к классу кристаллов, состоящих из различных слоев, существенно отличающихся друг от друга как по массе образующих их атомов, так и по межатомному взаимодействию. Как правило, в таких кристаллах межслоевое взаимодействие слабее внутрислоевого. При этом анизотропия межатомного взаимодействия может возникать и в плоскости слоя. Эти обстоятельства приводят к ряду отличительных особенностей фоновных спектров и обуславливают специфическое поведение прежде всего термодинамических характеристик.

Целью данной работы является проведение калориметрических исследований $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в температурном интервале, включающем в себя последовательность структурных фазовых переходов (40—330 К), и сопоставление полученных результатов с данными других методик в отношении проявления сверхструктуры в исследуемом кристалле.

$\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ имеет ромбическую решетку с параметрами ячейки $a = 9.51 \text{ \AA}$, (трансляция поперек слоев), $b = 7.97 \text{ \AA}$ и $c = 5.05 \text{ \AA}$ при комнатной температуре. Слои содержат цепочки магнитных ионов диспрозия, чередующиеся с цепочками ионов цезия вдоль оси a , причем ионы обоих сортов окружены восьмивершинниками из атомов кислорода, связанных в тетраэдры, в центрах которых расположены атомы молибдена (пр. гр. D_{2h}^2 при комнатной температуре) [1]. Кристаллы выращивали методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Образец для измерений теплоемкости состоял из большого количества отдельных слюдообразных пластин, сколотых вдоль плоскости совершенной спайности. Измерения теплоемкости кристалла были выполнены методом абсолютной адиабатической калориметрии на модифицированном варианте установки КУГ-1 [2] в интервале температур 40—300 К. Эффекты избыточного теплопоглощения при 150—350 К исследовались методом сканирующей калориметрии с использованием микрокалориметра ДСМ-2М. Скорость сканирования варьировалась в пределах 2—16 К/мин. Получение теплового эффекта при 255—285 К достигалось не на всех образцах, взятых из различных партий приготовления. Наименьший эффект поглощения избыточного тепла, проявляющийся в интервале температур 320—335 К, был уточнен с применением высокотемпературной части комплекса «Сетерам».

Исследования температурной зависимости теплоемкости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ обнаруживают две низкотемпературных аномалии при 42 и 59 К и волно-

образное приращение теплоемкости относительно регулярного хода $C_p(T)$ в интервале температур 59—100 К (рис. 1, а). Аномалия $C_p(T)$ симметричной формы соответствует фазовому переходу первого рода с основными термодинамическими параметрами: $T_c = 42.03$ К, $\Delta H = 650$ Дж/моль, $\Delta S/R = 1.83$. Интервал перехода не превышает 2.0 К, температурный гистерезис составляет 2.4 К [3]. Анализ спектров КР и ИК спектра показывает, что симметрия высокотемпературной фазы D_{3h}^3 понижается до класса C_{2h} при T_c с удвоением периода трансляции вдоль оси a [4].

Вторая аномалия $C_p(T)$ наблюдается при T_i (C_{\max}) = 59.40 К. Термограмма нагрева ($dT/dt = 0.004$ К/мин) обнаружила монотонную зависимость $T(t)$ без проявления площадки, характерной при наличии скрытой теплоты перехода [3]. Проведение двух серий измерений C_p в окрестности $T = T_i = 59$ К с выдержкой образца в промежуточной $T_c - T_i$ фазе (рис. 1, а, вставка) обнаруживает явное сглаживание аномалии. Анализ полученных экспериментальных данных о $C_p(T)$ позволяет отождествить вторую аномалию теплоемкости в окрестности 59.4 К с фазовым переходом второго рода или слабым переходом первого рода, близким ко второму.

По накопленному опыту исследований, если реализуются два фазовых перехода, аналогичные вышеприведенным, как правило, в температурном промежутке $T_c - T_i$ существует модулированная структура при условии, что это симметрично разрешено. Теоретико-групповой анализ показывает, что для $CsDu(MoO_4)_2$ образование несоразмерной фазы симметрично обусловлено. Переход $D_{3h}^3 - C_{2h}$ реализуется через промежуточную пространственно-неоднородную фазу между 59 и 42 К; низкотемпературные фазы $C_{2h}^1, C_{2h}^2, C_{2h}^3$ равноценны. В этом случае образование несоразмерной фазы происходит по типу, характерному для фторберилата аммония, селената калия [5]: двухкомпонентный параметр порядка преобразуется по двумерному представлению группы D_{3h}^3 , которое в качестве подгруппы дает группу C_{2h} с удвоением периода кристаллической решетки вдоль оси Z и допускает градиентный инвариант Лифшица $\eta \left(\frac{\partial \xi}{\partial Z} \right) - \xi \left(\frac{\partial \eta}{\partial Z} \right)$.

К сожалению, структурный анализ провести не удалось в связи с тем, что образцы сильно текстурированы и слабо рассеивают рентгеновское излучение. Поэтому наши попытки фиксировать дифракционные максимумы, связанные с удвоением периода, и тем более спутанные максимумы, по которым можно определить волновой вектор модулированной структуры, не дали положительных результатов. Однако совокупность данных, полученных различными методиками, делает наше предположение достаточно обоснованным.

Обсудим особенности температурной зависимости теплоемкости исследуемого кристалла. Проведение измерений теплоемкости в области температур от $T = T_c = 42$ К до ~ 100 К обнаруживает смещение C_p (1—2% при погрешности измерений $C_p \sim 0.1\%$) в различных сериях измерений, отличающихся стартовой температурой эксперимента. Наибольшие вариации значений теплоемкости от температуры охлаждения образца фиксируются в интервале температур, ограниченном $T = T_i = 59$ и ≈ 100 К, где проявляется волнообразный ход $C_p(T)$. Полученные данные о характере поведения $C_p(T)$ свидетельствует о неустойчивости структуры кристалла в исследуемом интервале температур. Природа аномалий теплоемкости проясняется в значительной степени при сопоставлении с результатами исследований спектров КРС, представленных в [6]. При охлаждении образца обнаружено изменение низкочастотного спектра, связанного с внешними колебаниями тетраэдрических анионов MoO_4^{2-} при $T = T_i = 50$ К (рис. 1, б). Исходная фаза I переходит при 50 К в промежуточную II и при

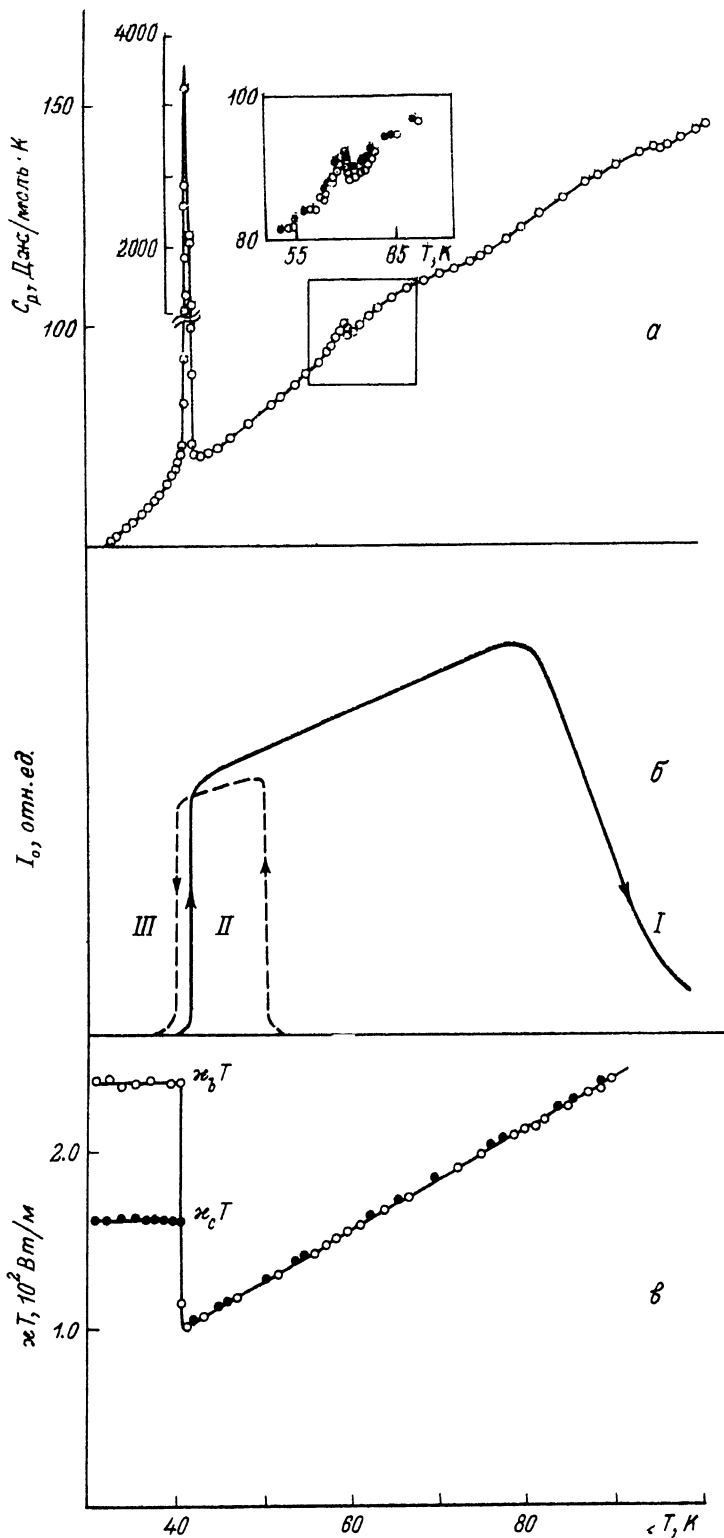


Рис. 1. Температурные зависимости следующих характеристик $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$: теплоемкость (наши измерения) (а), интенсивность линии частотой 8.2 см^{-1} в спектре КР [6] (б), теплопроводность (наши измерения) (в).

42 К — в фазу III. Появление промежуточной фазы фиксируется по моменту возгорания в спектре узкой линии частотой 8.2 см^{-1} . Температуры 50 К (оптические измерения) и 59 К (калориметрические исследования) соответствуют критической температуре одного и того же фазового перехода. Разница в значении T_i связана с методическими особенностями двух методов исследований. В режиме отогрева образца (рис. 1, б) промежуточная фаза регистрируется вплоть до 130 К одновременно с сосуществованием выше T_i с исходной фазой.

Таким образом, по данным о спектрах КР равновесная ромбическая фаза переходит в моноклинную через пространственно-неоднородную фазу между $T_i - T_c$, которая затягивается при отогреве образца вплоть до 130 К.

Дополнительным подтверждением единого механизма перестройки структуры, простирающегося до 100 К, а возможно, и выше, при отогреве образца служат результаты выполненных нами измерений теплопроводности. На рис. 1, в представлены температурные зависимости теплопроводности вдоль кристаллографических осей b и c в интервале температур 35—100 К. Привлечение данных о теплопроводности целесообразно в связи с проявлением линейного участка $\chi(T)$ выше $T = T_c = 42 \text{ К}$, свидетельствующего о едином механизме рассеяния фононов в исследуемом интервале температур (42—100 К). При образовании несоизмеримой фазы происходит дополнительное интенсивное рассеяние фононов на пространственных структурных неоднородностях, размеры которых сравнимы с длиной свободного пробега фононов. В интервале температур $T = T_c = 42 \div 100 \text{ К}$ эффективная длина свободного пробега фононов варьируется в пределах 80—25 Å.

Ряд результатов, полученных различными методиками, также служит косвенным доказательством формирования модулированной структуры, например: характер поведения температурного хода диэлектрической постоянной [7], проявление эффекта термической памяти образца [8], наличие в оптическом спектре низкочастотной моды 8.2 см^{-2} [6], проявление глобального температурного гистерезиса [6]. Волнообразное поведение избыточной теплоемкости, размытие критической аномалии $C_p(T)$ при выдержке кристалла в промежуточной ($T_c \div T_i$) фазе являются признаками взаимодействия несоизмеримой фазы с дефектами разной природы.

В настоящей работе также проведены исследования особенностей температурной зависимости теплоемкости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, обнаруженных в интервале температур 190—240 К (T_1, T_2, T_3). Результаты одного цикла измерений избыточного теплопоглощения при различных скоростях сканирования представлены на рис. 2.

Для аномалий C_p можно выделить следующие характерные черты.

1. Резкая зависимость формы аномалии C_p от скорости нагревания или охлаждения образца. Увеличение скорости нагрева приводит к «размазыванию» аномалии C_p в сторону более высоких температур. При увеличении скорости сканирования до 16 К/мин аномалия C_p при T_3 достигает области 320—330 К (рис. 2).

2. Установлено различие в температурных ходах избыточной теплоемкости в зависимости от температурной предыстории образца. В частности, от стартовой температуры эксперимента зависит высота аномалий C_{max} на температурных зависимостях избыточной теплоемкости и значения соответствующих температур $T(C_{\text{max}})$, идентифицированных как критические температуры последовательности структурных фазовых переходов. Судя по характеру гистерезисных явлений, это фазовые переходы первого рода с малыми скрытыми теплотами поглощения ($\Delta H/RT_c \ll 1$).

Полученные результаты свидетельствуют об общем характере протекания обнаруженных структурных фазовых переходов, вернее всего, через промежуточное пространственно-неоднородное состояние.

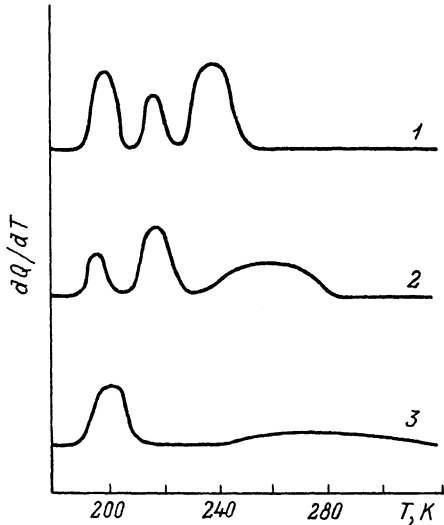


Рис. 2. Эффекты избыточного теплопоглощения при различной скорости сканирования (К/мин): 2 (1), 4 (2), 16 (3).

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Обнаружены аномалии теплоемкости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, свидетельствующие о структурных перестройках кристалла (40—330 К).

2. Высказано соображение, что переход равновесной ромбической фазы в моноклинную реализуется через модулированную фазу между $T = T_i = 59$ К и $T = T_c = 42$ К. При отогреве образца в силу его неоднородности по составу и дефектам переход в высокотемпературную фазу проходит частично. Сверхструктура стабилизируется в части объема образца по крайней мере до 100—130 К.

3. Обнаружены структурные фазовые переходы I рода в интервале температур 190—240 К (T_1, T_2, T_3) с общим характером протекания.

Наличие новых экспериментальных данных, безусловно, поможет стимулировать интерес к рентгеноструктурному

и теоретическому исследованиям этого семейства кристаллов.

Авторы признательны Д. Г. Санникову за полезное обсуждение результатов, И. В. Сочаве, Г. И. Церетели и О. И. Смирновой за проведение исследований на комплексе «Сетерам».

Список литературы

- [1] Винокурова В. А., Клевцов П. В. // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 1. С. 127—133.
- [2] Алапина А. В., Душечкин Ю. А., Сухаревский Б. Т. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1976. В. 9. С. 113—125.
- [3] Андерс Э. Е., Звягин А. И., Старцев С. В., Шестаченко Л. С. // ФТИНТ. 1983. Т. 9. № 11. С. 1218—1221.
- [4] Нестеренко Н. М., Кутько В. И., Звягин А. И. // ФНТ. 1978. Т. 5. № 9. С. 1192—1196.
- [5] Леванюк А. П., Санников Д. Г. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 2. С. 423—428.
- [6] Фомин В. И., Гнездилов В. П., Еременко В. В., Нестеренко Н. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 266—268.
- [7] Феодосьев С. Б., Сыркин Е. С., Господарев И. А., Попов В. П., Гурскас А. А., Нестеренко Н. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 186—194.
- [8] Гурскас А. А., Косевич Ю. А., Сыркин Е. С. // Тез. докл. IV Всес. школы-семинара «Сегнетозластики». Днепропетровск, 1988. С. 128—129.

Физико-технический институт
низких температур АН Украины
Харьков

Поступило в Редакцию
25 февраля 1991 г.
В окончательной редакции
11 сентября 1991 г.