

УДК 538.93:536

© 1992

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$ ПО ДАННЫМ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Б. А. Струков, С. А. Тараскин, Й. Мроз, Р. Поправский

Приведены результаты калориметрического исследования кристаллов $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$ в интервале температур 74—340 К. Обнаружены аномалии теплоемкости при температурах 75 и 309 К, связанные с фазовыми переходами. Определены энтропия фазового перехода при $T = 309$ К, коэффициенты термодинамического потенциала; энергия фазового перехода, равная $17.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, отвечает фазовому переходу типа порядок—беспорядок.

Кристаллы $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$ (МАРВВ) и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Cl}_{11}$ (МАРСВ) представляют собой новый класс сегнетоэлектриков с фазовым переходом типа порядок—беспорядок [1, 2]. В кристаллах МАРВВ наблюдаются два фазовых перехода при температурах 77 и 312 К [3]. Согласно рентгеноструктурным [4] и спектральным [5] данным, спонтанная поляризация связана с упорядочением катионов CH_3NH_3^+ . Характер фазового перехода типа порядок—беспорядок при температуре $T_c = 312$ К подтверждается как отношением постоянной Кюри $C = 974 \text{ К}$ [6] к температуре перехода $C/T_c = 3.1$, так и положительным сдвигом температуры перехода с ростом давления $\Delta T_c/\Delta P = 58 \text{ К/ГПа}$ [7].

Полученные из диэлектрических [8] и калориметрических [9] измерений значения коэффициентов разложения термодинамического потенциала сильно различаются. Весьма различны и полученные разными авторами температурные зависимости теплоемкости [9, 10].

Целью данной работы явилось детальное исследование поведения теплоемкости кристаллов МАРВВ в широком диапазоне температур и вблизи фазовых переходов и на основе экспериментальных данных определение основных термодинамических характеристик этого кристалла.

Кристаллы МАРВВ выращивались из водного раствора солей $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br} \cdot (\text{BiO})_2\text{CO}_3$ с небольшим избытком NBr методом испарения при комнатной температуре. Измерение теплоемкости выполнено на монокристаллическом образце массой 10 г с помощью прецизионного адиабатического калориметра [11], при этом ошибка в определении теплоемкости составила 0.1—1.0% в зависимости от величины температурного шага. Измерения в диапазоне 74—78 К проведены при откачке жидкого азота.

Температурная зависимость теплоемкости кристалла МАРВВ в диапазоне 74—340 К приведена на рис. 1. Очевидно, что при температуре 75 К аномальное поведение теплоемкости связано с низкотемпературным фазовым переходом, обнаруженным в [3]. Второй фазовый переход в кристалле проходит при температуре 309 К, и, как видно, поведение теплоемкости является типичным для фазовых переходов второго рода. Значения теплоемкости в диапазоне 270—320 К, а также величина скачка $\Delta C(T_c)$ совпадают с данными [10]. Однако, как видно, аномальное поведение $C(T)$ начинается уже около 210 К. Для корректного

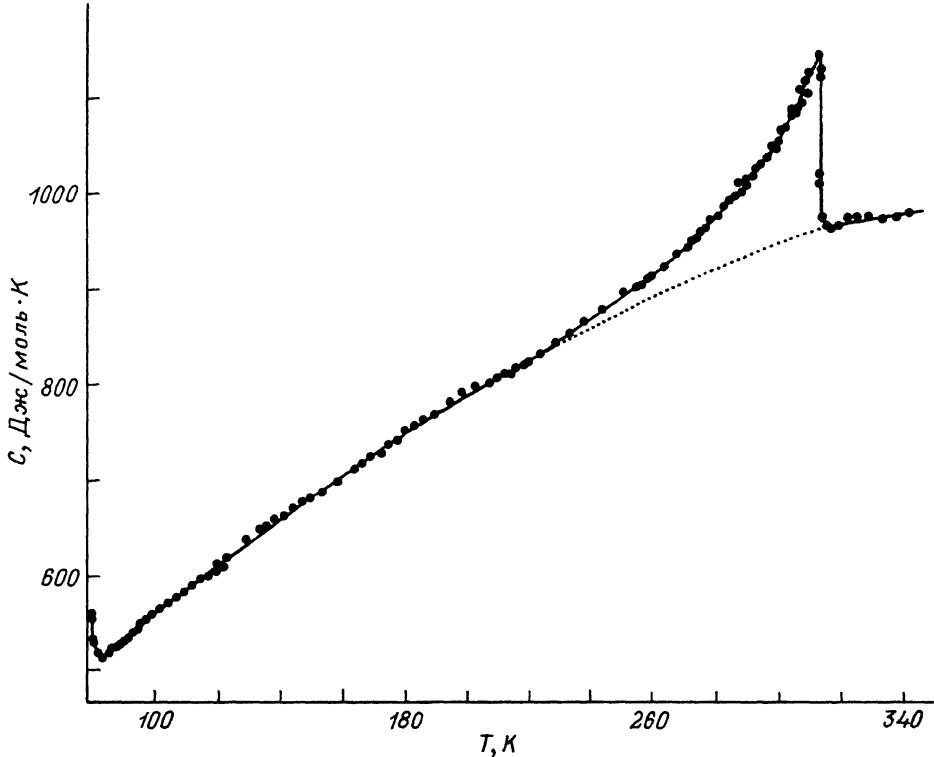


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристалла МАРВВ.

выделения решеточной части теплоемкости $C_{\text{реш}}$ мы использовали области температур 200—210 и 309—360 К. Поведение $C_{\text{реш}}$ описывается полиномом

$$C_{\text{реш}} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \quad (1)$$

где $\alpha = 2280$, $\beta = 30.4$, $\gamma = -2.10 \cdot 10^{-2}$, $\delta = -2.49 \cdot 10^{-5}$ в единицах СИ. Температурная зависимость аномальной части теплоемкости, т. е. разность между экспериментальной зависимостью $C_p(T)$ и рассчитанной решеточной теплоемкостью, описанной полиномом, приведена на рис. 2.

Избыточная теплота перехода

$$\Delta Q = \int_{210 \text{ К}}^{310 \text{ К}} (C_{\text{изм}} - C_{\text{реш}}) dT = 5140 \pm 200 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

а энтропия перехода

$$\Delta S = \int_{210 \text{ К}}^{310 \text{ К}} \frac{C_{\text{изм}} - C_{\text{реш}}}{T} dT = 17.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (2)$$

Отметим, что полученное экспериментально значение ΔS близко к значению $3R \ln 2 = 17.61 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. На основании этого результата можно сделать вывод, что кристалл МАРВВ является сегнетоэлектриком типа порядок—беспорядок, в котором упорядочиваются три различные составные части молекулярных

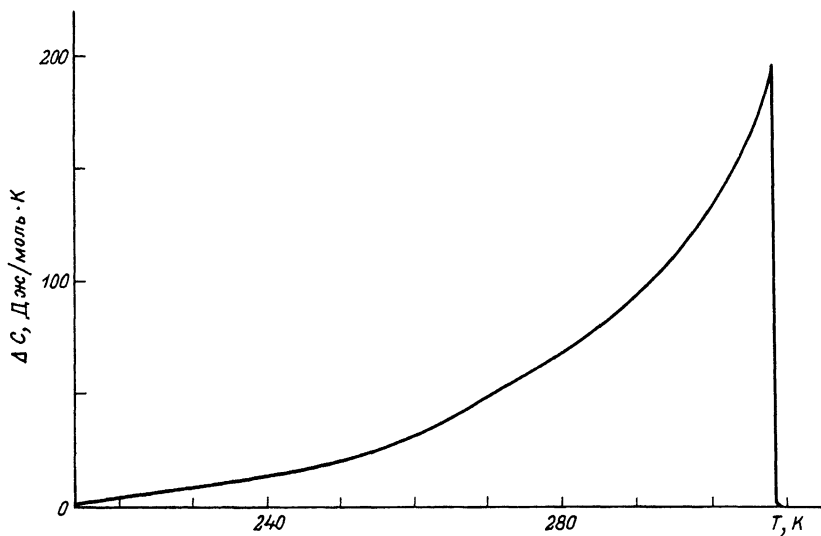


Рис. 2. Поведение аномальной части теплоемкости МАРВВ.

комплексов, входящих в элементарную ячейку кристалла, между двумя положениями равновесия. Наиболее вероятно, что во время перехода упорядочиваются три из пяти CH_3NH_3^+ групп.

Для определения коэффициентов разложения термодинамического потенциала

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} A (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} B P^4 + \frac{1}{6} C P^6, \quad (3)$$

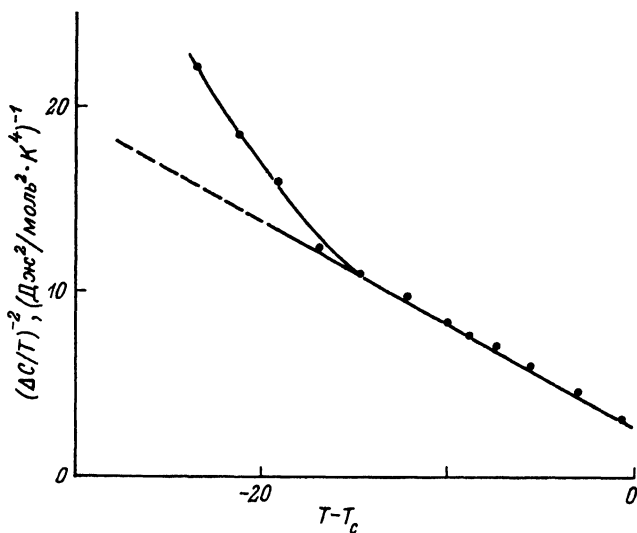


Рис. 3. Зависимость функции $(\Delta C/T)^{-2}$ от $T - T_c$.

	$\frac{\Delta S_1}{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}$	$\frac{\Delta Q_1}{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{\Delta C_1}{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}$	$\frac{A}{\text{В} \cdot \text{м} \cdot \text{Кл}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}$	$\frac{B}{\text{В} \cdot \text{м}^5 \cdot \text{Кл}^{-3}}$	$\frac{C_1}{\text{В} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{Кл}^{-5}}$
Наст. раб.	17.7	5140	194	$5.7 \cdot 10^7$	$2.6 \cdot 10^{12}$	$2.6 \cdot 10^{15}$
[⁶]	—	—	—	$5.57 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^{12}$	$2.6 \cdot 10^{16}$
[¹⁰]	6.31	2050	200	—	—	—

а также точного определения скачка теплоемкости при температуре перехода построена зависимость $(\Delta C/T)^{-2}$ как функция $T-T_c$ (рис. 3). Определенный из этого построения путем экстраполяции скачок теплоемкости при температуре фазового перехода $\Delta C = 194 \pm 5$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Коэффициент B можно определить из соотношения $B = A^2 T_c / 2\Delta C$, где коэффициент A определялся из измерений диэлектрической проницаемости [⁷] и равен $5.6 \cdot 10^7$ В·м·Кл⁻¹·К⁻¹. Это значение коэффициента A близко к результатам [⁶] ($5.57 \cdot 10^7$ В·м·Кл⁻¹·К⁻¹). Из наклона зависимости $(\Delta C/T)^{-2}$ от $T-T_c$, используя уравнение для коэффициента C

$$C = \frac{A^3 d}{16dT} \left(\frac{\Delta C}{T} \right)^{-2}, \quad (4)$$

получаем $C = 1.9 \cdot 10^{15}$ В·м·Кл⁻⁵.

Основные термодинамические постоянные кристаллов МАРВВ, полученные в данной работе, сопоставлены с литературными данными и представлены в таблице.

Используя результаты калориметрических измерений, можно определить температурное поведение спонтанной поляризации из соотношения

$$P_c^2(T) = \int_{T_c}^T \frac{C_{\text{экс}} - C_{\text{реш}}}{AT} dT. \quad (5)$$

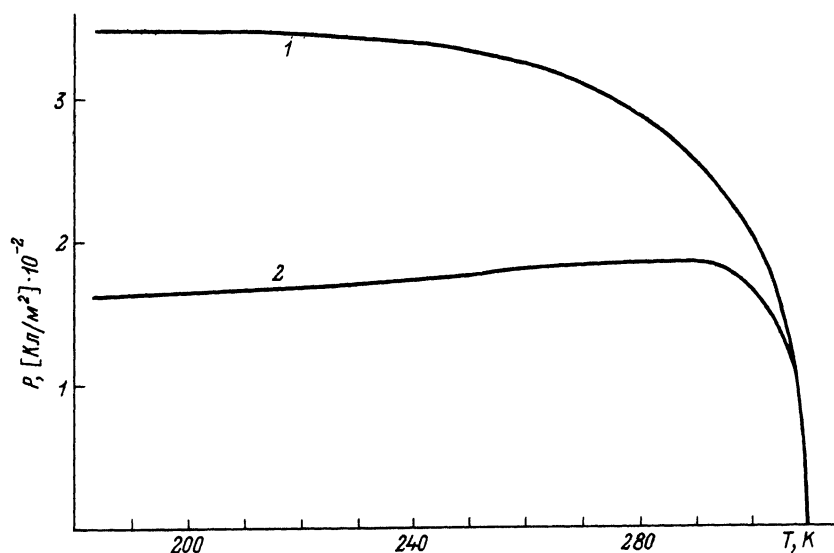


Рис. 4. Температурная зависимость спонтанной поляризации кристалла МАРВВ. 1 — пьезоэлектрические измерения [³], 2 — рассчитана по уравнению (5).

На рис. 4 приведена температурная зависимость спонтанной поляризации, полученной путем интегрирования пирозлектрического заряда [3] и рассчитанной из соотношения (5). Отметим, что результаты совпадают только в узком интервале температур вблизи температуры фазового перехода. Возможной причиной различия между кривыми 1 и 2 на рис. 4 может быть доменное состояние кристалла. Точное определение температурной зависимости спонтанной поляризации в кристаллах MAPVB в широком интервале температур в связи с быстрым возрастанием коэрцитивного поля является сложной экспериментальной проблемой. Интересно сравнить результаты измерений P_c в больших полях с результатами калориметрических измерений, а также значения соответствующих коэффициентов разложения термодинамического потенциала при высших степенях поляризации в описании этого поведения.

Список литературы

- [1] Jakubas R. // *Solid State Commun.* 1989. V. 69. P. 143—146.
- [2] Jakubas R., Sobczyk L., Lefebvre J. // *Ferroelectrics.* 1989. V. 100. P. 143—147.
- [3] Mroz J., Jakubas R. // *Solid State Commun.* 1989. V. 72. P. 813—818.
- [4] Matuszewski J., Jakubas R., Sobczyk L., Glowiak T. // *Acta Cryst.* 1990. V. 646. P. 1385—1389.
- [5] Jakubas R., Lefebvre J. // *Ferroelectrics* (in press).
- [6] Cach R., Jakubas R. // *Ferroelectrics.* 1990. V. 108. P. 121—125.
- [7] Mroz J., Poprawski R., Kolarz A., Jakubas R. // *Solid State Commun.* 1990. V. 76. P. 821—826.
- [8] Miniewicz A., Jakubas R. // *Ferroelectrics.* 1991. V. 115. P. 365—369.
- [9] Jakubas R., Sobczyk L. // *Ferroelectrics.* 1989. V. 92. P. 365—369.
- [10] Powlowski A., Jakubas R., Rankes S., J. del Cerro. // *Abstracts EMF-7. Dijon, 1991.*
- [11] Островский Б. И., Тараскин С. С., Струков Б. А., Сонин А. С. // *ЖЭТФ.* 1976. Т. 71. С. 692—697.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
5 февраля 1992 г.