Влияние γ -облучения на теплоемкость кристаллов Rb₂ZnBr₄ в области фазовых переходов

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

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

(Поступила в Редакцию 29 июля 1997 г. В окончательной редакции 8 декабря 1997 г.)

> Методом адиабатического калориметра в области температур 85–300 К проведены измерения теплоемкости кристаллов Rb₂ZnBr₄ в зависимости от дозы γ -облучения. Показано, что с ростом дозы γ -облучения происходит уменьшение пика теплоемкости в области фазового перехода ($\Phi\Pi$) первого рода несоразмерная– соразмерная фаза и увеличение температуры перехода T_c . Пик теплоемкости в области $\Phi\Pi$ второго рода при $T_3 = 112$ К не зависит от γ -облучения как по величине, так и по положению, так же как и значения теплоемкости во всей остальной исследованной области температур.

Кристаллы Rb₂ZnBr₄ относятся к большой группе водорастворимых кристаллов соединений типа A₂BX₄, у которых при изменении температуры наблюдается последовательность фазовых переходов (ФП). По данным разных авторов [1–3], в процессе охлаждения при температуре $T_i = 347$ К кристаллы Rb₂ZnBr₄ претерпевают ФП второго рода из параэлектрической в несоразмерную фазу с волновым вектором модуляции $\mathbf{q}_i = (\frac{1}{3} - \delta) c^*$, далее при $T_c = 194$ К происходит ФП первого рода из несоразмерной фазы в сегнетоэлектрическую соразмерную фазу с утроенным периодом элементарной ячейки вдоль оси c ($\mathbf{q}_c = \frac{1}{3}c^*$). Кроме того, в области низких температур наблюдаются еще три ФП при температурах $T_3 = 112$ К, $T_4 = 77$ К и $T_5 = 50$ К [2,3]. Как указано в [3], ФП при $T_3 = 112$ К является переходом второго рода из сегнетоэлектрической фазы в антисегнетоэлектрическую вдоль оси b, которая сохраняется до $T_4 = 77$ К. Известно, что в кристаллах с несоразмерными фазами в результате взаимодействия



Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости необлученного кристалла Rb₂ZnBr₄.



Рис. 2. Изменение теплоемкости Rb_2ZnBr_4 в области фазового перехода несоразмерная–соразмерная фаза в зависимости от температуры и дозы γ -облучения. I — необлученный кристалл Rb_2ZnBr_4 . Доза (R): $2 - 10^7$, $3 - 10^8$, $4 - 3 \cdot 10^8$.



Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости в области фазового перехода второго рода кристалла Rb_2ZnBr_4 , облученного различными дозами γ -квантов. Обозначения те же, что на рис. 2.

модулированной волны с примесями и различного рода дефектами кристаллической решетки происходит изменение характера температурной зависимости некоторых физических свойств, особенно ярко проявляющееся в области ФП. Теплоемкость является наиболее чувствительной физической величиной к проявлению ФП в кристаллах. В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния γ -облучения на теплоемкость кристаллов Rb₂ZnBr₄ в области температур ФП первого (при $T_c = 194$ K) и второго (при $T_3 = 112$ K) рода. Измерения теплоемкости проводились на установке УНТО с автоматическим регулированием температуры в вакуумном адиабатическом калориметре при дискретной подаче тепла на образец. Масса образца была 16.594 g. Скорость нагревания образца составляла 0.1–0.07 К / min, в области ФП — 0.03–0.04 К / min. Измерения теплоемкости проводились через 1.3–2 К, в области ФП — через 0.3–0.4 К. Установка позволяет измерять теплоемкость с точностью 0.3%. Облучение кристаллов проводилось при комнатной температуре на γ -установке от источника CO⁶⁰ с мощностью в зоне облучения ≈ 300 R/s.

Результаты измерения теплоемкости необлученных образцов Rb₂ZnBr₄ приведены на рис. 1. На рис. 2 и 3 представлены зависимости теплоемкости от температуры и величины дозы у-облучения в области ФП первого и второго рода соответственно. Как видно из рисунков, на температурной зависимости теплоемкости наблюдаются аномалии в виде максимумов в области ФП несоразмерная-соразмерная сегнетоэлектрическая фаза при $T_c = 194 \,\mathrm{K}$ и при $T_3 = 112 \,\mathrm{K}$, где происходит $\Phi \Pi$ из сегнетоэлектрической фазы в антисегнетоэлектрическую вдоль оси b. При увеличении дозы у-облучения происходит уменьшение величины теплоемкости в области ФП несоразмерная-соразмерная фаза вплоть до практически полного исчезновения максимума на кривой $C_p(T)$ при дозе 3 · 10⁸ R. Кроме того, наблюдается заметное смещение температуры ФП в сторону более высоких температур. Из рис. 3 видно, что в области ФП второго рода при $T_3 = 112 \,\mathrm{K} \,\gamma$ -облучение практически не влияет ни на величину теплоемкости, ни на температуру ФП. Следует отметить, что в интервалах температур между ФП в пределах погрешности измерения не наблюдается изменения величины теплоемкости в зависимости от γ -облучения.

Из полученных экспериментальных данных рассчитаны значения энтропии и энтальпии переходов необлученных кристаллов Rb₂ZnBr₄, которые равны соответственно: при $T_c = 194$ K $\Delta S = 0.06$ J/K · mol и $\Delta H = 11.8$ J/mol; при $T_3 = 112$ K $\Delta S = 0.13$ J/K · mol и $\Delta H = 14.2$ J/mol.

Таким образом, установлено, что γ -облучение приводит к уменьшению пика теплоемкости в области ФП несоразмерная-соразмерная фаза и увеличению температуры перехода Т_с; хотя из литературы известно, что при облучении сегнетоэлектриков температуры ФП с ростом дозы облучения, как правило, уменьшаются [4,5]. Следует отметить, что низкотемпературные рентгенографические [6] и акустические [7] исследования кристаллов Rb₂ZnBr₄, облученных *ү*-квантами, показали, что с ростом облучения температуры ФП Т_с увеличивается, что согласуется с данными по теплоемкости. Такое аномальное поведение температуры ФП Т_с, возможно, связано с тем фактом, что в Rb₂ZnBr₄ в интервале температур $T_{c} - (T_{c} + 10)$ К наблюдаются три волны сверхструктурной модуляции с различными параметрами [1]. Однако механизм взаимодействия этих волн как между собой, так и с радиационными дефектами, а также причина увеличения температуры ФП Т_с с ростом дозы γ -облучения пока неясны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] M. Iizumi, K. Gesi. J. Phys. Soc. Jap. 52, 7, 2526 (1983).
- [2] T. Ueda, S. Iida, H. Terauchi. J. Phys. Soc. Jap. 51, 12, 3953 (1982).
- [3] K. Nomoto, T. Atake, B.K. Chaudhuri, H. Chihara. J. Phys. Soc. Jap. 52, 10, 3475 (1983).
- [4] Т.Р. Волк, И.Т. Рахимов, В.М. Сарнацкий, Е.В. Чарная, Л.А. Шувалов, В.А. Шутилов. ФТТ 27, 12, 3613 (1985).
- [5] Б.А. Струков, К.А. Минаев, Т.П. Спиридонов. ФТТ 31, 3, 288 (1989).
- [6] А.У. Шелег, Е.М. Зуб. ФТТ 37, 11, 3354 (1995).
- [7] А.У. Шелег, Е.В. Шешолко. Неорган. материалы 31, 7, 975 (1995).