

Влияние γ -облучения на теплоемкость кристаллов $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода

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

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

(Поступила в окончательном виде 15 ноября 1999 г.)

Адиабатическим методом в интервале температур 80–300 К проведены измерения теплоемкости кристаллов диметиламмонийалюминийсульфата (ДМААС), необлученного и γ -облученного дозами 10^7 , 5×10^7 и 10^8 R в области сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП). На кривой $C_p = f(T)$ в области ФП $T_C = 152$ К обнаружена λ -образная аномалия. Показано, что с ростом дозы γ -облучения температура ФП и величина аномалии уменьшаются. Установлено, что сегнетоэлектрический ФП при $T_C = 152$ К, близкий к трикритической точке, под влиянием γ -облучения все больше сдвигается в сторону ФП второго рода, а поведение аномальной части теплоемкости в сегнетофазе описывается термодинамической теорией Ландау. По экспериментальным данным теплоемкости рассчитаны изменения термодинамических функций кристалла ДМААС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Кристаллы ДМААС, являющиеся представителями нового семейства сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков, синтезированы сравнительно недавно и в последнее время широко исследуются различными методами. Известно [1], что кристаллы ДМААС при $T_C = 152$ К претерпевают ФП из параэлектрической-сегнетоэластической фазы $2/m$ в сегнетоэлектрическую фазу m . Ниже $T_C = 152$ К кристаллы обладают сегнетоэлектрическими свойствами и являются сегнетоэластиками во всем диапазоне температур. Кроме того, как показано в [2,3], в районе $T \approx 75$ К наблюдается второй низкотемпературный ФП, природа которого пока неизвестна, а симметрия низкотемпературной фазы не установлена.

В настоящей работе представлены результаты исследования теплоемкости кристалла ДМААС в интервале температур 80–300 К, а также влияние γ -облучения на теплоемкость в области сегнетоэлектрического ФП при $T_C = 152$ К.

Методика и результаты исследований

Измерения теплоемкости проводили на установке УНТО (установка низкотемпературная теплофизическая образцовая) с автоматическим регулированием температуры в вакуумном адиабатическом калориметре при дискретной подаче тепла на образец ($m = 7.67$ g).

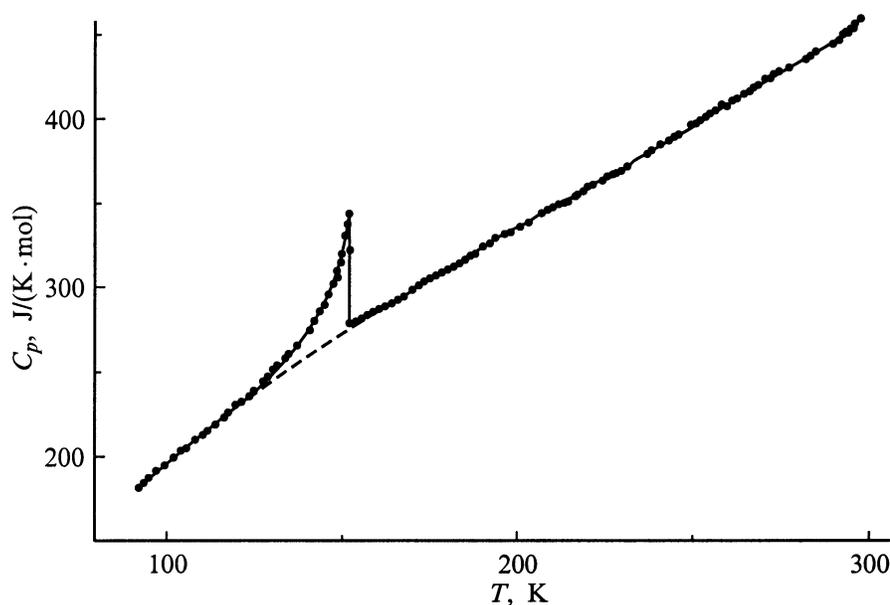


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристалла ДМААС.

Таблица 1. Сглаженные значения теплоемкости и изменения термодинамических функций ДМААС

T, K	$C_p(T)$	$S(T) - S(80 \text{ K})$	$\Phi(T) - \Phi(80 \text{ K})$	$H(T) - H(80 \text{ K}),$
	$\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$			J/mol
80	154.1	0.000	0.000	0.0
100	196.1	38.87	8.974	3502
120	230.8	77.71	22.14	7771
140	260.3	115.5	37.42	12680
160	286.7	152.1	53.77	18150
180	311.4	187.3	70.65	24130
200	335.5	221.4	87.74	30600
220	359.8	254.5	104.9	37560
240	384.7	286.9	122.0	45000
260	410.0	318.7	139.0	52950
280	435.6	350.0	155.9	61400
300	460.5	380.9	172.7	70370

Таблица 2. Термодинамические параметры фазового перехода в ДМААС

Дозы облучения, R	T_C, K	$A_T \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	$B \cdot 10^8, \text{J}^{-1} \cdot \text{mol}$	$C \cdot 10^{11}, \text{J}^{-2} \cdot \text{mol}^2$	$N \cdot 10^4$
0	152.16	5.4	0.31	0.46	6.20
10^7	151.25	5.4	0.33	0.87	7.14
$5 \cdot 10^7$	149.85	5.4	0.38	0.95	7.91
10^8	148.68	5.4	0.46	1.29	8.25

Скорость нагрева образца была 0.04–0.09 K/min. Температура образца контролировалась платиновым термометром сопротивления, который позволяет определять температуру с точностью $\pm 0.01 \text{ K}$. Измерения теплоемкости были выполнены через 0.8–1.8 K с точностью не более 0.3%. Облучение образца проводили при комнатной температуре на γ -установке от источника Co^{60} с мощностью дозы в зоне облучения $\approx 300 \text{ R/s}$. Доза облучения накапливалась путем последовательных экспозиций в одном и том же образце и составила 10^7 , $5 \cdot 10^7$ и 10^8 R .

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости кристаллов ДМААС в интервале температур 80–300 K. Видно, что в точке фазового перехода $T_C = 152 \text{ K}$ имеет место λ -образная аномалия теплоемкости, характерная для фазовых переходов второго рода. Проведенная штриховая линия соответствует решеточной части теплоемкости, определенной с помощью интерполяции полиномом вида $C = \sum_{i=0}^3 A_i \cdot T^i$. Методом численного интегрирования определены изменения энтальпии и энтропии перехода, которые равны соответственно 702 J/mol и 4.8 J/(K · mol). Сглаженные значения теплоемкости ДМААС и рассчитанные по ним изменения термодинамических функций энтропии, энтальпии и свободной энергии Гиббса, приведены в табл. 1.

На рис. 2 приведена зависимость $C_p(T)$ для ДМААС, облученного различными дозами γ -квантов. Как видно из рис. 2, при увеличении дозы наблюдается смещение точки фазового перехода в область низких температур, причем смещение перехода не сопровождается размытием. Кроме того, происходит заметное уменьшение величины пика аномалии. Как отмечалось в [1], ФП в ДМААС при $T_C = 152 \text{ K}$ является собственным сегнето-электрическим ФП типа порядок–беспорядок, близким к трикритической точке. В связи с этим представляло интерес провести анализ эволюции аномалии теплоемкости в зависимости от дозы γ -облучения.

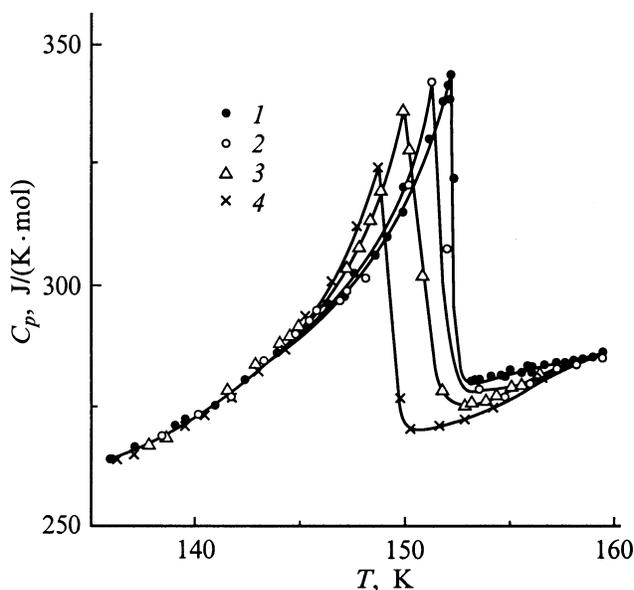
Для переходов, близких к трикритической точке, термодинамический потенциал для однокомпонентного параметра порядка η имеет вид [4]

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6,$$

где $A = A_T(T - T_C)$, T_C — температура перехода, $C > 0$, знак B зависит от рода перехода ($B < 0$ — ФП I рода, $B > 0$ — II рода). Избыточная теплоемкость в этом случае ниже T_C определяется выражением [4]

$$\Delta C_p^{-2} = \frac{4B^2}{A_T^4 T_C^2} + \frac{12C}{A_T^3 T_C^2} (T_C - T). \quad (1)$$

Используя график $(\Delta C_p)^{-2} \sim T_C - T$ (рис. 3), можно определить коэффициенты термодинамического потенциала для чистого и облученного образцов ДМААС. Видно, что линейность функции (1) вблизи точки ФП наблюдается для всех доз. В табл. 2 приведены значения коэффициентов разложения A_T , B , C в системе СИ. Величина A_T определена по результатам измерений диэлектрической проницаемости, выполненных в [1], и

**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости кристалла ДМААС при разных дозах облучения. Доза облучения, R: 1 — 0, 2 — 10^7 , 3 — $5 \cdot 10^7$, 4 — 10^8 .

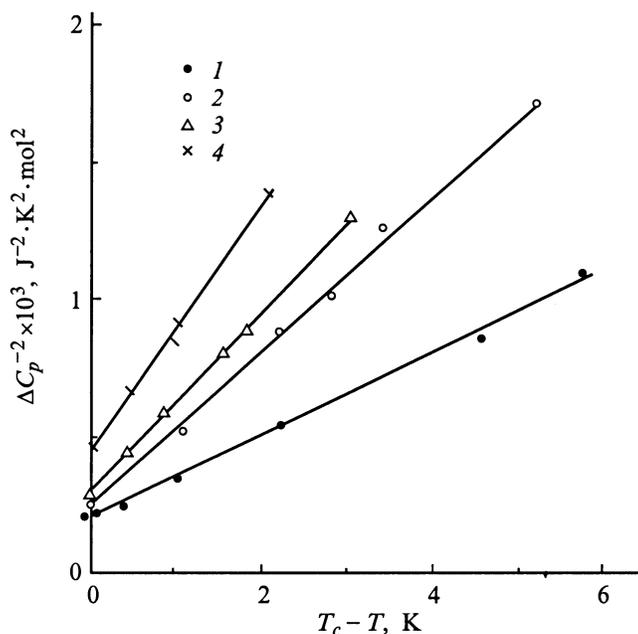


Рис. 3. Зависимость $(\Delta C_p)^{-2}$ от $T_c - T$. Обозначения те же, что и на рис. 2.

считалась неизменной при облучении. Согласно теории Ландау, для случая трикритической точки характерной особенностью является то, что поведение теплоемкости в сегнетофазе вблизи точки перехода подчиняется степенному закону с показателем 0.5 [4]. Анализ экспериментальных данных для кристалла ДМААС показал, что зависимость $\Delta C_p \sim \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right|^{-\alpha}$ выполняется при $\alpha = 0.47 \pm 0.06$. Этот факт, а также положительный знак коэффициента B подтверждают существование в ДМААС фазового перехода второго рода, близкого к трикритической точке. С увеличением дозы коэффициенты B и C возрастают. Увеличение коэффициента B свидетельствует о постоянном удалении фазового перехода от трикритической точки вдоль линии фазовых переходов в этом кристалле. Степень близости перехода к этой точке можно охарактеризовать безразмерной величиной $N = \sqrt{\frac{B^2}{2A\gamma C T_c}}$ [4]. Из таблицы видно, что значение N возрастает, свидетельствуя о том, что в ДМААС под влиянием γ -облучения происходит изменение характера ФП от близкого к трикритической точке к ФП второго рода. Аналогичный эффект был обнаружен ранее в кристаллах ТГСел и ДТГСел [5,6].

В работах [7,8] при анализе причин возникновения сегнетоэлектричества в ДМААС, т.е. ФП при $T = 152$ К, предпочтение отдается механизму, связанному с ориентационным упорядочением иона диметил-аммония (ДМА) в кристаллической решетке. Однако в [9] при исследовании спектров комбинационного рассеяния авторы пришли к выводу, что в кристалле ДМААС существует сильная водородная связь между $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -комплексом и сульфатной подре-

шеткой, а ФП типа порядок–беспорядок может быть обусловлен ориентационным упорядочением молекул воды на $\text{Al}-\text{O}-\text{H} \dots \text{O}-\text{S}$ -связях. Из экспериментальных исследований кристалла диметиламмонийгаллийсульфата (ДМАГС) и изоморфного ДМААС известно, что ДМАГС имеет подобный ФП второго рода при температуре 135 К. Замена иона Al^{3+} на Ga^{3+} приводит к понижению температуры ФП, а в кристаллической решетке происходит увеличение межатомных расстояний. Известно также, что катионы $[\text{Ga}-6\text{H}_2\text{O}]$ более рыхлы, чем катионы $[\text{Al}-6\text{H}_2\text{O}]$, так как расстояние $(\text{Ga}-\text{OH})$ составляет 1.91–1.98 Å, тогда как расстояние $(\text{Al}-\text{OH})$ — (1.86–1.91) Å [10]. Ранее нами было показано [11], что точка ФП в ДМАГС также смещается в область низких температур под воздействием γ -облучения. Таким образом, наблюдаемое экспериментально смещение точки ФП в ДМААС в сторону низких температур позволяет предположить преимущественное влияние γ -облучения на $\text{Al}-\text{O}-\text{H} \dots \text{O}-\text{S}$, приводящее к деформации химических связей в этих звеньях. Исходя из указанных соображений, можно утверждать, что механизм сегнетоэлектрического ФП, предложенный в [9], играет определенную роль в осуществлении ФП в ДМААС наряду с ориентационным упорядочением ДМА.

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

Список литературы

- [1] Л.Ф. Кирпичникова, Е.Ф. Андреев, Н.Р. Иванов, Л.А. Шувалов, В.М. Варикаш. Кристаллография **33**, 6, 1437 (1988).
- [2] А. Петрашко, Л.Ф. Кирпичникова, Л.А. Шувалов. Кристаллография **40**, 3, 569 (1995).
- [3] Л.Ф. Кирпичникова, И. Бендарский, С. Вапляк, Л.А. Шувалов, В.В. Долбинина. Кристаллография **44**, 1, 111 (1999).
- [4] К.С. Александров, И.Н. Флеров. ФТТ **21**, 2, 327 (1979).
- [5] В.А. Strukov, S.A. Taraskin, A.B. Suvkhanov. Ferroelectrics **124**, 189 (1991).
- [6] Б.А. Струков, С.А. Тараскин, Сонг Йонг Вон, В.М. Варикаш, П.А. Пупкевич. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 6, 12 (1993).
- [7] Г.А. Киоссе, И.М. Раздобреев, Л.Ф. Кирпичникова, Т.И. Малиновский, Л.А. Шувалов. Кристаллография **39**, 1, 34 (1994).
- [8] В.Ю. Казимиров, В.А. Сарин, К. Риттер, Л.А. Шувалов. Кристаллография **44**, 1, 61 (1999).
- [9] В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, Л.Ф. Кирпичникова, Л.А. Шувалов, Е.Ф. Андреев. Кристаллография **36**, 3, 677 (1991).
- [10] Л.Ф. Кирпичникова, А. Петрашко, М. Поломска, Г.А. Киоссе, Б. Хильгер, Е.Ф. Андреев, Л.А. Шувалов. Кристаллография **41**, 4, 722 (1996).
- [11] А.У. Шелег, Т.И. Декола, Н.П. Теханович, Е.Ф. Андреев. Неорган. материалы **36**, 4 (2000).