

## Теплоемкость кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{ZnCl}_4$ в области температур 80–300 К

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

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

E-mail: sheleg@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 23 июля 2002 г.)

Калориметрическим методом в интервале температур 80–300 К проведены измерения теплоемкости кристалла  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{ZnCl}_4$ . На температурной зависимости  $C_p(T)$  при понижении температуры наблюдается последовательность фазовых переходов, причем переход при  $T_6 = 151$  К обнаружен впервые. Уточнены термодинамические характеристики данного кристалла. Показано, что переход при  $T_2 = 298.3$  К является фазовым переходом несоизмерная–соизмерная фаза.

**1.** Кристалл цинкохлорида диметиламмония  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{ZnCl}_4$  ( $(\text{DMA})_2\text{ZnCl}_4$ ) является представителем семейства  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{MeCl}_4$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Co}$ ), которое относится к большой группе кристаллов типа  $\text{A}_2\text{BX}_4$ . Кристаллы этого семейства интересны тем, что для многих из них в зависимости от температуры наблюдается сложная последовательность фазовых переходов (ФП), что является следствием наличия в этих кристаллах различных фаз: сегнетоэлектрической, сегнетоэластической, несоизмерной и др. В работах [1,2] приводятся результаты исследования ФП в кристалле  $(\text{DMA})_2\text{ZnCl}_4$  посредством измерения температурной зависимости различных физических свойств. В [1] по результатам измерений теплоемкости установлено, что в кристалле  $(\text{DMA})_2\text{ZnCl}_4$  ФП происходят при температурах  $T_1 = 310$ ,  $T_2 = 272$ ,  $T_3 = 250$ ,  $T_4 = 201$  К. При исследовании оптического двупреломления и пьезоэлектрических коэффициентов в зависимости от температуры [2] ФП в  $(\text{DMA})_2\text{ZnCl}_4$  обнаружены при  $T_1 = 310$ ,  $T_2 = 295$ ,  $T_3 = 272$ ,  $T_4 = 250$ ,  $T_5 = 238$ ,  $T_6 = 217$  К. Из приведенных данных видно, что не все температуры ФП, определенные разными авторами, совпадают. Представляет интерес провести прецизионные измерения теплоемкости  $(\text{DMA})_2\text{ZnCl}_4$  с целью уточнения температур ФП в этом кристалле.

**2.** Измерение теплоемкости проводили в области температур 80–300 К, используя вакуумный адиабатический калориметр при дискретной подаче тепла на образец ( $m = 6.0102$  г). Скорость нагрева образца составляла 0.02–0.08 К/мин. Измерения теплоемкости проводились через 0.4–1.5 К с точностью 0.3%. Температура образца контролировалась платиновым термометром сопротивления.

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости  $(\text{DMA})_2\text{ZnCl}_4$ . Видно, что на кривой  $C_p(T)$  имеется ряд аномалий при температурах ФП  $T_1 = 309.1$ ,  $T_2 = 298.3$ ,  $T_3 = 272.2$ ,  $T_4 = 253.9$ ,  $T_5 = 240.0$ ,  $T_6 = 151.0$  К. Следует отметить, что температуры ФП, полученные нами, несколько отличаются от приведенных в литературе. Однако разница в 2–3 К не носит принципиального характера и обусловлена,

скорее всего, состоянием образцов, т.е. степенью дефектности кристаллической решетки исследуемых кристаллов. Принципиальным является то, что мы обнаружили новый, ранее неизвестный, ФП при  $T_6 = 151$  К, который четко проявляется на кривой  $C_p(T)$  (рис. 1). Методом численного интегрирования определены изменения энтропии ( $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ) и энтальпии ( $\text{J}/\text{mol}$ ) данных переходов, которые равны 0.02 и 6.89, 0.08 и 29.1, 0.05 и 12.8, 0.06 и 15.1, 0.04 и 9.59, 0.32 и 48.8 соответственно. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные по ним изменения термодинамических функций (энтропии  $S$ , энтальпии  $H$  и свободной энергии Гиббса  $\Phi$ ) приведены в таблице.

В ходе проведения эксперимента было обнаружено, что система после нагрева очень медленно приходит к тепловому равновесию в температурном интервале 135–155 К (в течение 30 мин и более). Данный интервал температур включает низкотемпературную аномалию при  $T_6 = 151.0$  К. Следует отметить, что аналогичная временная релаксация теплоемкости наблюдалась также для кристаллов  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$  [3] и  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{FeCl}_4$  [4].

Сглаженные значения теплоемкости и изменения термодинамических функций  $(\text{DMA})_2\text{ZnCl}_4$

$T, \text{K}$	$C_p(T)$	$S(T) - S(80 \text{ K})$	$\Phi(T) - \Phi(80 \text{ K})$	$H(T) - H(80 \text{ K})$
	$\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$			$\text{J}/\text{mol}$
80	169.00	0.000	0.000	0.0
100	191.66	40.29	9.242	3607
120	211.11	77.05	22.18	7634
140	227.80	110.9	36.66	12 023
160	242.20	142.3	51.73	16 723
180	254.76	171.6	66.90	21 693
200	265.95	199.1	81.92	26 900
220	276.23	224.9	96.68	32 322
240	286.66	249.4	111.1	37 945
260	295.89	272.7	125.2	43 764
280	306.20	295.0	138.9	49 785
300	317.44	316.5	152.3	56 022

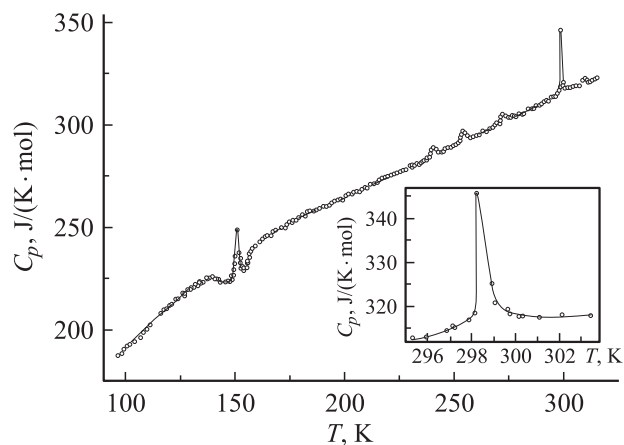


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристалла  $(\text{DMA})_2\text{ZnCl}_4$ .

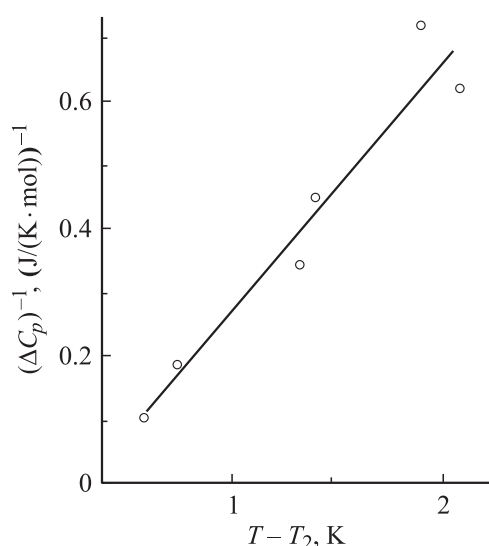


Рис. 2. Зависимость  $(\Delta C_p)^{-1}$  от  $T - T_2$  кристалла  $(\text{DMA})_2\text{ZnCl}_4$  в окрестности ФП при  $T_2 = 298.3$  К.

Аномалия теплоемкости при  $T_2 = 298.3$  К имеет явно несимметричный вид (см. вставку на рис. 1). Видно, что со стороны высоких температур теплоемкость спадает медленнее. Согласно [5], за счет солитонной структуры теплоемкость в несоразмерной фазе должна увеличиваться по закону  $\Delta C_p \sim \{(T - T_c)[\ln(T - T_c)]^{-2}\}^{-1}$ . На рис. 2 приведена зависимость  $(\Delta C_p)^{-1}$  от  $T - T_2$  для  $(\text{DMA})_2\text{ZnCl}_4$  в окрестности ФП при  $T_2 = 298.3$  К. Как видно из этого рисунка, данная зависимость линейна в интервале  $T_2 + 0.7 < T < T_2 + 2.1$  К, что согласуется с предсказанием теории. Следовательно, можно предположить, что фаза, существующая при температурах  $T > T_2$  в кристалле  $(\text{DMA})_2\text{ZnCl}_4$  является несоразмерной, а переход при  $T_2 = 298.3$  К — ФП из несоразмерной в соразмерную фазу.

В пользу этого свидетельствует и величина энтропии перехода при  $T_2$   $\Delta S = 0.08$  J/(K·mol). Как правило,

значение энтропии перехода несоразмерная–соразмерная фаза для  $A_2BX_4$  всегда намного меньше энтропии переходов типа смещения, которые составляют порядка  $0.1R$ . Малая величина  $\Delta S$  lock-in-переходов связана с тем, что в большинстве кристаллов при температуре, близкой к температуре перехода, в несоразмерной фазе образуется солитонная структура [6]. Такого же порядка величины  $\Delta S$  перехода несоразмерная–соразмерная фаза наблюдаются и для других кристаллов семейства  $A_2BX_4$  как с атомарным, так и органическим катионом.

## Список литературы

- [1] В.Е. Васильев, В.М. Рудяк, З.А. Боброва, В.М. Варикаш. ФТТ **29**, 5, 1539 (1987).
- [2] О.Г. Влох, В.Б. Капустянык, И.И. Половинко. ЖПС **5**, 785 (1990).
- [3] Б.А. Струков, С.А. Тараскин, У. Уесу, Ван Мин, А.Б. Сувханов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 4, 710 (1990).
- [4] J. Ruiz-Larrea, A. Lopez-Echarri, M.J. Tello. Solid State Commun. **64**, 8, 1099 (1987).
- [5] В.А. Головки. ЖЭТФ **94**, 182 (1988).
- [6] Incommensurate phases in dielectrics. V. 1, 2 / Ed. R. Blinc, A. Levanyuk. North Holland, Amsterdam (1986). 785 p.