

Критическое поведение теплоемкости сегнетоэлектрика $SC(NH_2)_2$ в области несоразмерного фазового перехода

С. Н. Каллаев, И. К. Камилов¹⁾, А. М. Алиев, Ш. Б. Абдулвагидов, А. Б. Батдалов

Институт физики ДагНЦ РАН, 367003 Махачкала, Россия

Поступила в редакцию 19 марта 2002 г.

Экспериментально обнаружено аномальное (неклассическое) поведение теплоемкости в области перехода второго рода исходная – несоразмерная фазы в сегнетоэлектрике $SC(NH_2)_2$. Показано, что такое критическое поведение теплоемкости выше и ниже температуры несоразмерного фазового перехода качественно соответствует флуктуационной теории для XY-систем.

PACS: 65.40.+g, 68.35.Wm, 77.80.Bh

Теплоемкость – одна из наиболее фундаментальных свойств, которая испытывает температурную аномалию при фазовом переходе. Для объяснения аномалий теплоемкости в сегнетоэлектриках, возникающих в области последовательности переходов исходная – несоразмерная – полярная фазы, обычно в силу своей простоты привлекается теория Ландау. Однако термодинамическая модель Ландау качественно воспроизводит аномальную часть теплоемкости только в температурной области несоразмерной фазы, прилегающей к переходу первого рода несоразмерная – соразмерная сегнетоэлектрическая фазы. Экспериментальные исследования ряда физических свойств в области фазового перехода II рода исходная – несоразмерная фазы демонстрируют существенное отклонение от классического поведения по теории Ландау как выше, так и ниже перехода. Интерпретация обычно заключается в сравнении наблюдаемых критических индексов с теоретическими, принятыми для XY-модели.

Отклонения от поведения, предсказываемого теорией Ландау, и от регулярного поведения могут быть вызваны не только флуктуациями, но и дефектами [1]. Однако для XY-систем и несоразмерных фаз, в частности, теория дефектов развита еще недостаточно и не содержит данных о температурных зависимостях и критических амплитудах “отклонений” в обеих фазах, необходимых для описания эксперимента.

Для выяснения возможной природы отклонений от теории Ландау Леванюком с соавторами [2] разработан метод анализа экспериментальных данных в области структурного перехода с позиций флуктуационной теории. В результате на примере поведения

коэффициентов двулучепреломления и теплового расширения [2,3] сегнетоэлектрического кристалла было показано, что в окрестности перехода при температуре T_i в несоразмерную фазу при $G \ll |\tau| \ll G^{1/2}$ (где G – число Гинзбурга, определяемое через коэффициенты термодинамического потенциала [4], а $\tau = T/T_i - 1$ – приведенная температура) расходящиеся поправки перестают аппроксимировать эксперимент при $|\tau| \leq 10^{-1}$. Причем, они делаются немалыми для несоразмерных переходов в различных кристаллах при приведенной температуре $|\tau|$ порядка $G \approx 10^{-2}$ (когда величина поправки достигает величины скачка), которая может быть принята за экспериментальную оценку числа Гинзбурга G . Недостаточная малость G , обуславливает не только большую ширину аномалии, но и качественный характер делаемых выводов.

Следует отметить, что недостатком ранее проведенных экспериментальных исследований (это отмечают и сами авторы) является косвенная оценка критического индекса α (см., например, [2, 3]), а в некоторых случаях и несоответствующая высоким требованиям точность измерений. В этом плане выяснение роли флуктуационных эффектов при переходах в несоразмерные фазы в кристаллах различного типа имеет принципиальное значение. Поэтому для получения прямой информации о природе несоразмерных фазовых переходов нами проведено тщательное экспериментальное исследование критического поведения удельной теплоемкости в области структурного перехода в несоразмерную фазу на примере сегнетоэлектрика с однокомпонентным параметром порядка – $SC(NH_2)_2$.

$SC(NH_2)_2$ является хорошо известным молекулярным кристаллом, который испытывает сложную последовательность структурных фазовых переходов

¹⁾e-mail: analit@dinet.ru

дов, включающую переходы в полярные и неполярные фазы с несоизмерными и длиннопериодическими структурами, заключенные между исходной неполярной фазой D_{2h}^{16} ($T_i \approx 202$ К) и сегнетоэлектрической фазой C_{2v}^2 ($T_c \approx 169$ К) [1]. Ниже температуры $T_i \approx 202$ К появляется несоизмерная сверхструктура с волновым вектором модуляции вдоль оси b . Исследования проводились на монокристаллах $SC(NH_2)_2$ (с параметрами элементарной ячейки: $a = 7.655$, $b = 8.537$, $c = 5.520$ Å), выращенных из раствора методом снижения температуры. Геометрические размеры образцов составляли $0.50 \times 0.45 \times 0.025$ см. Качество образцов контролировалось оптическим микроскопом. Исследования проведены на автоматизированной установке для измерения удельной теплоемкости малых образцов методом ac -калориметрии с относительной точностью не хуже 0.1% [5]. Средняя температура калориметра измерялась медь-константановой термопарой с диаметром проводов 100 мкм, а температурные осцилляции – хромель-константановой термопарой с диаметром проводов 25 мкм. Скорость изменения температуры не превышала 0.01 К/мин, а в окрестности перехода – 0.005 К/мин. Точность стабилизации температуры криостата не хуже 0.005 К. Управление процессом измерений и обработки экспериментальных данных осуществлялось программой для автоматизации теплофизических исследований HEAT-MASTER.

Результаты измерений удельной теплоемкости C_p кристаллов $SC(NH_2)_2$ в температурной области структурных переходов II рода исходная – несоизмерная фазы T_i и первого рода несоизмерная – полярная фазы T_c представлены на рис.1. Мы сосредоточим внимание на рассмотрении аномалии C_p в области фазового перехода II рода исходная – несоизмерная фазы с $T_i = 201.58$ К. Изменение энтальпии и энтропии в точке перехода T_i $\Delta H_{trs} = 7.4$ кДж/моль и $\Delta S_{trs} = 68$ Дж/моль · К, соответственно.

Согласно [2–4], при интерпретации экспериментальных данных температурную зависимость теплоемкости можно представить как сумму “Ландау-части” и флуктуационного вклада

$$\begin{aligned} C^+ &= C_b + \lambda^+ \tau^{-1/2} \text{ при } T > T_i, \\ C^- &= C_b + C_L + \lambda^- |\tau|^{-1/2} \text{ при } T < T_i, \end{aligned} \quad (1)$$

где C_b – регулярная часть теплоемкости, C_L – скачок теплоемкости при $T = T_i$ (по Ландау), λ^+ , λ^- – константы, причем отношение λ^-/λ^+ равно $\sqrt{2}$ для XY-систем и $2/\sqrt{2}$ для систем Изинга.

Как и в случае температурных зависимостей коэффициентов двулучепреломления и теплового расширения в [2,3], уравнение (1) при $C_L = \text{const}$,

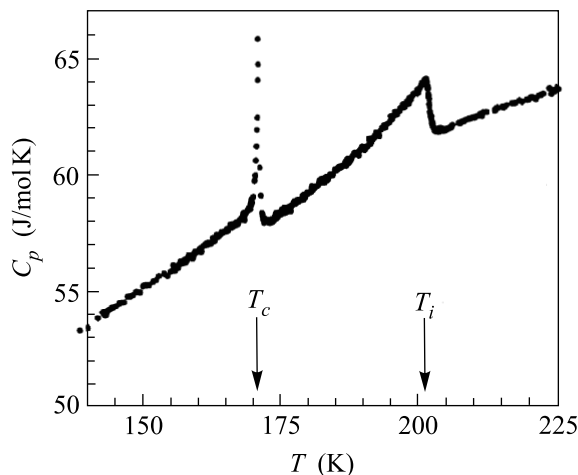


Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости C_p кристаллов $SC(NH_2)_2$ в области фазовых переходов

$\lambda^\pm = \text{const}$ аппроксимирует эксперимент только при условии $C_b \neq \text{const}$ (это накладывает ограничение на область применимости теории Ландау). Будем считать, что регулярную часть можно представить в виде разложения, применимого для описания эмпирических данных тепловых характеристик твердых тел [6] в ограниченном интервале температур порядка дебаевской:

$$C_b = c_0 + c_1 t + c_2 t^2,$$

где $t = T - T_i$. В этом случае уравнения (1) хорошо аппроксимируют экспериментальные зависимости в области от $1 \leq t \leq 70$ К и -2 К $< t \leq -20$ К, представленные на рис.1.

Согласно уравнению (1), отношение критических амплитуд λ^-/λ^+ по данным измерения теплоемкости (где $\lambda^+ = 0.0598 \pm 0.0033$, $\lambda^- = 0.0862 \pm 0.0038$, соответственно, при $T > T_i$ и $T < T_i$) равно 1.441, что соответствует теоретическим оценкам $\sqrt{2}$ для XY-систем (для систем Изинга $-2/\sqrt{2}$). Из данных эксперимента следует, что число Гинзбурга $G \approx 1 \div 2 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, при $|\tau| > G$ будем иметь температурную область малых поправок, а при $|\tau| < |G|$ можно ожидать аномального поведения, сопряженного с результатами теории скейлинга.

На рис.2 приведена зависимость $\log \Delta C_p$ от $\log \tau$ кристаллов $SC(NH_2)_2$ выше и ниже перехода T_i , где ΔC_p – сингулярная часть теплоемкости. Эксперимент показывает, что в кристалле $SC(NH_2)_2$ существует аномальное (неклассическое) поведение удельной теплоемкости выше T_i в области температур $0.02 < (T - T_i) < 0.36$ К ($1.0 \cdot 10^{-4} < |\tau| < 0.18 \cdot 10^{-2}$) и ниже T_i в области $0.05 < |T_i - T| < 1.82$ К

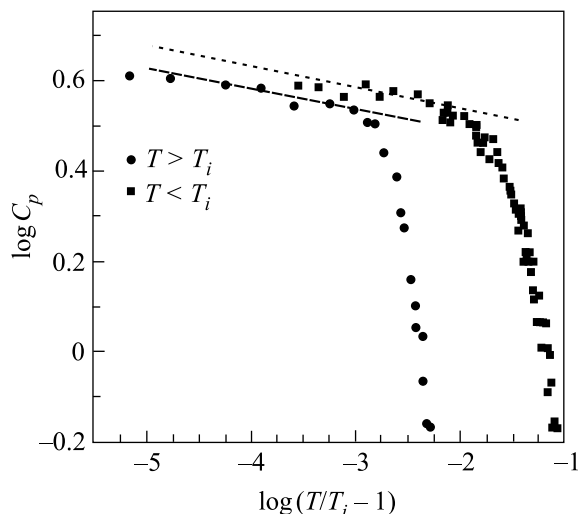


Рис. 2. Двойная логарифмическая зависимость аномальной части теплоемкости $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ от приведенной температуры $\tau = T/T_i - 1$ при $T_i = 201.58 \text{ K}$

($2.5 \cdot 10^{-4} < |\tau| < 0.9 \cdot 10^{-2}$) с критическими индексами равными, соответственно, $\alpha = -0.0394 \pm 0.0099$ и $\alpha' = -0.0428 \pm 0.0094$, что качественно согласуется с флуктуационной теорией (в теории Ландау $\alpha = 0$).

Отметим, что полученное значение α коррелирует с результатами работ по косвенной оценке критического индекса α , проведенных методами двулучепреломления ($\alpha = -0.05 \pm 0.02$) [2] и теплового расширения ($0 < |\alpha| < 0.07$) [3] несобственного сегнетоэлектрика Rb_2ZnBr_4 .

Напомним, что известное расчетное значение для XY-модели лежит в интервале $-0.04 \leq \alpha < 0$ [7]. От-

метим, однако, что ненаблюдаемый в эксперименте “бесконечно острый” скейлинговый пик делает наши заключения о критическом индексе только качественными.

Таким образом, результаты наших исследований удельной теплоемкости $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ и их теоретический анализ согласно [2] свидетельствует о том, что существует критическая область в окрестности несоизмерного фазового перехода T_i , аномальное поведение в которой качественно согласуется с теорией, принимающей во внимание критические флуктуации параметра порядка.

Авторы признательны за поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований, гранты # 02-02-17864, 00-07-90241, 00-15-96662, 02-07-06048, и программе “Интеграция”, # И0227.

1. А. Р. Леванюк и Р. Блинс, *Incommensurate Phases in Dielectrics*, I, II, Fundamentals, North-Holland, 1986.
2. N. R. Ivanov, A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov et al., *Ferroelectrics* **96**, 83 (1989).
3. Н. Р. Иванов, Я. Фоусек, *Известия АН, серия физ.* **54**, 659 (1990).
4. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, М.: Наука, 1982.
5. Ш. Б. Абдулвагидов, Г. М. Шахшаев, И. К. Камилов, *ПТЭ* № 5, 134 (1996).
6. С. И. Новикова, *Тепловое расширение твердых тел*, М.: Наука, 1974.
7. Ш. Ма, *Современная теория критических явлений*, М.: Мир, 1980.