

## О логарифмической сингулярности теплоемкости вблизи фазовых переходов в одноосных сегнетоэлектриках

© Б.А. Струков, Е.П. Рагула, С.В. Архангельская, И.В. Шнайдштейн

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 12 мая 1997 г.)

С использованием прецизионной вакуумной адиабатической калориметрии показано, что теплоемкость модельного сегнетоэлектрического кристалла ТГС не позволяет выявить предсказываемую теорией логарифмическую особенность выше температуры фазового перехода. Расхождение с имеющимися в литературе данными динамических измерений теплоемкости обсуждается с учетом максимально достижимой в статическом адиабатическом эксперименте точности измерений теплоемкости (0.3%).

Известно, что в собственных одноосных сегнетоэлектриках аномалии, связанные с фазовыми переходами, хорошо описываются соотношениями теории фазовых переходов второго рода Ландау. В частности, предсказываемый теорией Ландау скачок теплоемкости наблюдался различными авторами в кристаллах триглицинсульфата (ТГС) — модельного одноосного сегнетоэлектрика с температурой Кюри  $T_c = 48.2^\circ\text{C}$  [1–4]. Величина скачка согласуется с ожидаемой величиной в пределах 10–15%. Вместе с тем в ряде работ обсуждается логарифмический вклад в теплоемкость со стороны параэлектрической фазы ( $T > T_c$ ), которая отражает в статических термодинамических функциях флуктуации параметра порядка электрической поляризации вдоль полярной оси  $b$ . Примечательно, что логарифмический вклад в теплоемкость отмечался при измерениях динамическим методом [5–7], тогда как скачкообразное изменение — при измерениях статическим адиабатическим методом [3]. Известно, что динамический метод обладает большей чувствительностью измерений в относительных единицах, тогда как вакуумный адиабатический — большей абсолютной точностью, которая может достигать 0.1–0.3%. Существенно, что для выявления логарифмической особенности в температурном ходе теплоемкости необходимо корректное выделение решеточного, не связанного с фазовым переходом, вклада в теплоемкость, определяющегося некритическими степенями свободы кристалла.

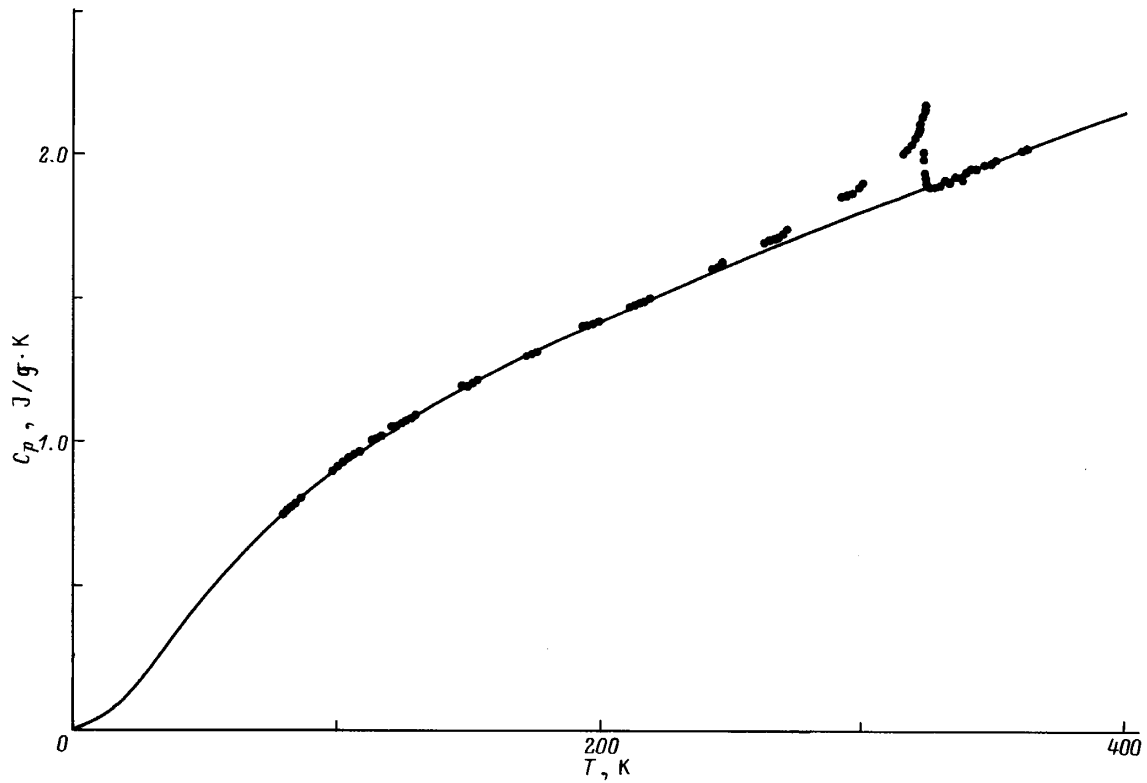
Целью данной работы было детальное сопоставление точных данных по температурной зависимости теплоемкости кристалла ТГС, полученных методом вакуумного адиабатического калориметра, с имеющимися в литературе данными о существовании логарифмической сингулярности теплоемкости при  $T = T_c$ . Были проведены измерения теплоемкости в интервале температур 80–350 К на компьютеризированной эталонированной калориметрической установке, позволяющей получать близкую к предельной точность измерений (0.3%). Интервалы нагрева составляли  $\Delta T \sim 0.3\text{ К}$ , масса образца — 1.102 г.

На рис. 1 приведена температурная зависимость теплоемкости кристалла ТГС в широком интервале тем-

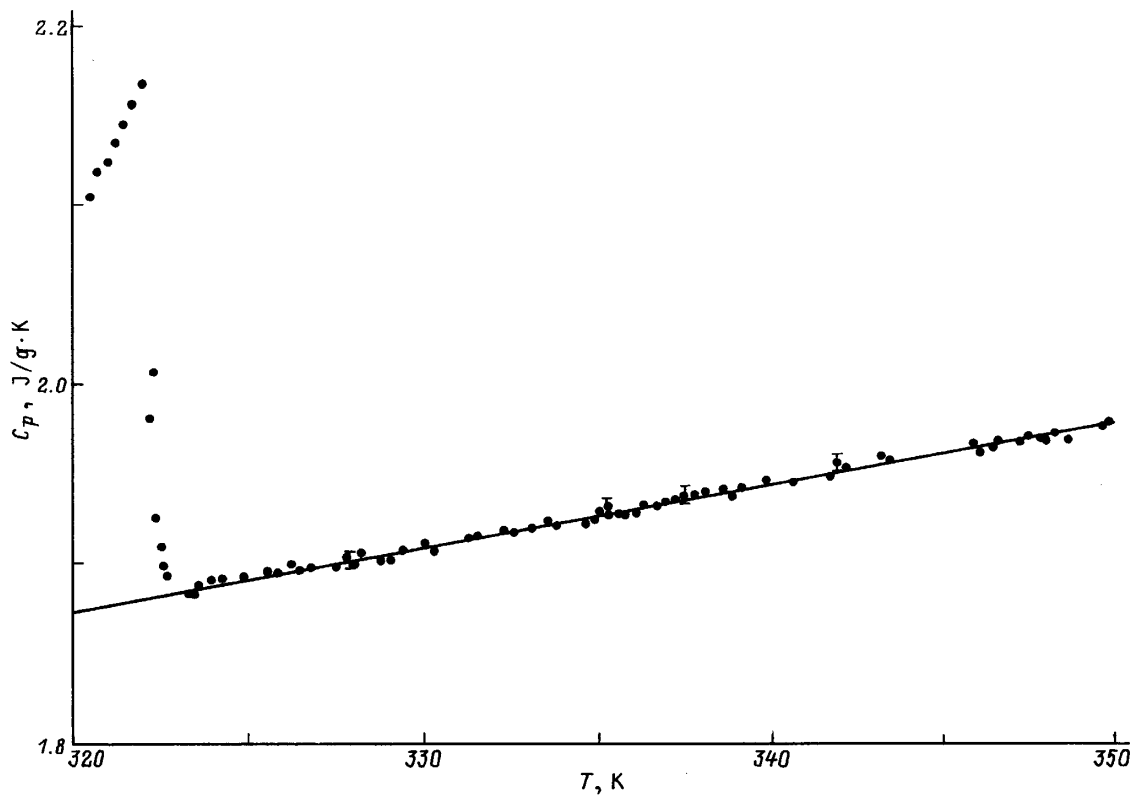
ператур, сплошной линией показана решеточная теплоемкость, полученная с помощью интерполяции экспериментальных данных дебаевской и эйнштейновской функциями ( $C_p^{\text{lat}} = C_0 D(\Theta_D T) + C_1 E(\Theta_E/T) + C_2 T$ ,  $C_0 = 6.5\text{ J/g} \cdot \text{K}$ ,  $C_1 = 2.7\text{ J/g} \cdot \text{K}$ ,  $C_2 = 0.346\text{ J/g} \cdot \text{K}^2$ ,  $\Theta_D = 215\text{ К}$ ,  $\Theta_E = 380\text{ К}$ ). Кривая решеточной теплоемкости совпадает с экспериментальными точками в интервале температур от 80 до 250 К ( $T < T_c$ ) и от 324 до 350 К ( $T > T_c$ ). Избыточная энтропия  $\Delta S = 6.78\text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , а энергия, связанная с фазовым переходом:  $\Delta Q = 1.998 \cdot 10^3\text{ J/mol}$ . Область температур в окрестности фазового перехода вместе с экспериментальными точками и линией решеточной теплоемкости показана на рис. 2. Видно, что разброс экспериментальных точек относительно последней кривой не превышает 0.3% и в пределах этой точности измеренные значения при  $T > T_c$  не выявляют “избыточной” (сверх-“нормальной” — решеточной) теплоемкости вплоть до  $(T - T_c) < 1\text{ К}$ , где обычным образом проявляется “размытие” фазового перехода дефектами. Полученный результат подтверждает отмеченную выше “нечувствительность” статического метода к логарифмическим поправкам.

Как видно из рис. 1, использованный нами способ выделения решеточной теплоемкости в области аномального хода показывает, что линейная аппроксимация (использованная в [5–7]) не является удовлетворительной. При этом учет нелинейности зависимости  $C_p^{\text{lat}}(T)$  в соответствии с использованной интерполяционной формулой приводит к уменьшению весьма малой избыточной теплоемкости при  $T > T_c$ , делая ее необнаружимой в эксперименте.

С другой стороны, можно предположить также, что возможная температурная зависимость флуктуационного вклада в теплоемкость типа  $C_p - C_p^{\text{lat}} = A \ln(T - T_c)/T_c$ , обнаруженная в [5–7], лежит в пределах наблюдавшегося в нашем эксперименте разброса экспериментальных точек; в этом случае величина коэффициента  $A$  должна быть не более  $7.0 \cdot 10^{-3}\text{ J/g} \cdot \text{K}$  для интервала температур  $T_c + 1 - 350\text{ К}$ . Известно, что для флуктуационного вклада в теплоемкость одноосных сегнетоэлектриков справедли-



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости кристалла ТГС в широком интервале температур. Сплошная линия — рассчитанная кривая решеточной теплоемкости.



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости кристалла ТГС выше температуры Кюри. Сплошная линия — решеточная теплоемкость, около некоторых точек указана ошибка измерений (0.3%).

во соотношение

$$C_p - C_p^{\text{lat}} = k_B T^2 \alpha^2 / \left( 8\pi^2 \delta^{3/2} \right) \ln(T - T_c) / T_c,$$

где  $\alpha = 2\pi / C_{C-W}$  — величина, обратная константе Кюри–Вейсса,  $\delta$  — корреляционный параметр [8]. Используя нашу оценку для величины  $A$ , получаем  $\delta \leq 1.0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-2}$ . Это значение приводит к разумной оценке для радиуса корреляции вдали от точки фазового перехода:  $\xi_0 \sim (\delta / \alpha T_c)^{1/2} < 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

Мы приходим, таким образом, к выводу о том, что наблюдение логарифмической поправки в теплоемкости в собственных одноосных сегнетоэлектриках если и возможно, то при относительной точности измерений, значительно превышающей 0.1%, что недостижимо при статических адиабатических условиях эксперимента, который показывает соответствие температурной зависимости аномальной части теплоемкости выводам теории Ландау без учета флуктуационного вклада.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-17723 а).

## Список литературы

- [1] S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona, R. Pepinsky. *Phys. Rev.* **107**, 1255 (1957).
- [2] Б.А. Струков. *ФТТ* **6**, 9, 2862 (1964).
- [3] A.J. Camnasio, J.A. Gonsalo. *J. Phys. Soc. Jap.* **39**, 2, 451 (1975).
- [4] J. Del Cerro, S. Ramos. *Ferroelectrics* **39**, 1/4, 1229 (1981).
- [5] K. Ema, K. Hamano, K. Kurihara, I. Hatta. *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 1954 (1977).
- [6] K. Ema, M. Karayama, Y. Ikeda, K. Hamano. *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 1, 347 (1979).
- [7] K. Ema, K. Hamano, Y. Ikeda. *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 1, 345 (1979).
- [8] А.П. Леванюк. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **29**, 6, 879 (1965).