

# Фазовый переход в кристаллах дисеринсульфата моногидрата по данным дифференциальной сканирующей калориметрии

© В.М. Егоров, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: V.Egorov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 26 декабря 2005 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведены исследования фазового перехода в кристаллах дисеринсульфата моногидрата в условиях наибольшей разрешающей способности метода. В интервале температур 255–270 К обнаружены острые  $\Lambda$ -образные пики сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии с температурным гистерезисом 8.5 К, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода. На основе экспериментальных данных определены термодинамические параметры перехода.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта НШ-2168.2003.2 и гранта РФФИ № 05-02-16012.

PACS: 64.70.Kb, 65.40.-b, 65.40.Ba

## 1. Введение

Синтез и исследование пьезоэлектрических свойств кристаллов дисеринсульфата моногидрата (DSSM) проводились в работе [1]. Кристаллы выращивались из водного раствора DL-серина ( $\text{NH}_2\text{CHCH}_2\text{OHCOOH}$ ) и серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) как методом испарения, так и медленным охлаждением. Элементный анализ показал, что кристаллы имеют состав  $\text{Ser}_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (DSSM). На основе исследования температурной зависимости пьезоэлектрического отклика сделан предварительный вывод о фазовом переходе при температуре около 270 К. Рентгенодифракционные измерения при комнатной температуре показали, что кристаллы относятся к дифракционному классу симметрии  $D_{2h}$ , а из наличия пьезоэффекта следует, что кристалл имеет симметрию  $D_2$  или  $C_{2v}$ . Кристаллическая структура DSSM исследовалась в работе [2]. Установлено, что при температурах 295 и 233 К кристаллы являются ромбическими с группой симметрии  $P2_12_12_1-D_2^4$  и при 233 К в них существует несоразмерная модуляция с волновым вектором  $\mathbf{q} = 0.23\mathbf{b}^*$ . На основании этих данных можно сделать вывод, что при некоторой температуре между 295 и 233 К происходит фазовый переход из соразмерной нормальной фазы в несоразмерную. Недавно существование фазового перехода первого рода в этих кристаллах подтверждено на основании исследования диэлектрических свойств [3].

Настоящая работа посвящена изучению фазового перехода в кристаллах DSSM с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) в условиях наибольшей разрешающей способности метода.

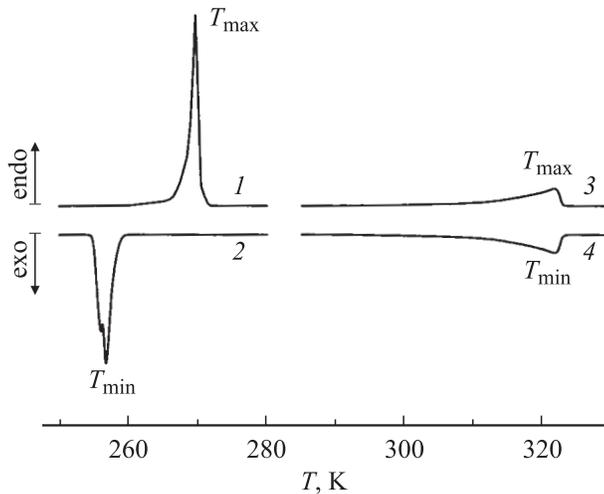
## 2. Методика эксперимента

Тепловые свойства кристаллов DSSM исследовались на калориметре DSC-2 Perkin-Elmer в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлажде-

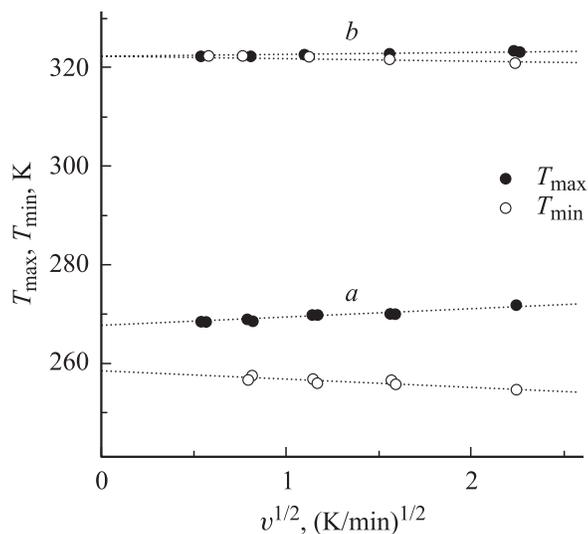
ния в интервале 5–0.3 К/min. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 К) и индия (429.7 К), а шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Измерения проводились для монокристаллов, выращенных как методом испарения, так и медленным охлаждением. Результаты были идентичными. Масса образцов для калориметрических измерений составляла от 1 до 15 mg. Образцы имели форму плоскопараллельных пластинок с площадью от  $2 \times 2$  до  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  и толщиной 0.15–1.0 mm. Такие размеры обеспечивали малое термическое сопротивление образцов. Для сравнения проводились измерения и для кристаллов триглицинсульфата —  $\text{TGS}((\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4)$ .

## 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены температурные зависимости сигналов DSC от монокристаллов DSSM с массой около 15 mg и монокристаллов TGS при нагревании и охлаждении. На рисунке видны эндо- и экзотермические пики фазовых переходов. Наблюдаемый температурный гистерезис (несовпадение) температур, соответствующих пикам при охлаждении ( $T_{\min}$ ) и нагревании ( $T_{\max}$ ), определяется как физикой фазового перехода, так и методикой измерений. Известно [4], что величина гистерезиса  $\Delta T = (T_{\max} - T_{\min})$  зависит от скорости сканирования и массы образцов. Для образцов массой 10–20 mg при наиболее часто используемых в динамической калориметрии скоростях сканирования 5–10 К/min гистерезис, связанный с методикой измерения, может составлять 5–7 К и возрастать при увеличении скорости сканирования. Для устранения столь большой методической ошибки была использована известная процедура линейной экстраполяции экспериментально наблюдаемого гистерезиса к нулевому значению скорости сканирования  $v$  в координатах  $(T_{\max}, T_{\min} - v^{1/2})$  [5]. Такие



**Рис. 1.** Температурные зависимости сигналов DSC от монокристаллов DSSM с массой 15 mg (1, 2) и TGS (3, 4) при нагревании (1, 3) и охлаждении (2, 4) со скоростью 1.25 K/min.

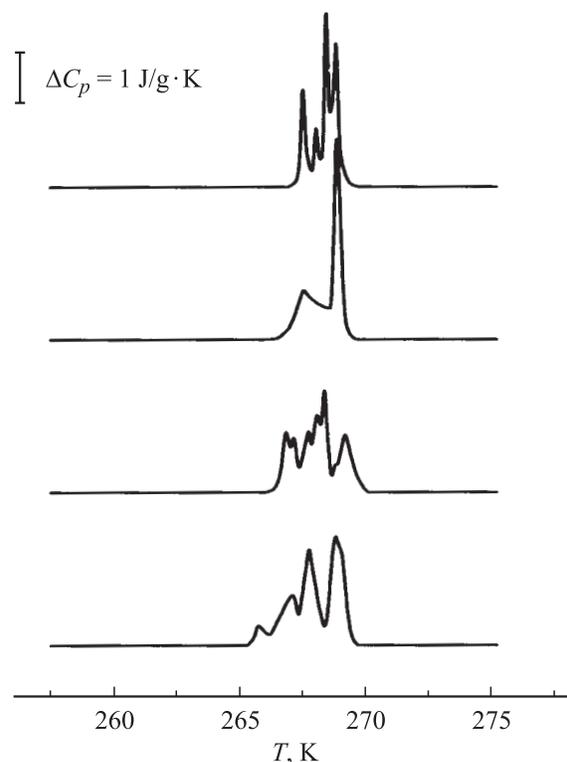


**Рис. 2.** Зависимость температур фазового перехода  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  от скорости сканирования (нагревание-охлаждение) для DSSM (a) и TGS (b).

зависимости приведены на рис. 2 для монокристаллов DSSM (a) и TGS (b) в циклах нагревание-охлаждение. Как видно из этого рисунка, для TGS экстраполяционные (истинные) значения температур  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  равны 322 K, а истинный температурный гистерезис  $\Delta T = 0$ , как и должно быть для фазового перехода второго рода. Для DSSM экстраполяционные значения температур равны  $T_{\max} = 267.8$  K и  $T_{\min} = 259.3$  K, а истинный температурный гистерезис составляет  $\Delta T = 8.5$  K. Наличие гистерезиса показывает, что фазовый переход в кристаллах DSSM является переходом первого рода. Отметим, что при таких же температурах наблюдались и аномалии диэлектрических свойств [3].

Энтальпия перехода  $\Delta H$  определяется соотношением  $\Delta H = \int \Delta C_p(T) dT$  и не зависит от термосопротивления образца и скорости сканирования. Энтальпия перехода для DSSM оказалась равной  $\Delta H = 4.6$  J/g = 1500 J/mol при  $M(\text{DSSM}) = 326$  g/mol (для TGS  $\Delta H = 2.4$  J/g = 775 J/mol при  $M(\text{TGS}) = 323$  g/mol). Максимальное изменение теплоемкости  $\Delta C_p^{\max}$  для DSSM составляет около  $5$  J/g · K  $\approx 1600$  J/mol · K. В энтальпию переходов (и соответственно в теплоемкость) вносят вклад как теплоемкость, связанная с температурной зависимостью параметра порядка при фазовом переходе, так и теплоемкость, обусловленная теплотой перехода (скачки параметра порядка). В случае TGS теплота перехода отсутствует, а для DSSM теплота перехода может составлять заметную часть от энтальпии. Разделить вклады в  $\Delta H$  от теплоты перехода и от изменения собственно теплоемкости при фазовом переходе в обычных экспериментах по DSC невозможно.

Из полученных экспериментальных данных можно определить также изменение энтропии при фазовом переходе. Для сравнительно узкого пика на кривой DSC в DSSM изменение энтропии оценивалось по соотношению  $\Delta S = \Delta H / T_{\max} = 0.0172$  J/g · K = 5.6 J/mol · K. Для TGS пик на кривой DSC находится в относительно широком температурном интервале и изменение энтропии, определяемое выражением  $\Delta S = \int \Delta C_p(T) d(\ln T)$ , оказалось равным  $\Delta S = 0.00762$  J/g · K = 2.46 J/mol · K.



**Рис. 3.** Температурная зависимость сигналов DSC от монокристаллов DSSM с массой 1 mg при нагревании со скоростью 0.31 K/min.

Были проведены также измерения теплоемкости образцов DSSM с малым термическим сопротивлением (небольшая масса и плоскопараллельная форма) при минимальной скорости нагревания, т.е. в условиях наибольшей разрешающей способности метода DSC. На рис. 3 приведены температурные зависимости сигналов DSC, полученные при нагревании четырех небольших ( $\sim 1$  мг) плоскопараллельных монокристаллов DSSM при скорости сканирования  $0.31$  K/min. Видно, что вместо одного пика в „массивном“ образце в интервале температур  $267$ – $269$  K (рис. 1) в том же температурном диапазоне для каждого из четырех малых образцов виден дискретный набор пиков. Распределение этих пиков по интенсивности и температурному положению в пределах  $267$ – $269$  K для разных образцов различно. Какая-либо закономерность в этом распределении отсутствует. Можно предположить, что пик для „массивного“ образца состоит из множества дискретных пиков, суммирование которых приводит к огибающей в виде одного размытого пика.

#### 4. Обсуждение результатов

Рассмотрим представленные на рис. 1 данные в рамках теории фазовых переходов Ландау [6]. Термодинамический потенциал для фазового перехода первого рода запишем в обычном виде

$$\Phi = 1/2A\eta^2 + 1/4B\eta^4 + 1/6C\eta^6 + \dots, \quad (1)$$

где  $A = \lambda(T - T_c)$ ,  $B < 0$ ,  $C > 0$ .

Для равновесных значений параметра порядка получаем

$$\begin{aligned} \eta_0^2 &= (|B|/2C)\{1 + (1 - 4AC/B^2)^{1/2}\} \\ &= (|B|/2C) + \{(\lambda/C)(T_0^+ - T)\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (2)$$

Для фазовых переходов первого рода существуют три характерные температуры: температура  $T_0$ , при которой равны термодинамические потенциалы обеих фаз; температура  $T_0^-$  — абсолютная потеря устойчивости высокотемпературной фазы; температура  $T_0^+$  — абсолютная потеря устойчивости низкотемпературной фазы. При этих температурах имеют место следующие соотношения:

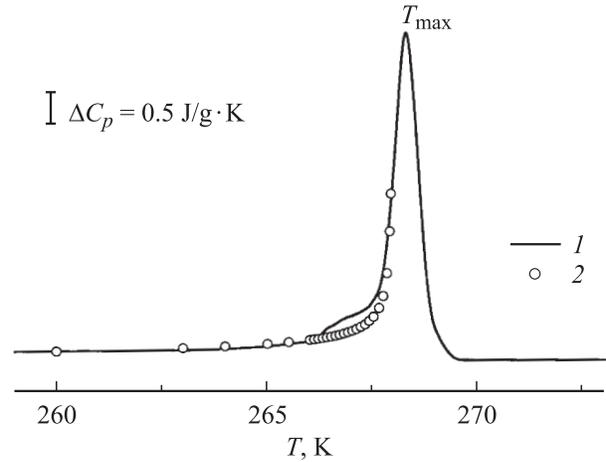
$$\begin{aligned} T &= T_0 = T_c + 3B^2/16\lambda C, \quad A(T_0) = 3B^2/16C, \\ \eta_0^2 &= 3|B|/4C, \\ T &= T_0^+ = T_0 + B^2/16\lambda C = T_c + B^2/4\lambda C, \quad 4AC = B^2, \\ \eta_0^2 &= |B|/2C, \\ T &= T_0^- \equiv T_c, \quad \eta_0^2 = |B|/C. \end{aligned} \quad (3)$$

Температурный гистерезис определяется как

$$(T_0^+ - T_0^-) = B^2/4\lambda C. \quad (4)$$

Для относительной близости фазового перехода к трикритической точке получаем

$$(T_0^+ - T_0^-)/T_c = B^2/4\lambda CT_c. \quad (5)$$



**Рис. 4.** Температурная зависимость сигнала DSC от монокристалла DSSM с массой  $15$  мг при нагревании со скоростью  $0.31$  K/min (1) и расчетная зависимость по соотношению (7) (2).

Изменения энтропии и теплоемкости при фазовом переходе определяются стандартными формулами

$$\begin{aligned} \Delta S &= -\partial\Phi/\partial T = -(\partial\Phi/\partial T)_\eta - (\partial\Phi/\partial\eta)(\partial\eta/\partial T) \\ &= -(\partial\Phi/\partial T)_\eta, \quad \Delta C_p = T\partial S/\partial T. \end{aligned}$$

Отсюда следует

$$\Delta S = (-\lambda/2)\eta_0^2.$$

Для изменения теплоемкости, опуская  $\delta$ -функцию, связанную со скачком параметра порядка, т.е. теплотой перехода, получаем

$$\Delta C_p = (\lambda T/2)(\partial(\eta_0^2)/\partial T). \quad (6)$$

Окончательное выражение для изменения теплоемкости при фазовом переходе имеет вид

$$\Delta C_p = (\lambda^{3/2}T)/\{4C^{1/2}(T_0^+ - T)^{1/2}\}, \quad (7)$$

$$\Delta C_p = (\lambda^{3/2}T)/\{4C^{1/2}[(B^2/4\lambda C) - (T - T_c)]^{1/2}\}. \quad (8)$$

Сравнивая формулу (7) с экспериментом (рис. 4), получаем оценку для коэффициентов термодинамического потенциала  $\lambda^{3/2}/C^{1/2} = 2.22$  J/mol · K<sup>3/2</sup>. Используя далее выражение для температурного гистерезиса, получаем следующую оценку:  $B^2/4\lambda C = 8.5$  K (это значение является верхним пределом, поскольку экспериментально наблюдаемый гистерезис обычно бывает меньше теоретического). При плотности DSSM  $1.638$  g/cm<sup>3</sup> [1] имеем (при безразмерном параметре порядка)  $B\lambda/C = 13$  J/mol · K =  $6.5 \cdot 10^4$  J/m<sup>3</sup> · K,  $\lambda^2/B = 0.38$  J/mol · K<sup>2</sup> =  $1.9 \cdot 10^3$  J/m<sup>3</sup> · K<sup>2</sup>.

Рассмотрим теперь, какие особенности должны были бы наблюдаться в эксперименте, если бы фазовый переход происходил из соразмерной фазы в несоизмерную,

как это показано в работе [2]. К сожалению, измерения несоизмерной фазы в DSSM были проведены только при одной температуре 233 К [2]. Естественно, однако, предположить, что наблюдаемые аномалии теплоемкости в DSSM в интервале температур 259–268 К как раз соответствуют фазовому переходу из нормальной фазы в несоизмерную.

Имеется ряд работ по исследованию теплоемкости при фазовых переходах из нормальной фазы в несоизмерную и (при дальнейшем охлаждении) из несоизмерной фазы в соизмерную. Рассмотрим некоторые из этих работ.

В кристаллах  $\text{NaNO}_2$  при температуре  $T_i \approx 438$  К происходит переход из параэлектрической орторомбической фазы  $Immm-D_{2h}^{25}$  в несоизмерную фазу, а затем при температуре  $T_{ic} \approx 437$  К — переход в соизмерную сегнетоэлектрическую фазу  $Im2m-C_{2v}^{20}$ . При этих температурах наблюдаются [7] пики теплоемкости ( $\Delta C_p^{\max} \approx 150 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  при  $T_i$  и  $\Delta C_p^{\max} \geq 250 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  при  $T_{ic}$ ). Обе аномалии теплоемкости имеют черты, характерные для фазовых переходов первого рода.

В кристаллах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  несоизмерная фаза существует в значительно большем температурном интервале. В этих кристаллах при  $T_i = 305$  К происходит переход из параэлектрической орторомбической фазы  $Pnma-D_{2h}^{16}$  в несоизмерную фазу с волновым вектором модуляции  $\mathbf{q} \approx 0.3\mathbf{a}^*$ , а затем при температуре  $T_{ic} = 195$  К — переход в соизмерную сегнетоэлектрическую фазу  $Pna2_1-C_{2v}^9$ . В температурной зависимости теплоемкости в области температуры  $T_i$  наблюдалась небольшая „ступенька“ ( $\Delta C_p^{\max} \approx 8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ), характерная для фазовых переходов второго рода, а при  $T_{ic}$  был зарегистрирован пик теплоемкости ( $\Delta C_p^{\max} \approx 30 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ), свидетельствующий о фазовом переходе первого рода [8,9]. Энтальпия и теплота перехода составляли соответственно  $\Delta H = 6.2 \text{ J/mol}$  и  $\Delta Q = 2.3 \text{ J/mol}$ .

Несоизмерная фаза наблюдалась и в кристаллах без сегнетоэлектрического фазового перехода. Рассмотрим два таких кристалла: кварц ( $\text{SiO}_2$ ) и берлинит ( $\text{AlPO}_4$ ). В кристаллах кварца при охлаждении при температуре около 847 К происходит фазовый переход ( $T = T_i$ ) из гексагональной фазы ( $\beta$ -фаза) в несоизмерную фазу [10] с вектором модуляции  $\mathbf{q} \approx 0.03\mathbf{a}^*$ , а затем ( $T = T_{ic}$ ) — переход в соизмерную тригональную фазу ( $\alpha$ -фаза). При температуре  $T_{ic}$  наблюдался пик теплоемкости ( $\Delta C_p^{\max} \approx 1.8 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ ), характерный для фазовых переходов первого рода, а фазовый переход второго рода при  $T_i$  проявлялся как небольшое плечо ( $\Delta C_p^{\max} \approx 50 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ) на фоне этого пика [11].

Кристаллы берлинита по своим свойствам, структуре, симметрии и фазовым переходам близки к кристаллам кварца [12,13]. Из измерений температурных зависимостей теплоемкости берлинита следует, что  $\alpha$ – $\beta$ -фазовый переход происходит при  $T_{ic} \approx 866$  К [12] или  $T_{ic} \approx 853$  К [13], а при температуре на 2–3 К выше  $T_{ic}$  имеет место переход из гексагональной высокотемпературной фазы в несоизмерную фазу. В работе [12] обнаружены два пика теплоемкости ( $\Delta C_p^{\max} \approx 500 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

для каждого пика) с характеристиками фазового перехода первого рода, которые авторы приписали переходам при  $T_i$  и  $T_{ic}$ . В DSC-измерениях с высоким разрешением (малые размеры образцов и малая скорость сканирования) обнаружено, что пики DSC имеют тонкую структуру, зависящую от предыстории образцов [12,13]. Отмечается, что кристаллы берлинита, первоначально прозрачные, после нескольких циклов измерений становились молочно-белыми. То же самое наблюдалось для синтетических кристаллов кварца.

Приведенные литературные данные по теплоемкости ряда кристаллов с несоизмерными фазами не позволяют однозначно связать аномалии теплоемкости, наблюдаемые нами в кристаллах DSSM, с фазовым переходом из нормальной в несоизмерную фазу. Возможность сравнения наших результатов с литературными данными усложняется также отсутствием информации об аномалии теплоемкости в кристаллах DSSM при фазовом переходе из несоизмерной фазы в низкотемпературную соизмерную фазу. Такой переход, если он существует, должен наблюдаться при температурах ниже 240 К [3], т. е. за пределами исследованного нами интервала температур. Что касается обнаруженного в настоящей работе расщепления пика теплоемкости, то, как уже отмечалось, такое расщепление наблюдалось ранее в кристаллах кварца (два основных пика с расщеплением около 0.5 К и много слабых пиков) [10] и кристаллах берлинита (множество мелких пиков, число которых сначала возрастало при увеличении числа циклов измерений, а после нескольких циклов стабилизировалось при двух оставшихся пиках) [12,13]. Структура из двух пиков с расщеплением менее 1 К имела место также в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  (два пика с расщеплением порядка 0.1 К) [9] и кристаллах фуллерена  $\text{C}_{60}$  [14]. Расщепление пика теплоемкости наблюдалось и в кристаллах KDP при сегнетоэлектрическом фазовом переходе при 122 К [15]. Такая тонкая структура пика теплоемкости может быть связана либо с неоднородностью состава в пределах образца, либо с самой природой фазового перехода первого рода — появлением зародышей новой фазы задолго до полной потери устойчивости данной фазы. Это последнее, более интересное объяснение представляется, однако, маловероятным.

При обсуждении природы фазового перехода в DSSM можно выдвинуть следующую гипотезу. Известно, что при выращивании кристаллов из раствора возможен захват растущим кристаллом капель маточного раствора. В таком случае наблюдаемые аномалии теплоемкости могли бы быть связаны с фазовым переходом плавление–замерзание захваченных капель маточного раствора. Такой переход может привести и к появлению мелких трещин, и к помутнению образцов при циклировании (как и в случае синтетических кристаллов кварца и берлинита). Хотя эта гипотеза и подтверждается близостью температур плавления–замерзания насыщенного водного раствора серина и серной кислоты к температуре аномалий теплоемкости кристаллов DSSM, такой

сценарий, по-видимому, не выдерживает критики. Исходные кристаллы DSSM оптически абсолютно прозрачны, а сохранение прозрачности при захвате маточного раствора возможно только при равенстве показателей преломления кристалла и маточного раствора.

## 5. Заключение

Экспериментальные данные, полученные методом DSC при вариации скоростей нагревания и охлаждения, позволили устранить методические погрешности и определить истинные значения термодинамических параметров фазового перехода первого рода для DSSM, в частности температуры ( $T_{\max} = 267.8 \text{ K}$ ,  $T_{\min} = 259.3 \text{ K}$ ), величины температурного гистерезиса ( $\Delta T = T_{\max} - T_{\min} = 8.5 \text{ K}$ ), энтальпии  $\Delta H = 4.6 \text{ J/g} = 1500 \text{ J/mol}$  и энтропии  $\Delta S = 0.0172 \text{ J/g} \cdot \text{K} = 5.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . В условиях наибольшей разрешающей способности метода DSC наблюдалось расщепление пика теплоемкости на ряд дискретных пиков.

Авторы благодарят В.В. Бахурина и Г.А. Панкову за выращивание монокристаллов и Л.С. Камзину и О.Е. Квятковского за обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] В.В. Леманов, С.Н. Попов, В.В. Бахурин, Н.В. Зайцева. ФТТ **43**, 1283 (2001).
- [2] Ю.И. Смолин, А.Е. Лапшин, И.А. Дроздова. ФТТ **44**, 1881 (2002).
- [3] В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, В.В. Леманов. ФТТ **48**, 0000 (2006).
- [4] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology. Ellis Horwood, N.Y. (1994).
- [5] K. Illers. Europ. Polym. J. **10**, 911 (1974).
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976).
- [7] I. Hatta, A. Ikushima. J. Phys. Chem. Sol. **34**, 57 (1973).
- [8] J.-M. Martin-Olalla, S. Ramos, A. Levanyuk. Phys. Rev. B **39**, 14 265 (1999).
- [9] J.-M. Martin-Olalla, J. del Cerro, S. Ramos. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 1715 (2000).
- [10] G. Dolino, J.P. Bachheimer, C.M.E. Zeyen. Solid State Commun. **45**, 295 (1983).
- [11] T.A. Aslanyan, A.P. Levanyuk. Solid State Commun. **31**, 547 (1979).
- [12] J. Durand, M. Lopez, L. Cot, O. Retout, P. Saint-Gregoire. J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, L311 (1983).
- [13] J.P. Bachheimer, B. Berge, G. Dolino, P. Saint-Gregoire, C.M.E. Zeyen. Solid State Commun. **51**, 55 (1984).
- [14] В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров. ФТТ **47**, 1914 (2005).
- [15] Б.М. Струков, И.В. Шнайдштейн. Частное сообщение.