

Влияние γ -облучения на теплоемкость кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ в области температур 80–300 К

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

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

(Поступила в Редакцию 11 августа 2000 г.
В окончательной редакции 9 ноября 2000 г.)

Калориметрическим методом в интервале температур 80–300 К проведены измерения теплоемкости кристаллов $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ чистого и γ -облученного дозами 1, 5, 10 и 50 МР. На кривой температурной зависимости $C_p(T)$ при понижении температуры обнаружены две аномалии, соответствующие фазовым переходам (ФП) из несоизмерной фазы в сегнетоэлектрическую при $T_c = 281$ К и из сегнетоэлектрической фазы в сегнетоэластическую при $T_1 = 255$ К. Характер аномалий типичен для ФП первого рода. Кроме того, внутри сегнетоэлектрической фазы в области $T \approx 275$ К обнаружена размытая аномалия в виде небольшого повышения теплоемкости. Показано, что с ростом дозы γ -облучения величина аномалий уменьшается, а температуры ФП смещаются: T_c увеличивается, а T_1 уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований республики Беларусь (грант Ф 99-043).

Кристалл диметиламинхлоркупрата $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ принадлежит к группе $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{MeCl}_4$ (Me: Co, Zn, Cu), которая входит в семейство кристаллов с общей формулой A_2BX_4 . Кристаллы типа $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{MeCl}_4$ синтезированы сравнительно недавно и интересны тем, что претерпевают сложную последовательность фазовых переходов (ФП), зависящую от сорта ионов Me [1–3]. В [3] показано, что в кристалле $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ имеются два ФП при $T_c = 279.5$ и $T_1 = 253$ К, между которыми он проявляет сегнетоэлектрические свойства. Исследования температурных зависимостей относительного линейного расширения, теплоемкости и диэлектрической проницаемости кристаллов $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ [1,3] показали, что оба ФП являются переходами первого рода. По результатам исследований

двупреломления и электрооптических свойств авторы [4] делают предположение, что в области температур 296–279.5 К кристалл $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ обладает несоизмерной фазой. Поскольку в этом кристалле наблюдается последовательность ФП, представляет интерес провести измерения теплоемкости в области существования этой последовательности и исследовать влияние γ -облучения на параметры ФП.

Измерение теплоемкости проводили на вакуумном адиабатическом калориметре при дискретной подаче тепла на образец ($m = 3.55$ г). Скорость нагрева образца была 0.01–0.09 К/мин. Измерения теплоемкости проводили через 0.3–1.9 К с точностью 0.3%. Температура образца контролировалась платиновым термометром сопротивления. Облучение образца проводили при комнатной температуре на γ -установке от источника

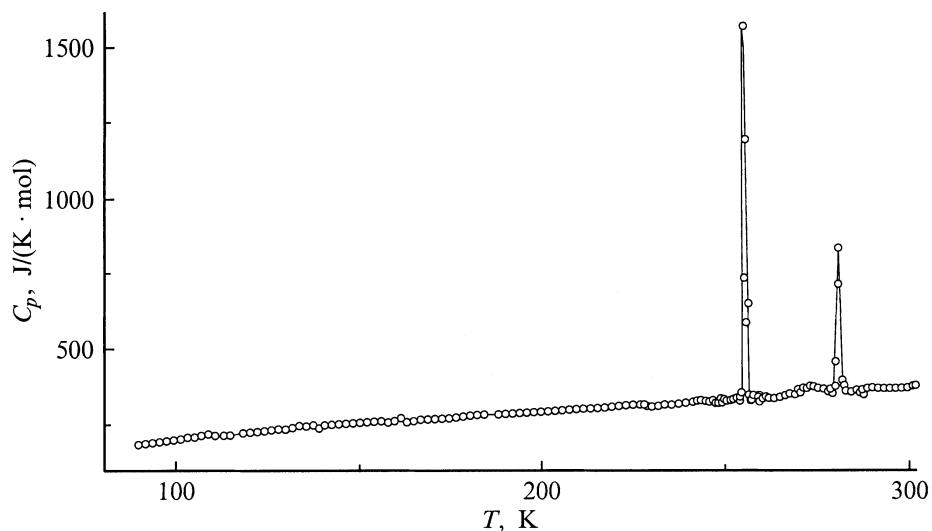


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$.

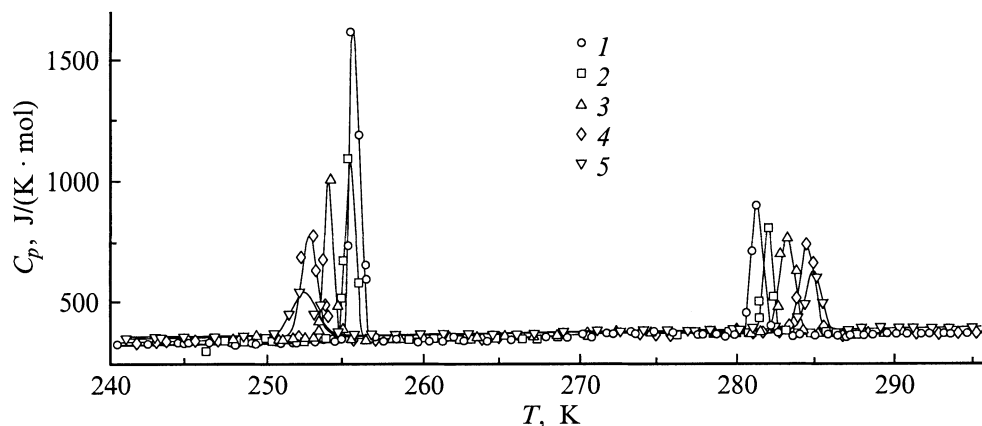


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$, γ -облученного дозами: 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4) и 50 MR (5).

Co^{60} с мощностью дозы в зоне облучения $\sim 280 \text{ R/s}$. Доза облучения накапливалась путем последовательных экспозиций в одном и том же образце и составила 1, 5, 10, 50 MR.

Результаты измерения теплоемкости необлученного образца кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ приведены на рис. 1. На кривой температурной зависимости $C_p(T)$ наблюдаются две ярко выраженные аномалии в виде максимумов в области температур, соответствующих ФП при $T_c = 281$ и $T_1 = 255$ К. Исследуемый кристалл относится к группе сегнетоэлектриков типа A_2BX_4 , для которых ФП при T_c является переходом из несоизмерной фазы в сегнетоэлектрическую, а при T_1 — из сегнетоэлектрической в сегнетоэластическую. Следует отметить, что по форме обе аномалии соответствуют ФП первого рода. На это указывают резкая, симметричная форма аномалий, а также увеличение времени установления теплового равновесия в области ФП при проведении эксперимента. На кривой $C_p(T)$ в области температур $T \approx 275$ К наблюдается аномалия в виде небольшого размытого максимума. О природе этой аномалии пока ничего не известно. В области температуры $T_1 = 296$ К, при которой, как утверждают авторы [4], происходит переход из парафазы в несоизмерную фазу, нами на кривой $C_p(T)$ никаких аномалий не обнаружено. Методом численного интегрирования определены изменения энтропии и энтальпии переходов при $T_1 = 255.25$ К, которые равны соответственно $1.8 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ и 50 J/mol , при $T_c = 281.23$ К — $4.9 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ и 1248 J/mol . Измерения энтропии и энтальпии аномалии перехода при $T \approx 275$ К составляют $0.77 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ и 212 J/mol соответственно. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные по ним изменения термодинамических функций: энтропии S , энтальпии H и свободной энергии Гиббса Φ приведены в таблице.

На рис. 2 представлена температурная зависимость теплоемкости кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$, подвергнутого γ -облучению различными дозами. Как видно из

рисунка, при увеличении дозы γ -облучения аномалия при $T_1 = 255$ К смещается в область более низких температур, уменьшается по высоте и размывается. Если учесть, что изменение энергии $\Delta\Theta$, связанное с ФП, определяется избыточной теплоемкостью ΔC_p , т. е. площадью под пиком аномалии, которая, согласно термодинамической теории, может быть представлена как $\Delta\Theta = \frac{1}{2}\alpha T P_{\text{max}}^2$, где α — коэффициент пропорциональности, $P_{\text{max}} = N\mu$ (μ — единичный дипольный момент, N — количество сегнетоактивных диполей в 1 cm^3), то можно сделать заключение, что уменьшение величины аномалии и ее размывание с ростом дозы γ -облучения сви-

Сглаженные значения теплоемкости и изменения термодинамических функций кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ (в J/mol)

$T, \text{ K}$	$C_p(T)$	$S(T) - S(80 \text{ K})$	$\Phi(T) - \Phi(80 \text{ K})$	$H(T) - H(80 \text{ K})$
80	181.11	0.000	0.000	0.0
90	193.71	22.08	2.621	1874.1
100	205.65	43.13	6.946	3870.9
110	216.89	63.27	12.41	5983.6
120	227.42	82.60	18.65	8205.2
130	237.28	101.2	25.42	10529
140	246.49	119.1	32.55	12948
150	255.10	136.4	39.93	15455
160	263.17	153.2	47.47	18047
170	270.79	169.4	55.10	20717
180	278.04	185.0	62.78	23461
190	285.02	200.3	70.47	26276
200	291.83	215.1	78.15	29160
210	298.58	229.5	85.81	32112
220	305.39	243.5	93.42	35132
230	312.37	257.3	100.9	38221
240	319.63	270.7	108.5	41381
250	327.29	283.9	115.9	44616
260	335.47	296.9	123.3	47929
270	344.26	309.7	130.6	51328
280	353.78	322.4	137.9	54818
290	364.11	335.0	145.1	58407
300	375.33	347.6	152.2	62105

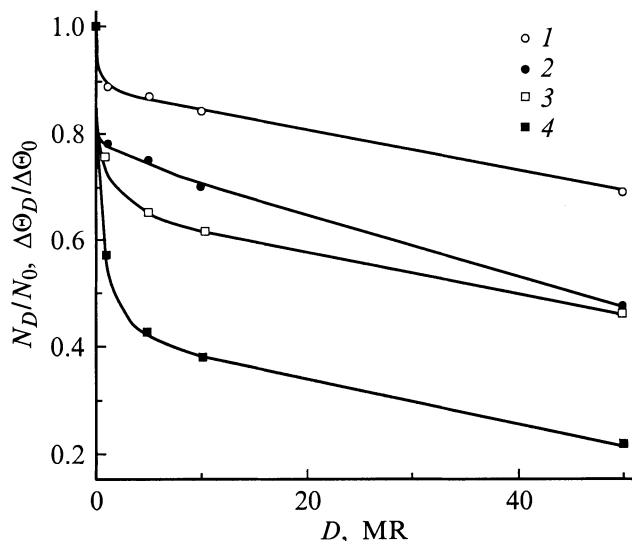


Рис. 3. Дозовые зависимости относительной избыточной энгалпии при ФП (2 — ФП при T_1 , 4 — ФП при T_c) и концентрации сегнетоактивных диполей (1 — ФП при T_1 , 3 — ФП при T_c).

детельствуют об уменьшении концентрации сегнетоактивных диполей, обеспечивающих сегнетоэлектрические свойства [5]. В области ФП несоразмерная–соразмерная сегнетоэлектрическая фаза при $T_c = 281$ К аномалия теплоемкости смещается в область более высоких температур, а пик аномалии уменьшается и сама аномалия слегка размывается. Аномалия при $T \approx 275$ К также размывается практически до полного исчезновения при дозе 50 MR. Относительное изменение избыточной энергии ФП связано с относительным изменением числа сегнетоактивных диполей N_D/N_0 в процессе облучения соотношением [5]

$$\frac{N_D}{N_0} = \left(\frac{\Delta Q_D T_0}{\Delta Q_0 T_D} \right)^{1/2},$$

где ΘQ_0 и T_0 — избыточная энергия и температура ФП для необлученного кристалла, ΔQ_D и T_D — избыточная энергия и температура ФП для облученного кристалла соответственно.

На рис. 3 показаны относительные изменения избыточной энергии и числа сегнетоактивных диполей в зависимости от дозы облучения в температурных интервалах двух ФП. Видно, что концентрация сегнетоактивных диполей при более высоких температурах значительно меньше, чем при низких при одних и тех же дозах облучения. Резкое уменьшение числа активных диполей в кристаллической решетке для температуры ≈ 255 К наступает при дозе до 1 MR, для температуры ≈ 281 К — при дозе до 5 MR.

Исследование дейтерированного кристалла $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ [6] показало, что с увеличением содержания дейтерия происходит обратный, по сравнению

с γ -облучением, эффект: температура T_c уменьшается, а T_1 увеличивается. Дейтерирование происходит при замене водорода, находящегося в полярных N–H-связях, дейтерием. Известно, что в кристаллах семейства $A_2\text{BX}_4$ со структурой $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ основным механизмом ФП является смещение катиона, которое сопровождается упорядочением тетраэдрических групп. Для $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ ФП связаны, по-видимому, с переориентацией водородных N–H... Cl–Cu связей. В [6] при сравнении величин барических коэффициентов чистого и дейтерированного кристаллов показано, что при дейтерировании кристаллов роль упорядочения тетраэдров увеличивается по сравнению со смещением катионов. Можно предположить, что в $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CuCl}_4$ наблюдаемое смещение точек ФП под влиянием облучения связано с изменением N–H... Cl–Cu связей, скорее всего, с увеличением длин связей в тетраэдрах CuCl_4 .

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

Список литературы

- [1] З.А. Боброва, В.М. Варикаш. Докл. АН Беларуси **30**, 6, 510 (1986).
- [2] В.Е. Васильев, В.М. Рудяк, З.А. Боброва, В.М. Варикаш. ФТТ **29**, 5, 1539 (1987).
- [3] З.А. Боброва, В.М. Варикаш, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов. Кристаллография **32**, 1, 255 (1987).
- [4] О.Г. Влох, В.Б. Капустянык, И.И. Половинко. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 6, 1143 (1990).
- [5] С.А. Тараскин, Б.А. Струков, В.А. Федорихин, Н.В. Белугина, В.А. Мелешина. ФТТ **19**, 10, 2936 (1977).
- [6] З.А. Боброва, В.М. Варикаш. ФТТ **30**, 9, 2629 (1988).