УДК 548.536.537226.4

МОДЕЛИ И РАСЧЕТ АНОМАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

[1]Алтухов В.И., [1]Касьяненко И.С., [2]Казаров Б.А., [1]Санкин А.В., [1]Филлипова С.В.

[1]Филиал ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», Пятигорск;
[2]Кавминводский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова», Георгиевск, e-mail: kazarovbeniamin@mail.ru

Поскольку в одноосных совершенных «идеальных» кристаллах происходит подавление флуктуаций поляризации (кулоновскими дальнодействующими силами), то в них происходит расширение области применимости около Тк термодинамической теории Ландау-Гинзбурга. С другой стороны, в очень узком интервале температур вблизи Тк проявляются аномальное поведение и крайне резкие скачки тепловых характеристик кристаллов. В работе с единых позиций на основе микроскопической модели мягкой моды рассчитаны и дано объяснение аномальному около Тк поведению диэлектрической проницаемости теплоемкости и коэффициента теплового расширения совершенных кристаллов ТГС. Определены значения важных параметров теории: температурная зависимость мягкой моды, величина скачка теплоемкости около Тк, поведение теплоемкости в широком интервале температур и величина скачка коэффициента теплового расширения около Тк. Результаты расчетов согласуются с соответствующими экспериментами.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, теплоемкость вдоль оси 2, коэффициент теплового расширения, аномальное поведение, мягкая мода, фазовый переход, ТГС

MODELS AND CALCULATIONS OF ANOMALOUS BEHAVIOR OF THERMAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF A PERFECT CRYSTAL TRIGLYCINESULPHATE

[1]Altukhov V.I., [1]Kasyanenko I.S., [2]Kazarov B.A., [1]Sankin A.V., [1]Fillipova S.V.

[1]Branch «North Caucasian Federal University» in Pyatigorsk, Pyatigorsk;
[2]Kavminvodsky Institute (branch) «South-Russian State Technical University (NPI) of M.I. Platov», Georgiyevsk, e-mail: kazarovbeniamin@mail.ru

As in uniaxial perfect «ideal» crystals is suppressed polarization fluctuations (Coulomb long-range forces) in them is expanding the range of applicability of about Tk thermodynamic theory of Landau-Ginzburg. On the other hand, in a very narrow temperature range near Tk appear anomalous behavior and extremely sharp jumps in the thermal characteristics of the crystals. In the work with one voice on the basis of a microscopic model of the soft mode designed and given an explanation about the abnormal behavior of Tk permittivity specific heat and thermal expansion coefficients of perfect crystals TGS. The values of the important parameters of the theory: the temperature dependence of the soft mode, the jump of the specific heat near Tk, the behavior of the specific heat in a wide temperature range and magnitude of the jump coefficient of thermal expansion of about Tk. The results are compared with the corresponding experiments.

Keywords: dielectric constant and heat capacity along the axis 2, the coefficient of thermal expansion, abnormal behavior, the soft mode, phase transition, TGS

Около температуры структурного фазового перехода $T_k = 322{,}16\,°K$ одноосные кристаллы триглицинсульфата (ТГС-$(NH_2CH_2COOH)^3)H_2SO_4$) обладают уникальными свойствами. Они хорошо исследованы и являются классическими модельными объектами феноменологической теории фазовых переходов второго рода, в рамках которой удается получить качественное объяснение аномального поведения лямбда-типа около T_k диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{22}(T)$ [9], теплоемкости $C_p(T)$ [13], упругих модулей $k(T)$ [6], коэффициента теплового расширения $K_{22}(T)$ [10], коэффициенты теплопроводности $\lambda(T)$ [3, 5, 7–8, 11–12]. Аномальное поведение этих характеристик связывают с наличием флуктуационных эффектов в широкой области температур около T_k. С другой стороны, в одноосных сегнетоэлектриках имеет место относительное подавление флуктуаций поляризации дальнодействующими (кулоновскими) силами [6, 7], что приводит к расширению (по сравнению с многослойными сегнетоэлектриками и фазовыми переходами неэлектрической природы) области применимости термодинамической теории Ландау–Гинзбурга. В итоге сужается область температур ($\Delta T_L \le 0{,}2 \div 0{,}3\,°K$) около T_k, в которой наблюдаются критические аномалии в поведении термодинамических характеристик этих кристаллов и расширяется область применимости термодинамической теории. При этом в совершенных кристаллах ТГС (температура Дебая $\theta = 1900\,°K$) температурная зависимость диэлектрической проницаемости вдоль полярной оси ε_{22} изменяется от температуры по закону Кюри – Вейсса, те-

плоемкость испытывает скачок на величину $\alpha T/(2\beta)$ (α и β – коэффициенты разложения термодинамического потенциала $\Phi(T, \eta)$ по параметру порядка η), компоненты тензера коэффициента теплового расширения $K_{22}(T)$ испытывают скачок $\Delta K_{22}(T) = 17 \div 20 (10^{-5} K^{-1})$ вдоль оси симметрии. Несмотря на качественное объяснение этих эффектов в рамках феноменологической теории, численные расчеты аномалий этих характеристик в широкой области температур и около T_k в рамках модели мягкой моды до сих пор не проводились. Тогда как такие расчеты позволяют уточнить модель поведения аномалий и определить ряд важных параметров теории.

В настоящей работе с учетом представлений о роли мягкой моды $\omega_M(T)$ [1, 2, 12, 4] в структурном фазовом переходе предложена микроскопическая модель, проведены расчеты и с единых позиций $\omega_M(T)$ объясняется температурное поведение диэлектрической проницаемости ε_{22}, теплоемкости и коэффициента теплового расширения $K_{22}(T)$. Результаты расчётов сопоставляются с данными опытов.

Диэлектрическая проницаемость вдоль полярной оси кристалла ТГС

Как видно из рис. 1, изменение $\varepsilon^{-1}_{22}(T)$ с температурой характерно для поведения типичной модели мягкой моды. В общем случае статическая восприимчивость обратно пропорциональна квадрату мягкой моды [2]:

$$\chi^0_\lambda(k,T) \approx \left[\alpha_\lambda \tau^\gamma + \sum_\alpha s_\alpha q_\alpha^{2-\eta} \right]^{-1}. \qquad (1)$$

Здесь $\tau = (T/T_c - 1)$; $\gamma = \nu(2 - \eta)$ – критический индекс восприимчивости; ν – критический индекс корреляционной длины ξ; η – малый критический индекс; α_λ – коэффициент в разложении термодинамического потенциала по параметру порядка. Дисперсия мягкой моды при $q = k - k_c \to 0$ определяется коэффициентами s_α через компоненты корреляционной длины ξ_α в виде $s_\alpha = (\xi_\alpha/\xi)^{2-\eta}$. Для анизотропного спектра s_α могут значительно различаться для направлений α в пространстве обратной решетки. В области температур, где корреляционные эффекты значительны и изотропны, модель мягкой моды можно представить в более простом виде ($\gamma = 1$, $\nu = 1/2$, $\eta = 0$) [1, 2]:

$$\omega^2(q,\lambda_c) = \omega_0^2 \tau + s^2 q^2, \qquad (2)$$

$$\tau = r \begin{cases} T - T_k; & r = 1 \text{ при } T > T_k, \\ T_k - T; & r = 2 \text{ при } T < T_k. \end{cases} \qquad (3)$$

Здесь $\omega_0^2 = -\omega_0^2(q_c)$ – неустойчивая гармоническая частота, дисперсия s при $q \to 0$ порядка $r_0^2 a^2 \overline{\omega}^2$, $\overline{\omega}$ – характерная ширина фононной зоны, r_0 – эффективный радиус взаимодействия, a – постоянная решетки. Таким образом, с учетом перенормировки частоты фононов $\Delta(\omega_0)$ для обратной диэлектрической статической восприимчивости получаем

$$\chi_0^{-1}(T) \approx \varepsilon_{22}^{-1}(T) = \omega_M^2(T) = \alpha_0 \tau,$$

$$\omega_M^2(T) = \omega_0^2 + 2\omega_0 \Delta(\omega_0). \qquad (4)$$

Поведение обратной диэлектрической проницаемости при значениях $\alpha_0 = 30\ K^{-1}$ представлено на рис. 1. В низкосимметричной фазе при $T < T_k$ можно также добиться полного согласия с экспериментом, если использовать значения $\alpha_0 = 35\ K^{-1}$. Такое увеличение α_0 возможно вследствие его перенормировки в низкосимметричной фазе.

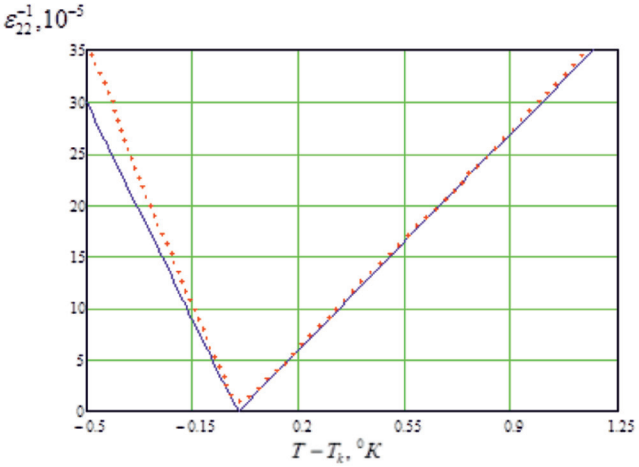

Рис. 1. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости вдоль полярной оси кристалла ТГС [9]: точки – эксперимент [9]; сплошные линии – расчет по (4)

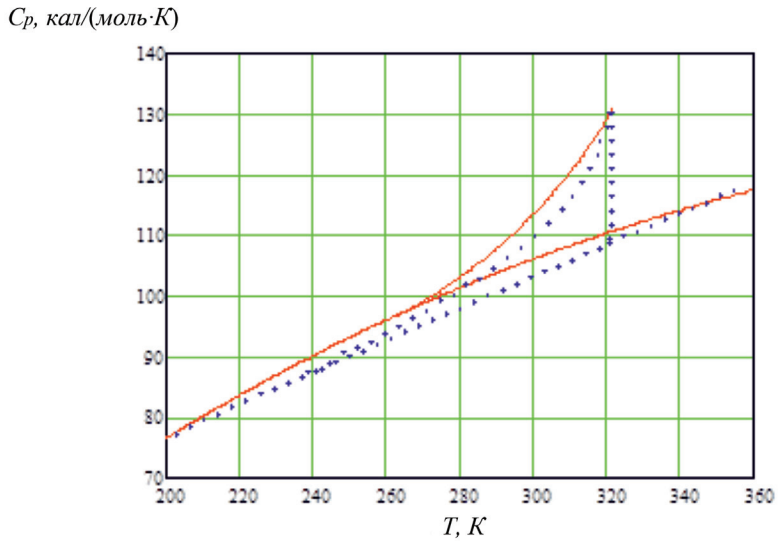

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости кристалла ТГС: точки – эксперимент [13]; сплошные линии – расчет по формулам (6), (7)

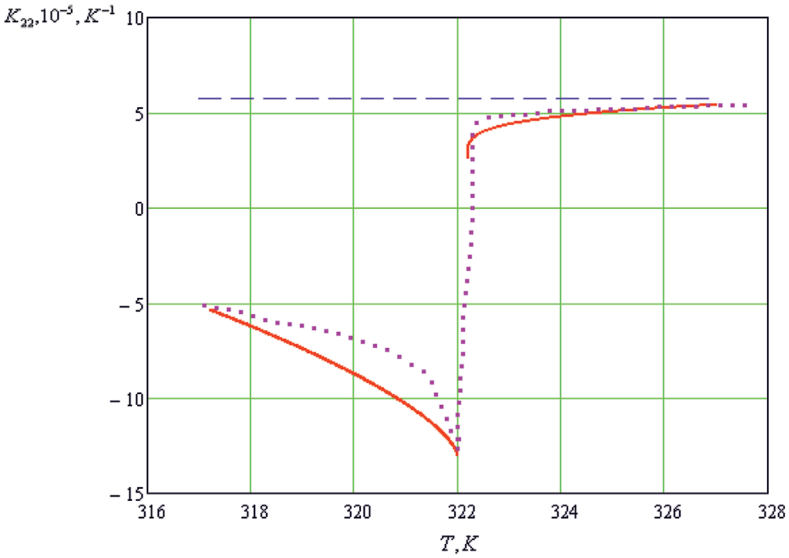

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения вдоль оси 2: точки – эксперимент [10]; пунктир – $K_{22}(T)$ – в кристалле без фазового перехода; сплошные линии – расчет по формулам (8), (9)

Согласно (4) диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{22}(T)$ вдоль полярной оси зависит от температуры по закону Кюри – Вейсса:

$$\varepsilon_{22}(T) = \frac{1}{\alpha_0 \tau} = \frac{C}{T - T_k},$$

$$C = \frac{1}{\alpha_0} = \frac{4\pi a^2}{\alpha}, \text{ при } T > T_k. \qquad (5)$$

Результаты вычислений обратной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^{-1}{}_{22}(\Delta T)$ для ТГС по (3) – (4) хорошо согласуются с экспериментом [6, 9].

Теплоемкость ТГС в области 200–360 °К

Скачок теплоемкости $\Delta C_p = \alpha T/(2\beta)$ составляет 20÷22 кал/(моль К), при $T_k = 322$ К (рис. 2). Это превышение в точке T_k над стандартной теплоемкостью кристалла по теории Дебая:

$$C_p^0(T) = 9R \cdot A \cdot \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \cdot \int_0^1 \frac{e^{x\Theta/T} x^4}{\left(e^{x\Theta/T} - 1\right)^2} dx. \quad (6)$$

При этом, согласно термодинамической теории, поведение ΔC_p в области 200–322 °К ($T < T_k$) имеет вид [6]:

$$\Delta C(T) = \frac{\alpha^2 T}{2\sqrt{\beta^2 + 4\alpha\gamma\omega_i^2\ (T)/(r\alpha_0)}} + C_0\,, \quad (7)$$

где $C_0 = 23$ кал/(моль К) связано со значениями теплоемкости на границах расчетной области. Расчеты по формулам (5) и (6) с параметрами $R = 1{,}988$ кал/(моль К), $A = 4{,}68$, $\Theta = 190$ K дают хорошее согласие с данными опытов (рис. 2). Расчетные значения теплоемкости несколько превышают (на 3–5 %) соответствующие экспериментальные значения. Этот разрыв увеличивается по мере уменьшения температуры вследствие более высокой скорости их изменения при $T \to 0$, и по-видимому, связан с использованными в феноменологическом подходе определениями $\Delta C(T)$.

Коэффициент теплового расширения $K_{22}(T)$ кристалла ТГС вдоль оси 2

Коэффициент $K_{22}(T)$ вдоль оси 2 около T_k испытывает скачок в точке фазового перехода T_k подобно скачку теплоемкости (рис. 3). При $T < T_k$ коэффициент теплового расширения кристалла ТГС имеет отрицательные значения K_0. Кроме того, в непосредственной близости к точке фазового перехода T_k скачок $K_{22}(T)$ испытывает дополнительное увеличение «сверх изменения», обусловленного теорией Ландау. Это изменение связано, по-видимому, с флуктуациями параметра порядка, и возможно, с особенностью термодинамического потенциала в точке $T = T_k$ [6]. Коэффициент теплового расширения в кристалле без фазового перехода можно, согласно [3], представить в виде $K_{22}(T) = B_0 \cdot C_p(T)$, где B_0 – величина, связанная с постоянной Гринайзена. Изменение коэффициента теплового расширения с температурой связано с частотой мягкой моды $\omega_M^{4/3}$, при $T < T_k$ и $\omega_M^{1/2}$, при $T > T_k$. Тогда $K_{22}(T)$ можно представить в виде [3]:

$$K_{22}(T) = K_0 + \frac{A_0 C\hbar}{kT}\sqrt[3]{\left(r\alpha_0\left(T_k - T\right)\right)^2},$$

$$A_0 = \frac{bk}{a_0^2 r_0},\ \text{при T < T}_\text{k}, \quad (8)$$

$$K_{22}(T) = B \cdot C_p(T) + \frac{A\hbar}{kT}\sqrt[4]{r\alpha_0\left(T - T_k\right)},$$

$$\text{при } T > T_k, \quad (9)$$

где b – коэффициент аргамоничности, a_0 – коэффициент упругой связи, k – постоянная Больцмана; $\alpha_0 = 7{,}92$ K^{-1}, $A_0 C = 0{,}33 \cdot 10^5$, $K_0 = -13 \cdot 10^5$ K^{-1}, при $T < T_k$ и $\alpha_0 = 5{,}28$ K^{-1}, $A = 10^5$, $B_0 = 4{,}2$ моль/кал, $B = 1{,}9$ моль/кал, при $T > T_k$ – постоянные, определяемые граничными условиями модели. В области $T > T_k$ коэффициент теплового расширения $K_{22}(T)$ резко выходит на насыщение, достигая значения $5 \cdot (10^{-5}$ $K^{-1})$. Результаты вычислений по формулам (8), (9) с учетом скачка ΔK_{22} при $T = T_k$ в целом согласуются с данными опытов (рис. 3).

Выводы

В работе проведены численные расчеты, и с единых позиций мягкой моды дано объяснение аномальному температурному поведению диэлектрической проницаемости вдоль полярной оси, теплоемкости в широкой области температур и вблизи T_k, а также коэффициента теплового расширения кристалла ТГС вдоль оси 2. Результаты расчетов обратной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^{-1}{}_{22}(T)$ соответствуют температурному поведению мягкой моды около T_k и обеспечивают зависимость диэлектрической проницаемости от температуры по закону Кюри – Вейсса. Несмотря на использование при расчете теплоемкости приближения Дебая, с учетом ее скачка по теории Ландау около T_k, рассчитанные значения теплоемкости в широком интервале температур хорошо согласуются с данными опытов. Дополнительный скачок теплового расширения $K_{22}(T)$ «сверх» предсказываемого феноменологической теорией объясняется флуктуациями параметра порядка и подобран исходя из наилучшего согласия теории с экспериментом [6, 10]. Таким образом, аномальное температурное поведение $\varepsilon_{22}(T)$, $C_p(T)$ и $K_{22}(T)$ в ТГС не только находят свое качественное объяснение в рамках феноменологической теории, но и согласуются с результатами численных расчетов с учетом микроскопической модели мягкой моды. В ходе расчетов получены значения ряда важнейших параметров теории. Данные численных расчетов аномального температурного поведения диэлектрической проницаемости вдоль полярной оси, теплоемкости в широком интервале температур и коэффициента теплового расширения хорошо согласуются с соответствующими экспериментами.

Список литературы

1. Алтухов В.И. Основы теории кинетических свойств кристаллов с дефектами и фазовыми переходами: диэлектрики и сегнетоэлектрики. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2003. – 190 с.

2. Алтухов В.И. Симметрия и структурные фазовые переходы в кристаллах. – СевКавГТУ: Ставрополь, 2003. –96 с.

3. Алтухов В.И., Казаров Б.А., Касьяненко И.С., Санкин А.В., Филлипова С.В. Расчет аномального поведения коэффициентов теплопроводности и теплового расширения сегнетокерамики на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца. Фундаментальные исследования. – ИД «Академия естествознания», 2014. – № 9, Ч. 5. – С. 1008–1013.

4. Алтухов В.И., Ростова А.Т., Казаров Б.А. Рассеяние фононов на точечных дефектах структуры, комплексах-наночастицах и типичные особенности теплового сопротивления реальных кристаллов и сегнетоэлектриков // Нано- и микросистемная техника. – 2006. – № 3. – С. 11–19.

5. Казаров Б.А., Алтухов В.И., Дядюк М.Н., Митюгова О.А. Модель температурного поведения теплового сопротивления сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата. Фундаментальные исследования. – ИД «Академия естествознания», 2014– № 9, Ч. 4. – С. 728–733.

6. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1995. – 304 с.

7. Струков Б.А., Якушин Е.Д. Влияние крупномасштабных неоднородностей на фазовый переход в сегнетоэлектрических монокристаллах триглицинсульфата // Письма в ЖЭТФ. – 1978. – Т. 28, Вып.1. – С. 16.

8. Altukhov V.I., Strukov B.A. The critical phonon scattering and peculiarities of the thermal conductivity in ferroelectrics // Cond. Matt. Phys. – 2002. – Vol. 5, № 4. –P. 769–776.

9. Gonsalo J.A. // Phys. Rev. – 1968. – Vol. 144. – P. 662.

10. Imai K. // J.Phys.Soc. Jap. – 1977. – Vol. 43. – P. 1320.

11. Strukov B.A., Belov A.A. Heat transport properties of ferroelectrics and related materials // Phase transition. – 1994. – Vol. 51. – P. 175.

12. Strukov B.A., Belov A.A. and Altukhov V.I. Study of phonon scattering processes in displacive ferroelectrics by means of heat conductivity measurement // Ferroelectrics. – 1994. – Vol. 9. – P. 25–30.

13. Strukov B.A., Taraskin S.A., Fedorikhin V.A., Minaeva K.A. // J. Phys.Soc. Jap. – 1980. – Vol. 49. – P. 7.

References

1. Altuhov V.I. Osnovy teorii kineticheskih svojstv kristallov s defektami i fazovymi perehodami: dijelektriki i segnetojelektriki. Stavropol': SevKavGTU, 2003. 190 p.

2. Altuhov V.I. Simmetrija i strukturnye fazovye perehody v kristallah. SevKavGTU: Stavropol', 2003. 96 p.

3. Altuhov V.I., Kazarov B.A., Kas'janenko I.S., Sankin A.V., Fillipova S.V. Raschet anomal'nogo povedenija kojefficientov teploprovodnosti i teplovogo rasshirenija segnetokeramiki na osnove tverdyh rastvorov cirkonata-titanata svinca. Fundamental'nye issledovanija. ID «Akademija estestvoznanija», 2014. no. 9, Ch. 5. pp. 1008–1013.

4. Altuhov V.I., Rostova A.T., Kazarov B.A. Rassejanie fononov na tochech¬nyh defektah struktury, kompleksah-nanochasticah i tipichnye oso¬bennosti teplovogo soprotivlenija real'nyh kristallov i segnetojelektrikov // Nano- i mikrosistemnaja tehnika. 2006. no. 3. pp. 11–19.

5. Kazarov B.A., Altuhov V.I., Djadjuk M.N., Mitjugova O.A. Model' temperaturnogo povedenija teplovogo soprotivlenija segnetojelektricheskih kristallov triglicinsul'fata. Fundamental'nye issledovanija. ID «Akademija estestvoznanija», 2014. no. 9, Ch. 4. pp. 728–733.

6. Strukov B.A., Levanjuk A.P. Fizicheskie osnovy segnetojelektricheskih javlenij v kristallah. M.: Nauka, 1995. 304 p.

7. Strukov B.A., Jakushin E.D. Vlijanie krupnomasshtabnyh neodnorodnostej na fazovyj perehod v segnetojelektricheskih monokristallah triglicinsul'fata // Pis'ma v ZhJeTF. 1978. T. 28, Vyp.1. p. 16.

8. Altukhov V.I., Strukov B.A. The critical phonon scattering and peculiarities of the thermal conductivity in ferroelectrics // Cond. Matt. Phys. 2002. Vol. 5, no. 4. pp. 769–776.

9. Gonsalo J.A. // Phys. Rev. 1968. Vol. 144. p. 662.

10. Imai K. // J.Phys.Soc. Jap. 1977. Vol. 43. p. 1320.

11. Strukov B.A., Belov A.A. Heat transport properties of ferroelectrics and related materials // Phase transition. 1994. Vol. 51. p. 175.

12. Strukov B.A., Belov A.A. and Altukhov V.I. Study of phonon scattering processes in displacive ferroelectrics by means of heat conductivity measurement // Ferroelectrics. 1994. Vol. 9. pp. 25–30.

13. Strukov B.A., Taraskin S.A., Fedorikhin V.A., Minaeva K.A. // J. Phys.Soc. Jap. 1980. Vol. 49. p. 7.

Рецензенты:

Янукян Э.Г., д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры физико-математических дисциплин, декан инженерного факультета филиала СКФУ в г. Пятигорске, г. Пятигорск;

Чернобабов А.И., д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры физико-математических дисциплин филиала СКФУ в г. Пятигорске, г. Пятигорск.

Работа поступила в редакцию 19.02.2015.