

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 548.0 : 537.226.4

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛА ТРИГЛИЦИНСЕЛЕНАТА
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 100—320 К

Б. А. Струков, А. А. Белов

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Обнаружена аномальная температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла триглицинселената в области фазового перехода. Результаты интерпретируются на основе предположения о рассеянии акустических фононов на разупорядочивающихся элементарных диполях кристаллической решетки.

Известно, что в кристаллических диэлектриках ограниченность теплопроводности при относительно высоких температурах связана главным образом с рассеянием фононов, определяющимся ангармонизмом межатомных сил. Вблизи точек структурных фазовых превращений происходит существенное изменение фононного спектра; появление низкоэнергетических оптических колебаний решетки (мягкой моды), а в некоторых случаях изменение степени упорядоченности в одной или нескольких подрешетках эквивалентных атомов приводят к возникновению аномалий на температурной зависимости коэффициента теплопроводности; однако характер этих аномалий достаточно неопределенный и количество достоверных экспериментальных данных по этому вопросу невелико [1—3]. Сложность проблемы определяется большим числом различных факторов, оказывающих воздействие на процессы теплопереноса. Представляет интерес исследование процессов переноса тепла в области структурных фазовых переходов на материалах с различными типами фазовых превращений.

Ранее нами была исследована температурная зависимость коэффициента теплопроводности модельного сегнетоэлектрического кристалла — триглицинсульфата (ТГС) — молекулярного кристалла состава $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, имеющего фазовый переход второго рода при температуре $T_c = 49^\circ\text{C}$ [4].

В данной работе мы сообщаем о результатах аналогичных измерений, проведенных на кристаллах триглицинселената (ТГСел) $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$, $T_c = 22,5^\circ\text{C}$. Кристалл ТГСел имеет фазовый переход типа трикритической точки, который сопровождается значительной аномалией теплоемкости [5] и упругих модулей [6]. Считается, что механизм фазового перехода связан с упорядочением глициновых групп, в результате чего кристалл теряет плоскость симметрии, и возникает вектор спонтанной поляризации, направленный по нормали к этой плоскости. Изменение степени упорядочения глициновых групп по мере приближения к T_c должно оказывать определенное влияние на рассеяние фононов и отражаться на температурной зависимости коэффициента теплопроводности. Обнаружение этого эффекта и является главной целью работы.

Имеющиеся в литературе данные [7] относились к узкому температурному интервалу 288—305 К и одному кристаллографическому направлению; условия эксперимента не позволили сделать определенного заключения о температурном ходе коэффициента теплопроводности $\lambda(T)$.

В наших экспериментах измерения λ проводились методом стационарного теплового потока на автоматизированной установке СМИТ-1. Точность поддержания температуры в ходе измерений составляла 10^{-4} К, а перепад температуры на образце не превышал 0,3 К. Относительная ошибка измерений не превосходила 0,5%.

Образцы для исследований размерами $10 \times 10 \times 3$ мм вырезались из кристалла ТГСел нитяной пилой, причем большие грани были перпендикулярны кристаллографическим направлениям: [010] (полярному) и [100], [001] (перпендикулярным ему).

Полученная температурная зависимость $\lambda_{\{100\}}$ приведена на рис. 1, а для осей [010] и [001] — на рис. 2. Отметим следующие основные особенности полученных зависимостей.

1. Общий вид зависимости $\lambda(T)$ типичен для диэлектрических кристаллов; с ростом температуры наблюдается уменьшение коэффициента теплопроводности, приближенно описываемое законом T^{-1} .

2. В области фазового перехода (но ниже $T_c = 22,5^\circ\text{C}$) величина λ стабилизируется на определенном уровне и затем начинает возрастать с ростом температуры.

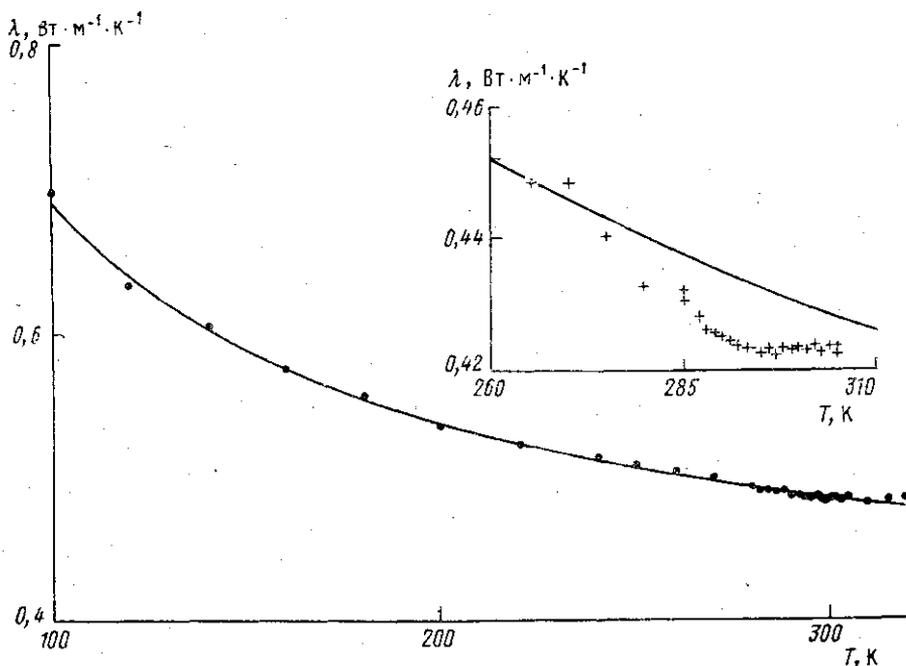


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла ТГСел вдоль оси [100] (на врезке — в узкой окрестности точки Кюри)

3. Вдоль направления [100] при приближении к температуре, при которой прекращается уменьшение λ , наблюдается спад теплопроводности более быстрый, чем по закону T^{-1} (см. врезку на рис. 1).

Максимум коэффициента теплопроводности, наблюдавшийся в работе [7], в наших измерениях не отмечался; отклонения от регулярного хода лежали в пределах точности измерений λ .

Интересно сравнить полученные зависимости $\lambda(T)$ с температурной зависимостью коэффициента теплопроводности для кристалла NaNO_2 , также имеющего фазовый переход типа порядок—беспорядок [8]. В этом кристалле наблюдалась сходная температурная зависимость $\lambda(T)$, с понижением значения λ в окрестности фазового перехода вдоль одного кристаллографического направления. Как и в случае NaNO_2 , описанном в [8], при $T \sim T_c$ наблюдается отклонение зависимости $\lambda(T)$ от закона T^{-1} , и далее, с ростом T , $\lambda(T)$ постоянно или слабо возрастает, причем отклонение от закона $\lambda \sim T^{-1}$ начинается при температурах ниже температуры Кюри. Аналогичная зависимость $\lambda(T)$ отмечалась для кристаллов ТГС [9, 10], причем в ТГС отклонение зависимости $\lambda(T)$ от закона T^{-1} наблюдалось при температурах ниже T_c на 70 К [10]. В кристаллах ТГСел отклонение от закона T^{-1} начинается при температурах на 15 К ниже температуры фазового перехода.

Это смещение температуры начала аморфоподобного поведения $\lambda(T)$ не может быть объяснено на основе предположения, что ве-

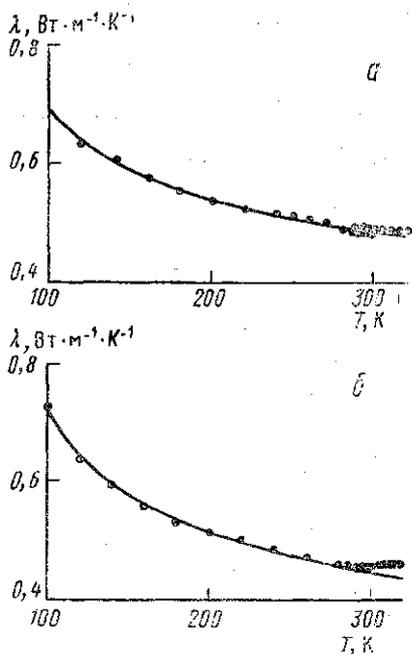


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла ТГСел: а — вдоль оси [010], б — вдоль оси [001]

личина теплопроводности кристалла в окрестности T_c определяется аномальным возрастанием теплоемкости кристалла и уменьшением средней скорости звука.

Объяснить перегиб зависимости $\lambda(T)$ при $T \leq T_c$ в кристаллах ТГС и ТГСел можно, принимая во внимание рассеяние фононов на разупорядочивающихся при приближении к T_c элементарных диполях, связанных с реориентирующимися глициновыми группами. При этом надо иметь в виду, что в кристалле ТГС, имеющем фазовый переход второго рода, спонтанная поляризация, определяющаяся степенью упорядочения структуры, спадает при приближении к точке Кюри по закону $P_s \sim (T - T_c)^{1/2}$, и уже при температурах порядка 300 К среднее расстояние между двумя соседними диполями разной ориентации становится сравнимым с параметром решетки. При этом средняя длина свободного пробега фононов будет ограничена расстоянием между соседними диполями разной ориентации, и, следовательно, аморфоподобное поведение $\lambda(T)$ начнется еще в полярной фазе, ниже точки Кюри.

В кристалле ТГСел, имеющем переход типа трикритической точки, зависимость спонтанной поляризации от температуры определяется законом $P_s \sim (T - T_c)^{1/4}$. При этом длина свободного пробега достигнет необходимого для аморфизации предела существенно ближе к T_c ; оценки показывают, что в этом случае аморфоподобное поведение начинается при $T \sim T_c - (1,5 \div 2)$ К.

Отметим, что вследствие релаксационного характера мягкой моды в кристаллах ТГС и ТГСел возникновение в них дополнительных носителей тепла, связанных с движением элементарных диполей, представляется маловероятным. Поэтому затруднительно предложить разумную физическую интерпретацию максимума $\lambda(T)$ при $T = T_c$, обнаруженного в [7] кристалла ТГСел.

Таким образом, отклонение в температурной зависимости коэффициента теплопроводности кристаллов с фазовым переходом типа порядок—беспорядок может быть объяснено исходя из особенностей взаимодействия фононной системы и разупорядоченных элементарных диполей кристаллической решетки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mante A. J. H., Volger J. // Phys. Lett. 1967. 24A, N 3. P. 139. [2] Suetaniye Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. 21, N 4. P. 802. [3] Линский Д. Б., Пономаренко Е. И., Сидненко Е. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1969. 23, № 2. С. 365. [4] Струков Б. А., Белов А. А., Соркин Е. Л. // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики (КГУ). М., 1988. С. 33. [5] Струков Б. А., Тараскин С. А., Варикаш В. М. // ФТТ. 1968. 10, № 6. С. 1836. [6] Струков Б. А., Минаева К. А., Кханна С. К., Варикаш В. М. // ФТТ. 1976. 18, № 4. С. 1184. [7] Димарова Е. Н., Поплавко Ю. М. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1969. 23, № 2. С. 361. [8] Yoshida I., Sawada S. // J. Phys. Soc. Japan. 1961. 16, N 10. P. 2467. [9] Santos M. L., Almeida A., Chaves M. R., Ramalho A., Amaral M. H. // Portugal Phys. 1986. 17, N 2—3. P. 159. [10] Струков Б. А., Белов А. А., Соркин Е. Л. // ФТТ. 1990. 32, № 10. С. 3126.

Поступила в редакцию
24.10.90