

ТЕПЛОВЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА ТАЛЛИЯ

М. АДЖАНОВ, Г.Д.СУЛТАНОВ, Э.М. КЕРИМОВА,
М.Д.НАДЖАФЗАДЕ, Р.Г.СЕИДОВ

Институт Физики

Национальной Академии Наук Азербайджана

Az-1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Исследованы теплофизические свойства – теплоемкость, тепловое расширение, теплопроводность, термо-эдс и эффект Холла теллурида таллия при низких температурах. Показано, что обнаруженный фазовый переход при 171,8К является фазовым переходом.

The thermophysical properties of thallium telluride - a thermal capacity, thermal expansion, heat conductivity, electroconductivity, thermo-e.m.f. and Hall effect - has been investigated at low temperatures. It is shown, that the phase transition found out at the temperature 171,8K corresponds to the second type.

Анизотропность структуры цепочечных кристаллов отражается в колебательном и электронном спектрах. Одной из отличительных особенностей фононных спектров цепочечных кристаллов является возможность существования в них квазиизгибных колебаний, обладающих квадратичным законом дисперсии в длинноволновой области. Это особенность ярко проявляется в поведении теплоемкости при низких температурах.

Экспериментальные данные по теплоемкости в широком интервале температур необходимы и для изучения ФП, термодинамических функций и характеристик динамики решетки, которые вычисляются более эффективно, чем другие методы исследования.

В данной работе приводятся результаты исследований тепловых и кинетических свойств теллурида таллия при низких температурах в интервале 2-300К.

а) ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкость TlTe измерена адиабатическим методом в интервале 2-300К. Полученные данные показали, что при низких температурах TlTe имеет большую теплоемкость по сравнению с другими соединениями $A^{III}B^{VI}$. Уже при 160К $C_p(T)$ достигает классического значения ≈ 6 ккал/г.атом К, что, по-видимому, связано с более сильным ослаблением химической связи с температурой, чем в других соединениях халькогенидов таллия. На кривой $C_p(T)$ TlTe наблюдается аномалия в узком температурном интервале (порядка 7°) около 170К, где теплоемкость резко возрастает от ≈ 50 Дж/мольК до значения ≈ 75 Дж/мольК ($\approx 50\%$), переходя через максимум при $T_{II}=171,80$ К. Ниже ≈ 3 К для $C_p(T)$ выполняется кубический закон $C=aT^3$ с дебаевской температурой $\theta_D=79\pm 1$ К. Квадратичный закон $C\approx T^2$ в поведении $C_p(T)$ не обнаружен. С повышением температуры зависимость $C_p(T)$ резко ослабляется и при 12К показатель степени становится равным $\approx 1,6$ В интервале 21-40К теплоемкость TlTe линейно зависит от температуры.

Для вычисления характеристической температуры Дебая (а также для сопоставления экспериментальных и теоретических результатов теплоемкости) необходимы точные значения $C_V(T)$, поэтому нами был измерен коэффициент линейного теплового расширения и изотер-

мическая сжимаемость теллурида таллия в интервале 4,2 – 350К.

На основе данных по $C_V(T)$ определена температурная зависимость характеристической температуры Дебая. Выше 20К θ_D почти линейно увеличивается с температурой. Экстраполяция зависимости $\theta_D(T)$ к абсолютному нулю дает для TlTe $\theta_D=79$ К.

В [1] изучена кристаллическая структура TlTe и показано, что атомы Tl в структуре находятся в сложном координационном окружении, основу которого составляет тригональная призма из семи атомов Te и пяти атомов Tl. В направлении оси "С" в структуре располагаются прямые цепи из атомов Te с расстоянием Te-Te $-3,09\text{Å}$, к каждому атому Te в цепи соединяются еще по два атома Te с образованием линейной конфигурации Te-Te-Te. Малость расстояния Te-Te свидетельствует, в основном, о ковалентном характере взаимодействия между ними. Исходя из этого, для интерпретации экспериментальных результатов по теплоемкости TlTe, мы попытались применить теорию Лифшица [2] и Тарасова [3] для цепочечных структур. Оказалось, что предельные законы Лифшица $C_V\approx T^{5/2}$ и $C_V\approx T^{1/2}$ для цепочечных структур не имеет места в поведении теплоемкости теллурида таллия, т.е. не имеет место хотя бы качественное согласие между экспериментом и теорией. Это по-видимому, связано с тем что несмотря на преимущественно цепочечное строение теллурида таллия анизотропия действующих сил вдоль и поперек цепей не столь высока, как это принято в теории Лифшица.

Анализ показал, что экспериментальные значения теплоемкости в интервале 2-150К удовлетворительно описывается моделью Тарасова для взаимодействующих цепей:

$$C_{1(3)} = D_1(\theta_1/T) - \theta_3/\theta_1 [D_1(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)]$$

со значениями $\theta_1=155$ К и $\theta_3=62$ К, где D_1 и D_3 – одномерная и трехмерная функции Дебая, соответственно. θ_1 – характеристическая температура линейного континуума, величина которой определяется упругостью главных связей и является мерой этой упругости. θ_3 – характеристическая температура всей цепочечной структуры, рас-

смаиваемая как трехмерного изотропного континуума. При этом отношение действующих сил между атомами, расположенными вдоль и поперек цепей по Тарасову, должна равняться 0,4 ($\theta_3/\theta_1=0,4$). Имеющиеся расхождения между измеренными и вычисленными значениям теплоемкости не более $\approx 1\%$ во всем сопоставленным интервале температур (2-150К). Температурная зависимость $\theta_1(T)$ вычисленная из экспериментальных значений теплоемкости с использованием таблицы Тарасова [3] при различных степенях взаимодействия между цепями показывает, что θ_1 остается почти постоянным в интервале 2-120К в случае $\theta_3/\theta_1=0,4$.

Используя значения $\theta_1=155\text{К}$ и $\theta_3=62\text{К}$ для ТТе, нами вычислена характеристическая температура Дебая по Тарасову $\theta_d^T = (\theta_3^2 \cdot \theta_1)^{1/3}$ [3]. Оказалось, что $\theta_d^T = 84\text{К}$, которая близка к найденному из чистокубической области ($C \approx T^3$) для ТТе $\theta_d = 79\text{К}$.

Таким образом, экспериментальные данные по $C_p(T)$ ТТе объясняется в рамках модели Тарасова для цепочечных систем.

В [4] показано, что если цепочечная структура образована за счет ковалентной связи, валентные колебания атомов не дают существенного вклада в теплоемкость при низких температурах. При этом в поведении $C_p(T)$ основную роль играют более низкочастотные поперечные деформационные колебания атомов.

В модели Тарасова гибкость отдельных цепей и связанные с ними деформационные колебания, которые дают существенный вклад в теплоемкость, не принимали во внимание. Тем не менее, приближенная теория хорошо описывает температурные зависимости теплоемкости теллурида таллия в достаточно большом интервале температур. Трудно судить в какой мере эта интерпретация соответствует реальной физической сущности явлений, поскольку теплоемкость не так чувствительна к тонким деталям фононного спектра.

Теплоемкость ТТе вблизи температуры фазового перехода нами изучена подробно. При измерениях теплоемкости малыми температурными шагами ($\Delta T < 0,4^\circ$) обнаружено, что после достижения максимального значения $C_p(T)$ (по мере возрастания температуры) выделяется незначительное количество тепла $\approx 1,7\text{Дж/моль}$. Однако, нами не наблюдалась скрытая теплота перехода, характерная для фазовых переходов I рода. Учитывая поведение теплоемкости и теплового расширения вблизи температурного перехода $T_n=171,8\text{К}$, можно предположить, что переход, наблюдаемый в ТТе является ФП II рода. Возможно, этот переход связан с изменением симметрии решетки ТТе, на что указывают, по-видимому, и дополнительные линии в рентгенограмме, снятой при $T=80\text{К}$, по сравнению со снятой при $T=300\text{К}$. Следует отметить, что кривая теплоемкости вблизи перехода почти симметрична относительно T_n . Вблизи T_n , теплоемкость в интервале $0,03 \leq T - T_n / \leq 4$ хорошо аппроксимируется формулой:

$$C = a/T - T_n^{-\alpha},$$

где $a=13,95$, $\alpha=0,075$. Малая степенная зависимость в уравнении говорит в пользу наличия ФП II рода в теллуриде таллия около 170К. Расхождение между выровнен-

ных значений теплоемкости и данных, полученных вычислениями по уравнению составляет $\approx 3\%$.

б) ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ТТе

С целью изучения поведения теплового расширения α и изотермической сжимаемости χ_T ТТе в области ФП, а также для вычисления теплоемкости при постоянном объеме C_V , параметра Грюнейзена и других характеристик колебания атомов экспериментально исследованы $\alpha(T)$ и $\chi_T(T)$ в интервале температур 4,2 – 350К.

При температуре $T_n=172 \pm 2\text{К}$ кривая $\alpha(T)$ претерпевает резкую аномалию. Полученное значение T_n хорошо согласуется с результатами измерений теплоемкости. Температурная зависимость теплового расширения измерена с нагревом и охлаждением. При этом в районе ФП ТТе не обнаружен температурный гистерезис, характерный для фазового перехода I рода. Исследование изотермической сжимаемости также подтверждает существование ФП в теллуриде таллия при температуре 172К. $C_p - C_V$ вычисленная по термодинамическому соотношению $C_p - C_V = \beta^2 V_T T / \chi$ во всем исследованном интервале температур намного меньше, вычисленной по формуле Нернста-Линдемана. Как выше отмечено, теплоемкость ТТе при температуре $\approx 160\text{К}$ уже достигает своего классического значения $\approx 50\text{Дж/мольК}$. Поэтому ангармонический вклад в теплоемкость, учет которого необходим при расчетах, определен по методу указанному в [5]. Ангармонический коэффициент теплоемкости теллурида таллия, равен $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ кал/г. атомК}^2$.

На основе измеренных параметров C_V , α и χ_T вычислен параметр Грюнейзена (γ) ТТе, являющийся характеристикой ангармонических свойств кристалла. γ сильно зависит от температуры и это указывает на то, что спектр колебаний ТТе как и ТIS, сильно отличается от дебаевских. Однако кривая $\gamma(T)$ для ТТе не проходит через минимум, характерного для многих твердых тел при низких температурах. Экстраполяцией зависимости $\gamma(T)$ к $T \rightarrow 0\text{К}$ определен γ_0 , который оказался равным $\gamma_0=0,043$. Следует отметить, что вычисленные значения КТР для ТТе больше, чем для ТIS и ТISe [6]. Это свидетельствует о том, ангармонизм межатомных сил в ТТе значительно больше по сравнению с ангармонизмом в ТIS и ТISe, т.е. взаимодействие колебаний решетки в соединении теллурида таллия проявляется сильнее.

в) КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Нами измерены в одном и том же образце теплопроводность (χ), электропроводность (σ), термоэдс (α_T) и эффект Холла в широком интервале 4,2-300К, охватывающий область ФП. Отметим, что результаты измерений теплоемкости, а также кинетические свойства воспроизводятся для образцов содержащих около года при комнатной температуре. Теплопроводность поликристаллического образца ТТе $0,3 \times 0,4 \times 3\text{см}^3$ измерялась по стационарному методу при вакууме $\approx 10^{-5}\text{мм.рт.ст.}$ Для устранения потерь тепла, подводимого к образцу, за счет бокового излучения были применены адиабатические ширмы, температуры которых регулировались при помощи прецизионных регуляторов температуры типа ПРТ – 2М. Термопара припаивалась к образцу оловом. Одно-

временно с теплопроводностью были измерены σ и α_T . Измерения $\sigma(T)$ проводились компенсационным методом. В качестве омического контакта был выбран S_n и проверена омичность. Термопары, использованные для измерения температуры, заранее были отградуированы по германиевому и платиновому термометрам сопротивления. Градиент температуры вдоль образца создавался нагревателем, приклеенным к концу образца.

Погрешность при измерении $\sigma(T)$ и $\alpha_T(T)$ составляла не более 2 и 4%, соответственно. Отметим, что использование регулятора температуры типа ПРТ – 2М снижает погрешность эксперимента. Постоянная Холла измерена по методике, описанной в [7] с погрешностью $\approx 1\%$. Зависимости $\sigma(T)$, $\alpha(T)$ и $R(T)$ претерпевают сильное изменение в области ФП TTe.

В интервале 170-180K $\sigma(T)$ возрастает более чем на 20%, $\alpha(T)$ падает на 86%, а $R(T)$ уменьшается в два раза, затем ход кривых $\sigma(T)$, $\alpha(T)$ и $R(T)$ почти восстанавливается. До и после перехода TTe имеет металлический характер проводимости. В исследованном интервале температур $\alpha_T(T)$ и $R(T)$ TTe имеют положительные значения. Аномалия σ , α_T и R начинается и кончается при одной же температуре.

Отметим, что температур ФП по $C_p(T)$ ниже $\approx 2K$ по сравнению с аномалией в температурной зависимости σ , α_T R . Абсолютная величина и температурная зависимость $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$, а также $R(T)$ для TTe, характерны для вырожденных полупроводников.

Расшифровка, нами снятой дифрактограммы TTe при $T=300K$ и $T=80K$ (т.е. выше и ниже ФП), показала, что TTe при комнатной температуре имеет тетрагональную структуру с параметрами $a=12,96$, $c=6,18A^\circ$, что хорошо согласуется с данными [1]. В дифрактограмме, снятой при $T=80K$, кроме основной массы отражений, зафиксированных при 300K появляется несколько новых дифракционных отражений, запрещенных для объемноцентрированной решетки.

Температурная зависимость теплопроводности теллурида таллия имеет скачок при $\approx 172K$, связанный с ФП существующем в TTe.

Теплопроводность вблизи ФП увеличивается на 22%, затем уменьшается до начального значения. Максимум теплопроводности поликристаллического TTe наблюдался при $\approx 16K$ и оказался равным $\chi_{max}=3,7Wt/mgrad$.

Решеточная теплопроводность (χ_p) TTe вычислена по формуле:

$$\chi_p = \chi_{общ} - L\sigma T \quad (1)$$

где L – число Лоренца, взятое как $\pi^2(k/l)^2/3$ для вырожденного случая [8]. Следует отметить, что в исследованном интервале температур χ_p минимальный в три раза больше, чем $\chi_{эл}$ и поэтому увеличение теплопроводности при фазовом переходе можно связать в основном с изменением ее решеточной части. Расчеты по формуле (1) показали, что в интервалах 5-16 и 20-40K χ_p TTe удовлетворительно описывается зависимостями $\chi_p \approx T^{1,5}$ и $\chi_p \approx T^{1,5}$ соответственно, а в интервале 40-80K $\chi_p \approx T^{-1}$. Отме-

тим, что в интервале 7 –16K теплоемкость TTe изменяется по закону $C_p \approx T^{1,6}$ т.е. ниже максимума теплопроводность пропорционален к теплоемкости. В области $T \geq 80K$ наблюдается отклонение теплового сопротивления кристаллической решетки от линейной.

В заключение, вкратце рассмотрим общую закономерность поведения теплоемкости монохалькогенидов таллия. Исследование теплоемкости полупроводниковых соединений TIS, TlSe и TTe показали, что химическая связь между атомами сильнее ослабляется с температурой при переходе от TIS к TTe. В зависимости $C_p(T)$ кубический закон наблюдается ниже $\approx 4K$ для всех исследованных нами соединений монохалькогенидов таллия.

На кривой теплоемкости соединений TIS, TlSe и TTe квадратичный, а также линейный (кроме TTe) законы теплоемкости не наблюдаются. В поведении $C_p(T)$ цепочечных кристаллов TIS, TlSe и TTe не обнаружены предельные законы $C \approx T^{5/2}$ и $C \approx T^{1/2}$, полученные по теории Лифшица для подобных структур и следовательно их теплоемкость не описывается указанной теорией. Это связано с тем, что теория Лифшица получено в предположении сильной анизотропии, которая не имеет места у монохалькогенидов таллия. На основе расчета упрощенных теоретических моделей мы попытались объяснить, по крайней мере, приближенно, экспериментальных результатов по теплоемкости реальных кристаллов TIS, TlSe и TTe.

Известно, что решеточная теплоемкость определяется интегральным колебательным спектром. Из этого следует, что грубое теоретическое приближение достаточно для объяснения экспериментальных данных теплоемкости цепочечных структур. Можно предположить, что в случае TIS, и TlSe, существующие структурные анизотропии не так сильны, и поэтому не отражаются в зависимости $C_p(T)$.

Экспериментальные исследования теплоемкости TTe показали, что в интервале температур 2-150K она удовлетворительно согласуется с теорией Тарасова для взаимодействующих цепей. Возможно это связано, с тем что в плотности частотного распределения $\rho(\nu)$ имеются относительно слабо выраженные максимумы и поэтому может быть проведено усреднение в виде прямой, параллельной оси ν . Впервые по измерению тепловых и кинетических свойств TTe обнаружен фазовый переход при температуре $T_n=171,8K$. По поведению теплоемкости вблизи перехода, а также по отсутствию скрытой теплоты перехода можно предположить, что обнаруженный переход является фазовым переходом второго рода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые на основе низкотемпературной теплоемкости рассчитаны основные термодинамические параметры – изменение энтропии, энтальпии и приведенной свободной энергии соединений TTe в интервале 0-300K.

Определены характеристики динамики решетки – дебаевская температура и ее температурная зависимость, n-е моменты колебательного спектра, высокотемпературная энтропия, среднегеометрическая частота.

- [1]. *J.Weis, H.Schafer, B.Eisenmann, G.Schon, I.V. Alekseev and M.Z. Ismailov* One some properties of TlInS_2 (Se_2 , Te_2) single crystals. *Phys. Stat.Sol.*, 1969, v.34, №1, p.33-44.
- [2]. *И.М. Лифшиц* О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах. *ЖЭТФ*, 1952, т.22, №4, с. 475-486.
- [3]. *В.В. Тарасов* Проблемы физики стекла. Москва, Госстройиздат, 1979, 256с.
- [4]. *Б.Вундерлих, Г.Баур* Теплоемкость линейных полимеров. Изд. «Мир», М., 1972, 238с.
- [5]. *В.А.Корицунов, В.П. Танана* Определение фононной плотности состояний по термодинамическим функциям кристалла. *Физ. и металловед.* 1979, т.48, №5, с.908-915.
- [6]. *К.К.Мамедов, И.Г.Керимов, В.Н.Кострюков, М.И. Мехтиеv* Сб. Термодинамические и термохимические константы. Изд. «Наука», М., 1970.
- [7]. *С.С. Шалыт* Полупроводники в науке и технике. Изд. АН СССР, М–Л., 1957, т.1
- [8]. *Е.Д.Девяткова, И.А. Смирнов* Теплопроводность и изменение числа Лоренца в PbSe в зависимости от степени вырождения электронного газа и температуры. *ФТТ*, 1960, т.2, в.8, с. 1984-1991

Received: 10.02.2007