

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ТЕМПЕРАТУРА ДЕБАЯ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И ЭНТРОПИЯ В КРИСТАЛЛАХ TlTe

А.М. АБДУЛЛАЕВ, Э.М. КЕРИМОВА, Н.З. ГАСАНОВ, Ш.ДЖ. АЛИЗАДЕ,
С.С. АБДИНБЕКОВ, А.К. ЗАМАНОВА

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана,

Баку, Азербайджан, AZ-1143, пр. Г. Джавида, 131

ngasanov@yandex.ru

Исследована теплоемкость кристаллов TlTe в интервале 2–300К. Зависимость $C_p(T)$ обнаруживает в интервале 160–180К аномалию, указывающую на наличие фазового перехода. Максимальное значение аномалии находится при температуре $T_c \approx 172$ К. Определены изменения ΔQ энергии и ΔS энтропии фазового перехода, коэффициенты термодинамического потенциала. Малая величина $\frac{\Delta S}{R} = 0.01$ указывает на то, что этот переход относится к переходам типа смещения. Поведение аномальной теплоемкости вблизи T_c удовлетворительно описывается теорией фазовых переходов Ландау. Определена характеристическая температура Дебая. Проведен анализ различных теоретических подходов, используемых для описания решеточной теплоемкости.

Ключевые слова: теплоемкость; температура Дебая; фазовый переход; энтропия.

PACS: 65.80.+n, 36.40.Ei, 61.72.Ji, 64.70.Dv, 64.70.Pf

Температурная зависимость теплоемкости твердого тела и его связь с особенностями внутренней структуры и характера межатомных взаимодействий изучены как экспериментально, так и теоретически в течение длительного времени. Тем не менее интерес, проявленный к этой проблеме, не уменьшается [1]. В кристаллах типа $A^{III}B^{VI}$ и их аналогах обнаружены структурные и сегнетоэлектрические фазовые переходы (ФП), исследование которых имеет не только практическое значение, но и значительный теоретический интерес.

Теплоемкость TlTe исследована в интервале 2–300К на адиабатической калориметрической установке, использованной ранее в [2]. Относительная погрешность измерений теплоемкости составляет

около 2% в диапазоне 2–10К, далее погрешность снижается до 0.3% к азотным температурам и остается в этих пределах вплоть до 300К.

Результаты исследования теплоемкости кристаллов TlTe представлены на рис. 1. Полученные данные показали, что при низких температурах TlTe имеет большую теплоемкость по сравнению с другими соединениями $A^{III}B^{VI}$ [3]. Уже при 150К

$C_p(T)$ достигает классического значения $C_p = 6R = 50 \frac{J}{mol \cdot K}$, что, по-видимому, связано с более сильным затуханием химической связи с температурой, чем в других соединениях халькогенидов таллия.

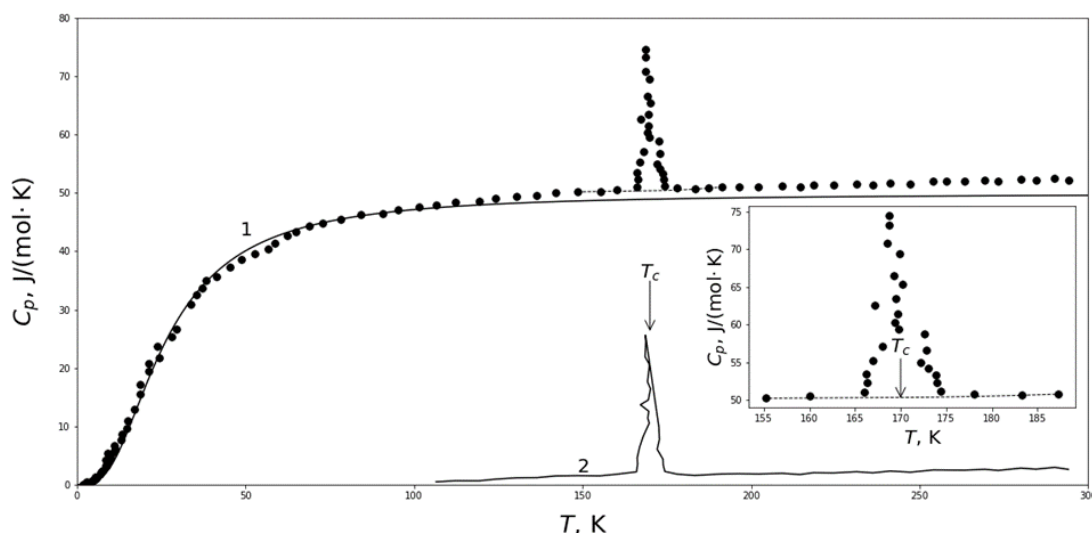


Рис. 1. Зависимость $C_p(T)$ для TlTe: точки—эксперимент, 1—модель Дебая, 2—избыточная составляющая теплоемкости $\Delta C_p(T)$.

Для многих соединений, как известно [4,5], $C_p(T) \sim \alpha T^3$, то есть в гелиевом интервале температур решеточный вклад в теплоемкость удовлетворительно описывается дебаевским приближением.

В этом случае на зависимости $C_p(T)/T$ от T^2 возможно выделение линейного участка, экстраполяция которого к нулю позволяет определить решеточную составляющую теплоемкости вещества.

Однако, в случае с ТТге на зависимости $C_p(T)/T$ от T^2 линейный участок очень короткий. Это свидетельствует об отклонении от закона кубов.

Полная теплоемкость ТТге представляет собой сумму различных вкладов, сложным образом зависящих от температуры. В нижней части исследованного температурного диапазона теплоемкость можно представить в виде: $C_p(T) = \Delta C_p + C_D$. Здесь первое слагаемое представляет собой вклад различных составляющих $\Delta C_p(T)$ в теплоемкость, второе – решеточную (дебаевскую) составляющую теплоемкости.

На рис. 1 линия 1 показывает теплоемкость в модели Дебая $C_D = 3nR F_D(T/\theta_D)$, где n – число атомов на формульную единицу (в случае ТТге $n = 2$), R – универсальная газовая постоянная и $F_D(T/\theta_D)$ – функция Дебая [4,5]

$$F_D(T/\theta_D) = 3(T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 dx}{(e^x - 1)^2},$$

рассчитанная для характеристической температуры Дебая $\theta_D \approx 107\text{K}$. Параметр θ_D подобран из условия наилучшего описания экспериментальной зависимости теплоемкости. При температурах $T > 100\text{K}$ экспериментальные значения лежат выше линии модели Дебая, что обусловлено наличием ФП в кристаллах ТТге. Ограниченность модели Дебая с одной характеристической температурой θ_D вызвана, прежде всего, использованием изотропной плотности фононных состояний [6].

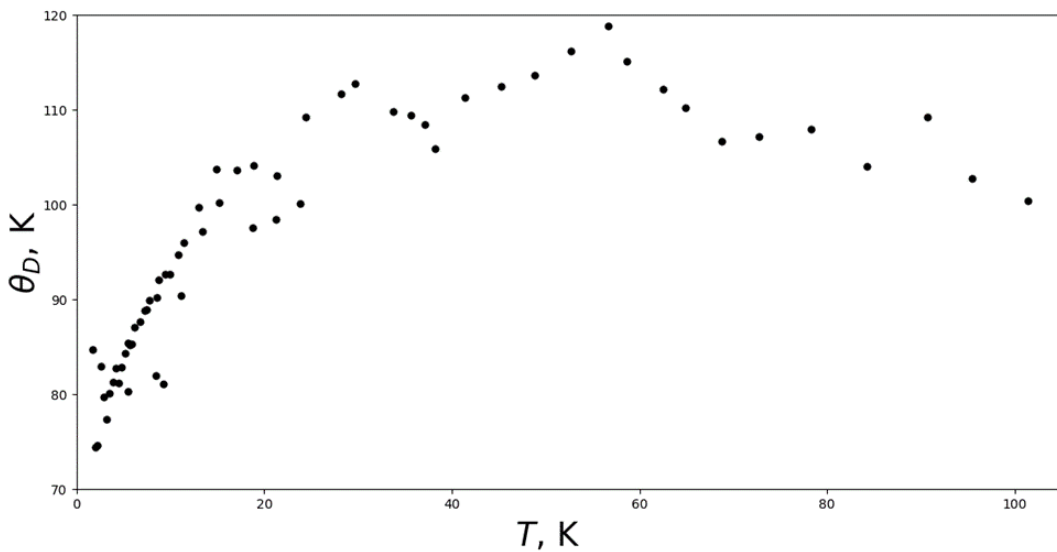


Рис. 2. Зависимость $\theta_D(T)$ для ТТге.

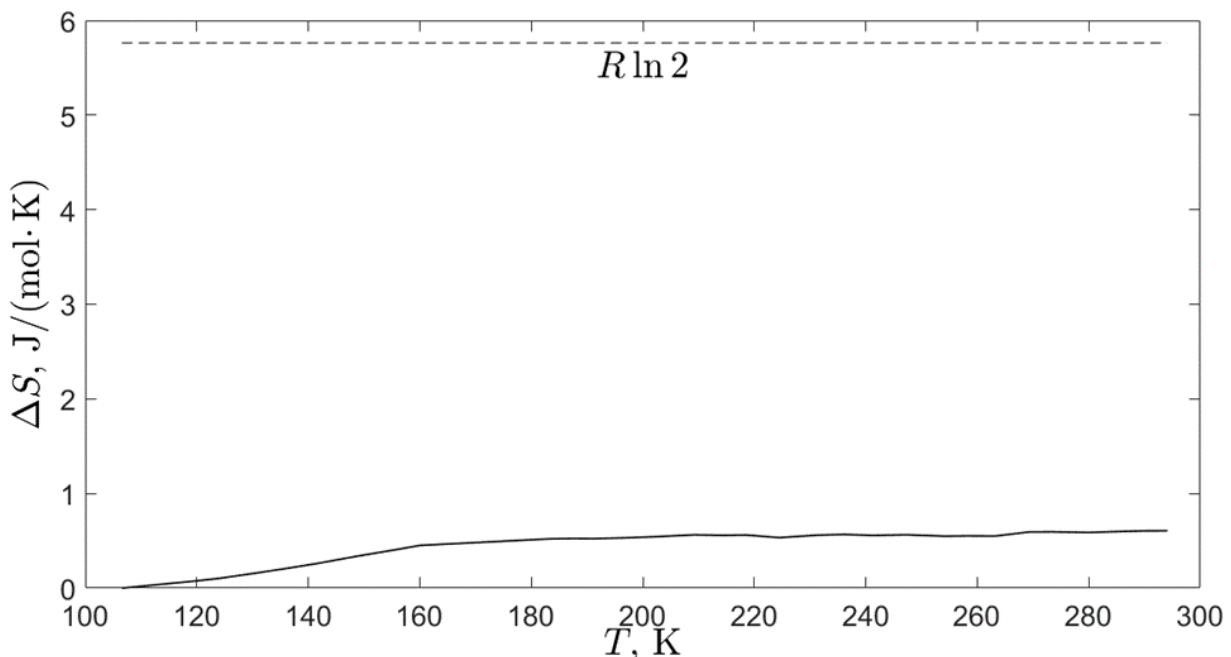


Рис. 3. Изменение избыточной энтропии $\Delta S(T)$ для ТТге.

На рис. 2 представлена зависимость характеристической температуры θ_D для ТТТе.

Вычитанием дебаевского вклада $C_D(T)$ из полных величин теплоемкости $C_p(T)$ кристаллов ТТТе получена температурная зависимость избыточной составляющей теплоемкости: $\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_D(T)$ (рис. 1).

Энтропия, соответствующая $\Delta C_p(T)$,

$$\Delta S = \int_{106.58}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

с ростом температуры стремится к величине $\Delta S \approx 0.60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при температуре $T = 294.11 \text{ K}$ (рис. 3). Это заметно меньше изменения энтропии $\Delta S' = R \ln 2 \approx 5.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при переходе типа порядок–беспорядок [6,7].

Как видно из рис.1, зависимость $C_p(T)$ имеет аномалию, показывающую наличие ФП в интервале 160-180 К. Максимальное значение аномалии составляет температура $T_c \approx 171.8 \text{ K}$.

Избыточная теплоемкость существует выше T_c в интервале 171,8-180К в симметричной фазе. Экстраполяция $C_p(T)$ (пунктирная линия на рис.1) в 150-180К осуществляется с помощью аппроксимации кубическими сплайнами и регулярными (C_{p0}) и аномальными (ΔC_p) значениями теплоемкости (рис.1), $\Delta C_p = C_p(T) - C_{p0}$, что позволило нам определять и анализировать характеристики ФП кристалла ТТТе. Значение аномалии в области T_c составляет 50% ($\frac{\Delta C_p}{C_{p0}} \approx 0.5$) от ее регулярной части. Изменения энергии (ΔQ) и (ΔS) энтропии, связанные с ФП, определяются интегрированием кубических интерполированных сплайнов $\Delta C_p(T)$ и $\left(\frac{\Delta C_p(T)}{T}\right)$ в интервале 150-180К. Значения ΔQ и ΔS представлены в таблице. Малое значение $\frac{\Delta S}{R} = 0.01$ свидетельствует

о том, что этот ФП относится к переходам типа смещения.

Выявлена серия характерных особенностей: значительный скачок при T_c и аномалия, асимметричная по отношению к температуре перехода, выявлена на температурной зависимости теплоемкости ТТТе вблизи T_c . ФП при T_c можно рассматривать как переход II рода.

В области точки перехода при T_c , близкой к критической, термодинамический потенциал можно разложить на степенные ряды по параметру порядка по следующей формуле [6]:

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + D\eta^6, \quad (1)$$

где $A = a(T - T_k)$. Здесь для ФП II типа $B > 0$.

Температура ФП T_c и порог стабильности T_k в этом случае одинаковы, т. е. $T_c = T_k$ [6]. Минимизация термодинамического потенциала избыточной теплоемкости в низкосимметричной фазе:

$$\Delta C_p = \frac{a^2 T}{2\sqrt{B^2 - 3AD}}$$

Преобразуя эту формулу, можно показать [8], что значение $\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2}$ при температуре ниже T_c является температурной функцией следующего типа:

$$\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2} = \frac{4B^2}{a^4} + \frac{12D}{a^3}(T_c - T). \quad (2)$$

На рис.4 представлена зависимость $\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2}$ от T для ТТТе, она линейна в интервале 171,3-171,84 К, т.е. до T_c , что показывает отсутствие значительного вклада корреляционных эффектов к теплоемкости. Из уравнения (2) получаем два соотношения между коэффициентами уравнения (1), которые представлены в таблице.

$\Delta Q, \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$\Delta S, \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	$\frac{\Delta S}{R}$	$\frac{a^2}{B}, \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$	$\frac{a^3}{D}, \frac{\text{J}^2}{\text{mol}^3 \cdot \text{K}^3}$
15.9	0.09	0.01	0.238	0.109

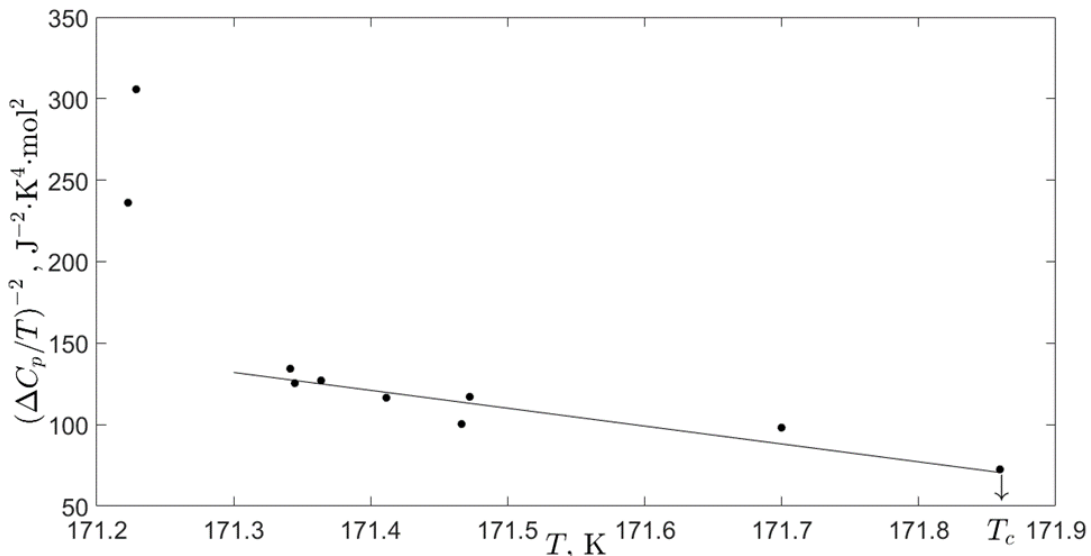


Рис. 4. Температурная зависимость $\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2}$ для ТТТе.

-
- [1] Динамические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования методом рассеяния нейтронов. Под редакцией С. Лавси и Т. Шпрингера. Изд. «Мир». М., 1980, 487с.
- [2] *A.M. Abdullayev, E.M. Kəriməva, S.Q. Cəfərova, X.S.Vəlibəyov.* TInS₂ kristalında istilik tutumu və faza keçidi. J. Fizika, 2012, cild XVIII, № 2, Section: Az, səh. 25–29
- [3] *K.K. Mamedov, A.Yu. Yangirov, A.G. Guseinov and A.M. Abdullayev.* Heat capacity and phase transitions in highly anisotropic A^{III}B^{VI}-type semiconductors and their analogs at low temperatures. Phys.stat.sol.(a) 106,1988, p.315-331
- [4] *Ч. Киттель.* Введение в физику твердого тела. М., Наука, 1978, 791с.
- [5] *Н. Ашкрофт, Н.Мермин.* Физика твердого тела (в двух томах). М., 2013, том 2, 486с.
- [6] *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.* Теоретическая физика, т. V. Статистическая физика, ч. 1. М., Наука, 1976, 583с.
- [7] *Б.А. Струков, А.П. Леванюк.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.,Наука, 1983, 240с.
- [8] *К.С. Александров, И.Н. Флеров* Области применимости термодинамической теории для структурных фазовых переходов, близких к трикритической точке. ФТТ. 1979. Т. 21. № 2. с. 327 - 336