

Теплоемкость кристаллов $TlIn_{1-x}Ce_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$)

Э. М. Годжаев*, А. М. Назаров, С. И. Мамедова*

*Институт фотоэлектроники АН Азербайджана
Азербайджан, 370143, г. Баку, ул. Ф. Агаева, 555 квартал*

* *Азербайджанский технический университет, Азербайджан, 370143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 25*

Статья поступила в редакцию 20 июля 1999 г., после переработки 5 января 2000 г.

Представлены результаты исследований теплоемкости кристаллов $TlIn_{1-x}Ce_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$) в интервале температур 4,2–300 К. Установлено, что для кристаллов $TlIn_{1-x}Ce_xS_2$ в интервале температур 173,4–214 К наблюдаются фазовые переходы второго рода и при частичном замещении атомов индия атомами церия в $TlInS_2$ острота пиков постепенно уменьшается.

Подано результати досліджень теплоємності кристалів $TlIn_{1-x}Ce_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$) в інтервалі температур 4,2–300 К. Встановлено, що для кристалів $TlIn_{1-x}Ce_xS_2$ в інтервалі температур 173,4–214 К спостерігаються фазові переходи другого роду і при частковому заміщенні атомів індію атомами церію в $TlInS_2$ гострота піків поступово зменшується.

PACS: 65.40.+g

$TlInS_2$ является одним из представителей сложных слоистых кристаллов типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$. Впервые структура его была отнесена к тетрагональной сингонии [1] с параметрами $a = 7,74 \text{ \AA}$, $c = 30,0 \text{ \AA}$, число формульных единиц $z = 16$. В работах [2,3] было установлено наличие двух модификаций кристаллов $TlInS_2$. Параметры α - $TlInS_2$ следующие: $a = 8,00 \text{ \AA}$, $c = 3,072 \text{ \AA}$, элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы. Для β - $TlInS_2$ приводятся значения $a = 7,75 \text{ \AA}$, $c = 29,698 \text{ \AA}$ и $z = 16$. Кроме того, соединение $TlInS_2$ имеет еще несколько модификаций [4–7].

В данной работе сообщаются результаты исследования теплоемкости кристаллов $TlIn_{1-x}Ce_xS_2$.

Теплоемкость кристаллов исследовали на установке, описанной в [8]. Поскольку для нахождения теплоемкости кристаллов из общего значения теплоемкости вычитается теплоемкость пустого калориметра, включая теплоемкость термометра и нагревателя калориметра, нами измерялась теплоемкость пустого калориметра в интервале температур 4,2–300 К. Теплоемкость была рассчитана по формуле

$$\Delta C_p = \Delta Q / (m\Delta T),$$

где ΔQ — количество тепла, подведенного к образцу извне; ΔT — изменение его температуры за счет ΔQ ; m — масса исследуемого образца. Суммарная систематическая погрешность при измерениях теплоемкости пустого калориметра оценивается 0,3–3% в интервале 4,2–20 К и 0,1–0,7% в интервале 20–300 К.

В результате исследования температурной зависимости теплоемкости кристаллов $TlInS_2$ в интервале температур 4,2–300 К было получено более 200 значений теплоемкости. Теплоемкость кристаллов составляла не менее 65% от общей теплоемкости калориметрической системы, а при низких температурах была значительно больше.

Как видно на рис. 1, в зависимости $C_p(T)$ $TlInS_2$ в интервале 170–215 К наблюдается ряд аномалий, указывающих на наличие структурных фазовых переходов. Аномалии на кривых $C_p(T)$ обнаружены при температурах 214,9, 210,9, 208, 206,1, 196,9 и 173,4 К.

Путем графической экстраполяции $C_p(T)$ были вычислены аномальные вклады теплоемкости ΔC_p , что позволило определить и проанализировать характеристики фазового перехода в кристалле $TlInS_2$. На рис. 2 показана зависимость теплоемкости от температуры в логарифмическом масштабе в интервале температур 4,2–100 К. Как видно на рисунке, в интервале температур 5,8–8,8 К

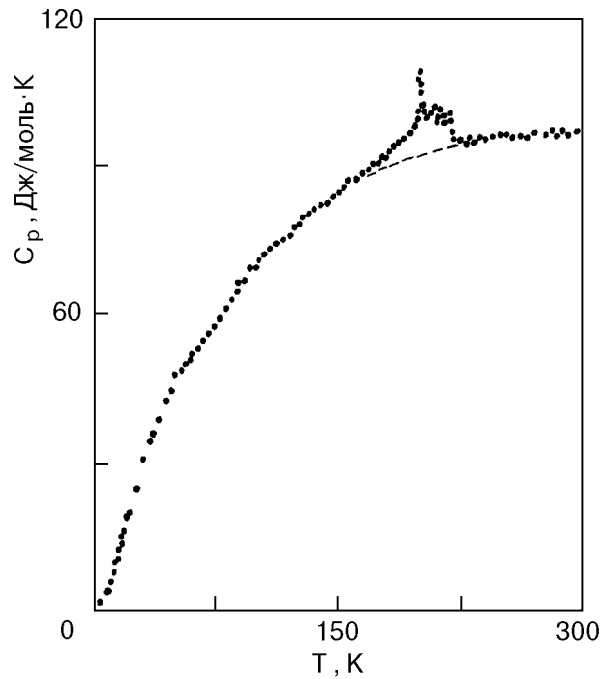


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости TlInS_2 .

зависимость теплоемкости TlInS_2 описывается законом $\propto T^{2,3}$, а в интервале температур 8,5–20 К изменение теплоемкости происходит по линейному закону:

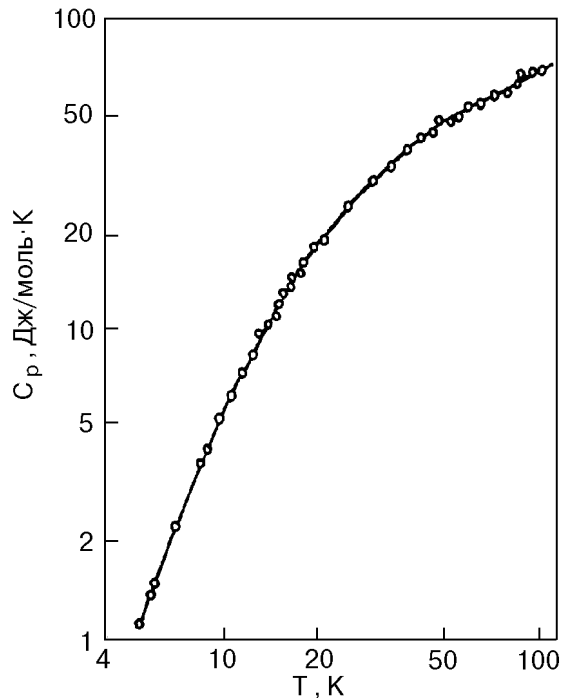


Рис. 2. Зависимость теплоемкости от температуры для TlInS_2 при низких температурах.

$$C_p = -9,2 + 1,51 T \text{ [Дж/(моль·К)]}.$$

В рамках модели Лифшица [9] с учетом предположений о частичном возбуждении низкочастотного участка фононного спектра была вычислена двумерная температура Дебая по формуле

$$Q = \frac{\pi^2 N K}{3(dC_V/dT)(1 - \eta)},$$

где $\eta = (\Delta C_V)/(1 + C_V)$ – параметр анизотропии. Температура Дебая для TlInS_2 составляла 92 К.

В рамках модели [9] низкотемпературная теплоемкость слоистых кристаллов объясняется особенностями акустических спектров анизотропных систем без учета изгибных колебаний. В [9] рассчитаны значения низкотемпературной теплоемкости для веществ с различными значениями параметра анизотропии. Температура Дебая, вычисленная на основе calorimetric measurements $C_p(T)$, с ростом температуры увеличивается (рис. 3). Этот факт и характер низкотемпературной теплоемкости указывают на ангармоничность решеточных колебаний.

В работе [10] при спектроскопическом исследовании кристалла TlInS_2 обнаружено, что при 189 К и вблизи 213 К в температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдаются особенности. Было показано, что аномалия при 189 К связана со смягчением моды, активной в ИК спектре, и высказано предположение, что при этом происходит переход в сегнетофазу.

Методами нейтронной дифракции и дилатометрии в интервале температур 216–200 К фазовые переходы в TlInS_2 были обнаружены и в работе [11].

В работах [12,13], посвященных исследованию фотопроводимости, температурной зависимости

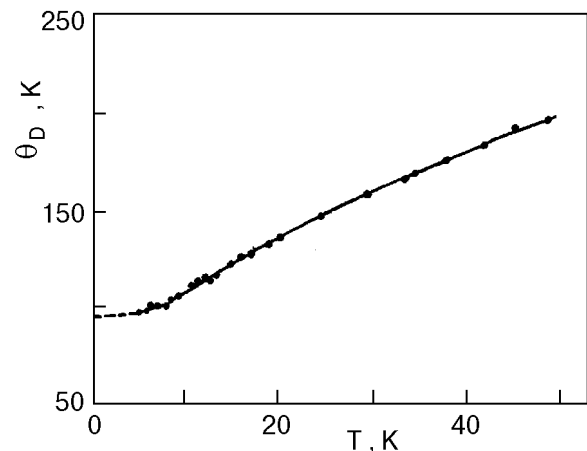


Рис. 3. Температурная зависимость температуры Дебая для TlInS_2 .

коэффициента теплового расширения и изотермической сжимаемости $TlInS_2$, в указанном температурном интервале выявлены фазовые переходы второго рода.

Таким образом, экспериментальные исследования $TlInS_2$ показали, что структурные фазовые переходы в этих соединениях сопровождаются образованием несоразмерных пространственно модулированных структур.

Результаты калориметрических измерений низкотемпературной теплоемкости удовлетворительно согласуются с данными других экспериментов. Более того, аномальная температурная зависимость теплоемкости свидетельствует о наличии в $TlInS_2$ новой последовательности фазовых переходов в области температур 173,4–214,9 К. Обращает на себя внимание большое число переходов. Следует отметить, что величина интервала между аномалиями теплоемкости составляет приблизительно 2–4 К. Подобные фазовые переходы с узкими температурными интервалами наблюдались и в других соединениях [14–16]. Теория несоразмерных фазовых переходов [17–21] допускает существование бегущих волн модуляции структуры, но обычно дефекты кристалла «привязывают» волны модуляции к решетке. Однако, как известно, закрепление модулированной волны может быть вызвано не только дефектами, но и дискретностью кристаллической решетки [21].

В работе [20] показано, что волновые векторы, соответствующие соизмеримым фазам с большим порядком соизмеримости, «закрепляются» в очень узких температурных интервалах. Зависимость модуляции от температуры в области 173,4–214,9 К может быть объяснена на основе предположений о существовании в этой области последовательности длиннопериодических соизмеримых фаз, соседствующих с несоразмерными фазами [19,20,22].

В [22] показано, что скачки некоторых статических восприимчивостей имеют тот же порядок, что и обычно наблюдаемые при фазовых переходах второго рода. По-видимому, подобное поведение можно ожидать и в теплоемкости.

На основании анализа экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости $TlInS_2$ можно сделать следующие выводы о фазовых переходах в этом кристалле: с точностью 0,3 К определены температуры фазовых переходов в области температур 173,4–214,9 К. Кроме ранее известных, фазовый переход является переходом II рода, близким к критической точке, поведение которой подчиняется термодинамической теории Ландау; существенный корреляционный вклад в энергию отсутствует.

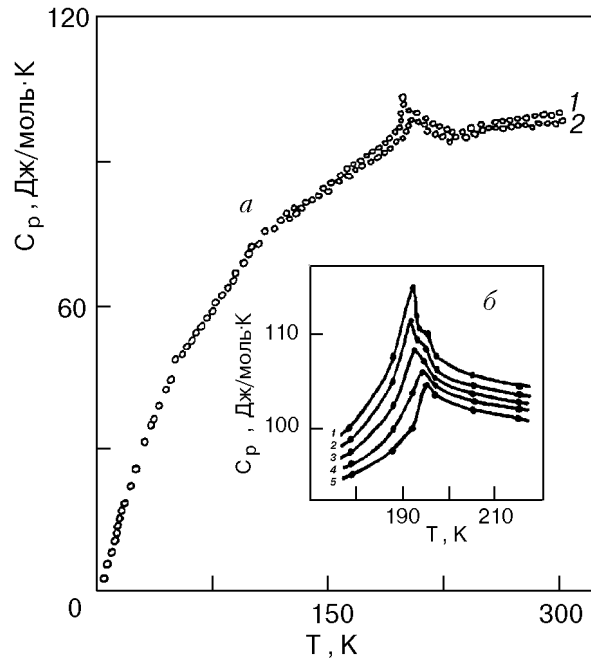


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости кристаллов $TlIn_{1-x}Ce_xS_2$ при различных значениях x : 0,02 (1); 0,04 (2) (а); 0 (1); 0,01 (2); 0,02 (3); 0,03 (4); 0,04 (5) (б).

Исследованиями теплоемкости кристаллов $TlIn_{1-x}Ce_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$) в интервале температур 4,2–300 К получено в общей сложности более 150 значений для каждого кристалла. Теплоемкость исследованных кристаллов составляла не менее 59% от измеряемых величин во всем интервале измерений. Результаты измерений представлены на рис. 4. Видно, что при низких температурах зависимость теплоемкости исследованных кристаллов от температуры кубическая, $C_p = 8,01 \cdot 10^{-3} T^3$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. При повышении температуры зависимость $C_p(T)$ описывается линейным законом: $C_p = -9,97 + 1,57 T$. Квадратичная зависимость поведения $C_p(T)$ не обнаружена. Аномалии, подобные выявленным для кристаллов $TlInS_2$, наблюдаются и для кристаллов $TlIn_{1-x}Ce_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$) в интервале температур 173,4–214,9 К. Однако при частичном замещении атомов индия атомами церия в $TlInS_2$ острота пиков, наблюдаемых для $TlInS_2$, постепенно уменьшается. С нашей точки зрения, такое поведение $C_p(T)$ в области фазового перехода кристаллов $TlIn_{1-x}Ce_xS_2$ связано с тем, что атомы церия, по всей вероятности, располагаются в межслоевом пространстве и приводят к заметному изменению теплоемкости исследуемых кристаллов. Авторы работы [23] аналогичным образом объяснили результаты исследования диэлектрических спектров кристаллов $TlIn_{1-x}Ce_xS_2$ в области фазового перехода.

На основании исследования температурной зависимости теплоемкости кристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$) в интервале температур 4,2–300 К установлено, что для этих кристаллов в области температур 173,4–214,9 К наблюдаются фазовые переходы второго рода и при частичном замещении атомов индия атомами церия фазовый переход постепенно исчезает.

1. Г. Д. Гусейнов, *Поиск и физические исследования новых полупроводников-аналогов*, Автореф. дисс... докт. физ.-мат. наук, Вильнюс (1972).
2. G. D. Guseinov, E. Mooser, E. M. Kerimova, R. S. Gamidov, I. V. Alekseev, and M. Z. Islamov, *Phys. Status Solidi* **34**, 33 (1969).
3. D. Muller, E. Poltmann, and H. Hahn, *Z. Naturforsch.* **29b**, 117 (1974).
4. T. J. Isaacs, *Cryshallogr.* **141**, 104 (1975).
5. N. M. Gasanly, B. N. Maurin, Kh. E. Sterin, and V. J. Tagirov, *Phys. Status Solidi* **B86**, k49 (1978).
6. K. J. Range, G. Engert, W. Muller, and A. Weits, *Z. Naturforsch.* **29b**, 181 (1974).
7. К. А. Агаев, В. А. Гасымов, М. М. Чирагов, *Кристаллография* **18**, 366 (1973).
8. Б. Н. Олейник, *Точная калориметрия*, Изд-во Стандартов, Москва (1973).
9. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **22**, 145 (1952).
10. А. А. Волков, Ю. Г. Гончаров, Г. В. Козлов, К. Р. Аллахвердиев, Р. М. Сардарлы, *ФТТ* **25**, 3583 (1983).
11. С. Б. Вахрушев, В. В. Жданова, Б. Б. Квянковский, Н. М. Окунева, К. Р. Аллахвердиев, Р. А. Алиев, Р. М. Сардарлы, *Письма в ЖЭТФ* **39**, 245 (1984).
12. Д. Д. Байрамов, *Электрофизические и упругие свойства твердых растворов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}_2$* , Автореф. дисс.... канд. физ.-мат. наук. Баку, БГУ (1991).
13. Э. М. Годжаев, Э. А. Аллахьяров, *Неорганические материалы*, **33**, 292 (1997).
14. B. A. Strukov, S. A. Taraskin, K. A. Minaeva, and V. A. Fedorokhin, *Fourth European Meeting on Ferroelectricity Portoror* (1979), Port-2 — *Ferroelectrics* **25**, 399 (1980).
15. В. В. Зарецкий, А. У. Шелер, *ФТТ* **28**, 63 (1986).
16. A. H. Moudden, F. Denoyer, M. Lambert, and W. Fitzgerald, *Solid State Commn.* **32**, 933 (1979).
17. Б. А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, Наука, Москва (1983).
18. А. П. Леванюк, Д. Г. Санников, *ФТТ* **18**, 423 (1976).
19. P. Bak, *Rep. Prog. Phys.* **45**, 587 (1982).
20. P. Bak and von J. Boehm, *Phys. Rev.* **B21**, 5297 (1980).
21. K. Hamano, Y. Dreda, T. Fujumoto, K. Ema, and Sh. Hirrytsy, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 2278 (1980).
22. В. А. Головкин, А. П. Леванюк, *ФТТ* **23**, 3170 (1981).
23. Р. А. Сулейманов, М. Ю. Сеидов, Ф. М. Салаев, Т. С. Мамедов, *ФТТ* **34**, 1829 (1992).

Thermal capacity of $\text{TlIn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$) single crystals

E. M. Gojaev, A. M. Nazarov, and S. I. Mamedova

The results of investigation of the heat capacity of $\text{TlIn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}_2$ crystals are reported for the temperature range 4.2–300 K. It is shown that at 173,4–214 K the second-order phase transitions are observed in $\text{TlIn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}_2$. On partial substitution of in atoms with Ce atoms in TlInS_2 the peaks are gradually lowering.