

## 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](mailto: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  $\Delta Q$  энергии и  $\Delta S$  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.

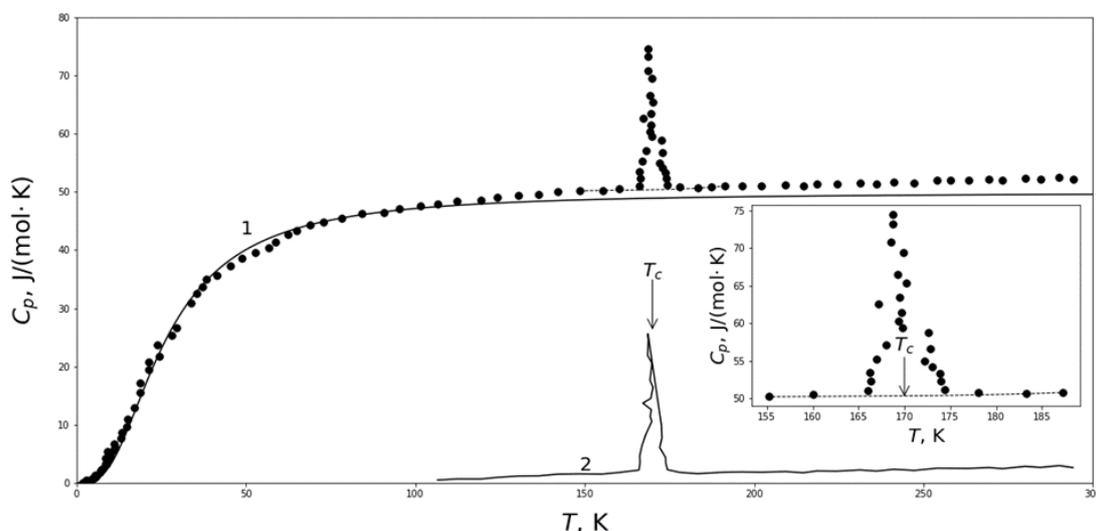


Рис. 1. Зависимость  $C_p(T)$  для TlTe: точки—эксперимент, 1—модель Дебая, 2—избыточная составляющая теплоемкости  $\Delta C_p(T)$ .

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  $\theta_D$  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  $\theta_D$  вызвана, прежде всего, использованием изотропной плотности фононных состояний [6].

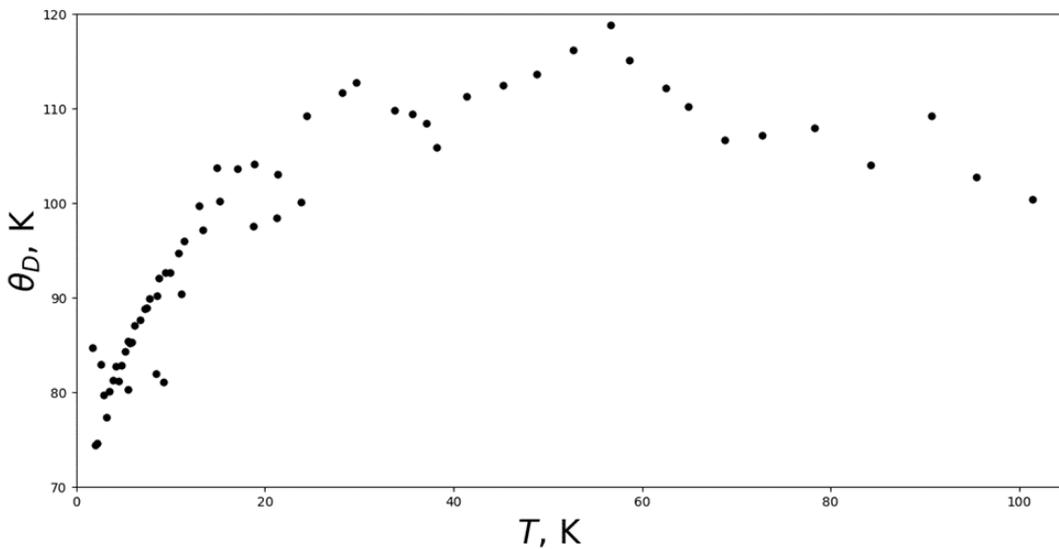


Рис. 2. Зависимость  $\theta_D(T)$  для ТТге.

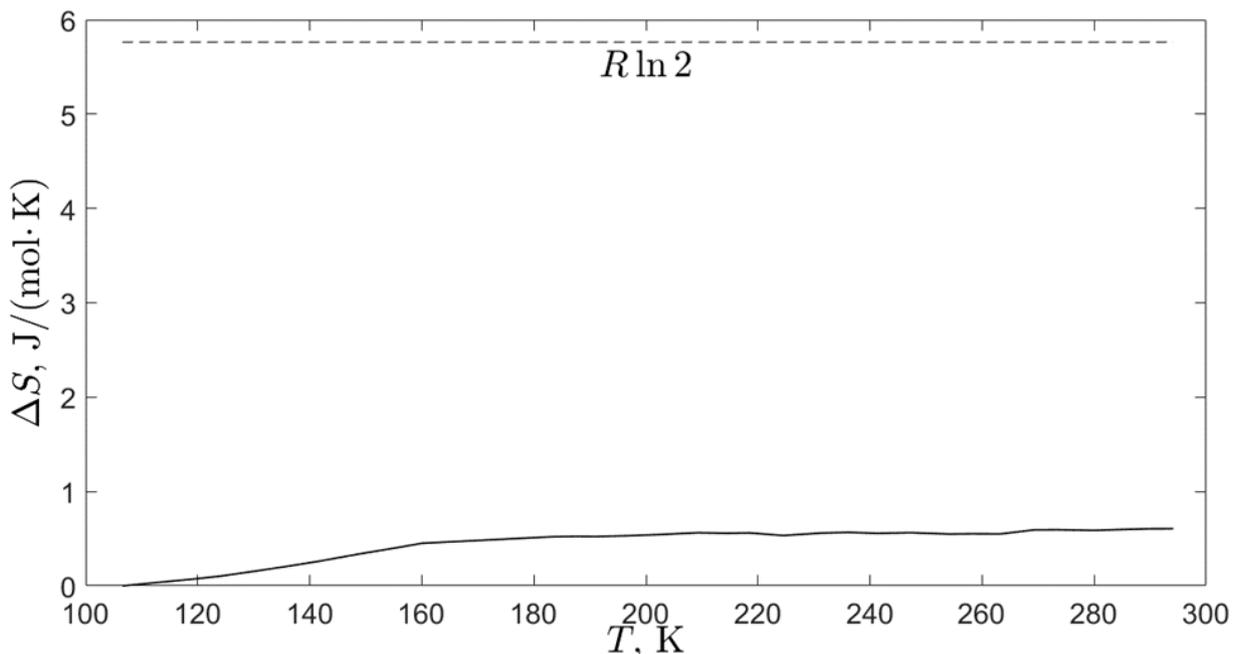


Рис. 3. Изменение избыточной энтропии  $\Delta S(T)$  для ТТге.

На рис. 2 представлена зависимость характеристической температуры  $\theta_D$  для ТТGe.

Вычитанием дебаевского вклада  $C_D(T)$  из полных величин теплоемкости  $C_p(T)$  кристаллов ТТGe 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 ( $\Delta C_p$ ) значениями теплоемкости (рис.1),  $\Delta C_p = C_p(T) - C_{p0}$ , что позволило нам определять и анализировать характеристики ФП кристалла ТТGe. Значение аномалии в области  $T_c$  составляет 50% ( $\frac{\Delta C_p}{C_{p0}} \approx 0.5$ ) от ее регулярной части. Изменения энергии ( $\Delta Q$ ) и ( $\Delta S$ ) 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  $\Delta Q$  и  $\Delta S$  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 ТТGe 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 ТТGe, 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

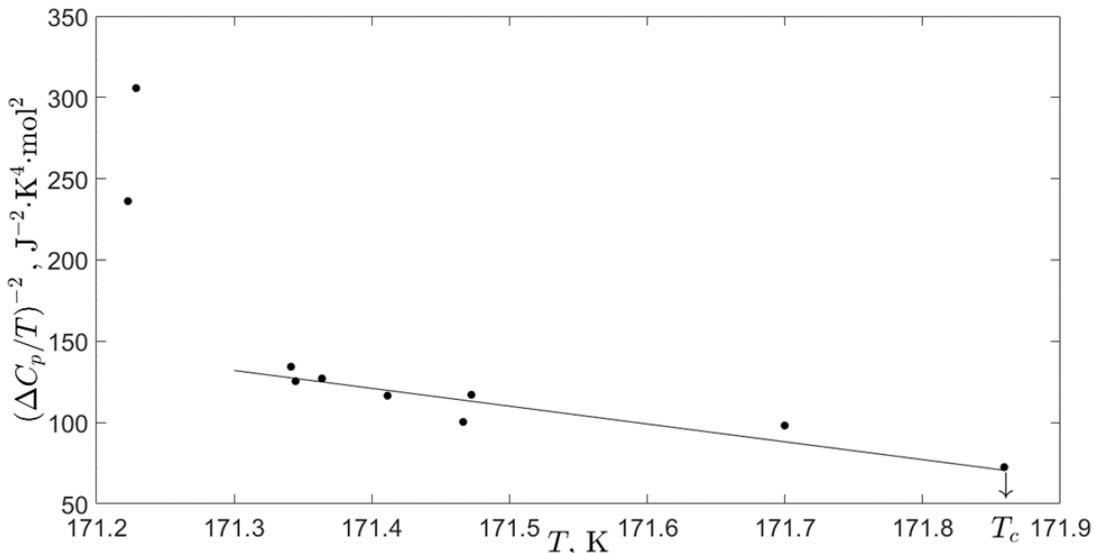


Рис. 4. Температурная зависимость  $\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2}$  для ТТGe.

- 
- [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.* TlInS<sub>2</sub> 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<sup>III</sup>B<sup>VI</sup>-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