

УДК 536.631  
 © 1991

## О БЛИЗОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ К ТРИКРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ

Ч. Барта, В. П. Жигалов, Б. С. Задохин, Ю. Ф. Марков

Проведены детальные экспериментальные исследования теплоемкости монокристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в широком интервале температур, включая точку фазового перехода. Получена точная температурная зависимость при  $T < T_c$  аномальной части теплоемкости, связанной с фазовым переходом, и определен критический индекс  $\alpha$ . Полученные результаты свидетельствуют о возможной близости фазового перехода в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  к трикритической точке.

Кристаллы  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  относятся к классу чистых несобственных сегнетоэластиков, в которых фазовый переход (ФП) индуцируется  $TA$ -мягкой модой из  $X$ -точки зоны Бриллюэна тетрагональной парафазы [1]. Модель ФП  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$  полностью согласуется с опытными спектроскопическими данными и выводами теоретико-группового анализа [2-4]. В рамках феноменологической теории Ландау ФП II рода был построен термодинамический потенциал с двухкомпонентным параметром порядка, и на основе экспериментальных данных по скачкам теплоемкости, теплового расширения, упругих постоянных были определены значения параметров потенциала [5]. Однако вблизи точки ФП, в частности для теплоемкости [6], наблюдаются отклонения от предсказываемой теорией Ландау температурной зависимости  $C_p(T)$  в  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

В настоящей работе проведены детальные экспериментальные исследования теплоемкости кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в широком интервале температур. Получена точная зависимость аномальной части теплоемкости от температуры ниже точки ФП (определен критический индекс) и уточнена модель ФП в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

### 1. Экспериментальные результаты

Теплоемкость  $C_p$   $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  исследовалась в интервале температур 100—270 К методом адиабатической калориметрии [6]. В качестве образца использовался высококачественный монокристалл ( $m=10.8976$  гр), полученный двойной рекристаллизацией. На рис. 1 приведена температурная зависимость теплоемкости  $C_p$   $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в области температур 100—200 К. При понижении температуры происходит плавное уменьшение теплоемкости. В области ФП наблюдается нелинейный рост  $C_p(T)$  с очень узким максимумом при  $T_c=186.03 \pm 0.05$  К. Вблизи максимума теплоемкости температурный шаг составлял 0.03—0.05 К. Измерения  $C_p$  вблизи  $T_c$  в режиме нагрева и охлаждения в пределах точности эксперимента  $\pm 0.1$  К показали отсутствие гистерезиса. В окрестности точки ФП (главным образом при  $T < T_c$ ) наблюдается зависимость теплоемкости, связанная с ФП в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Аномальная часть теплоемкости  $\delta C_p$  может быть определена по формуле

$$\delta C_p = C_p - C_{p_0}, \quad (1)$$

где  $C_p$  — теплоемкость кристалла;  $C_{p0}$  — теплоемкость кристалла, не связанная с ФП, или «фононая» теплоемкость. Для выделения  $\delta C_p$  очень важную роль играет правильное определение  $C_{p0}$  [7]. В качестве «фононой» теплоемкости была взята решеточная теплоемкость  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , полученная в [8] (рис. 1, штриховая линия). В интервале температур 100—150, 188—270 К отклонение решеточной теплоемкости от экспериментально измеренной не превышает 0.4 %.

Для теоретического описания зависимости аномальной части теплоемкости  $\delta C_p$  от температуры при  $T < T_c$  использовалась следующая формула

$$\delta C_p = LTt^{-\alpha}, \quad (2)$$

где  $L$  — постоянный множитель,  $t = (T_c - T)/T_c$  — приведенная температура,  $\alpha$  — критический индекс.

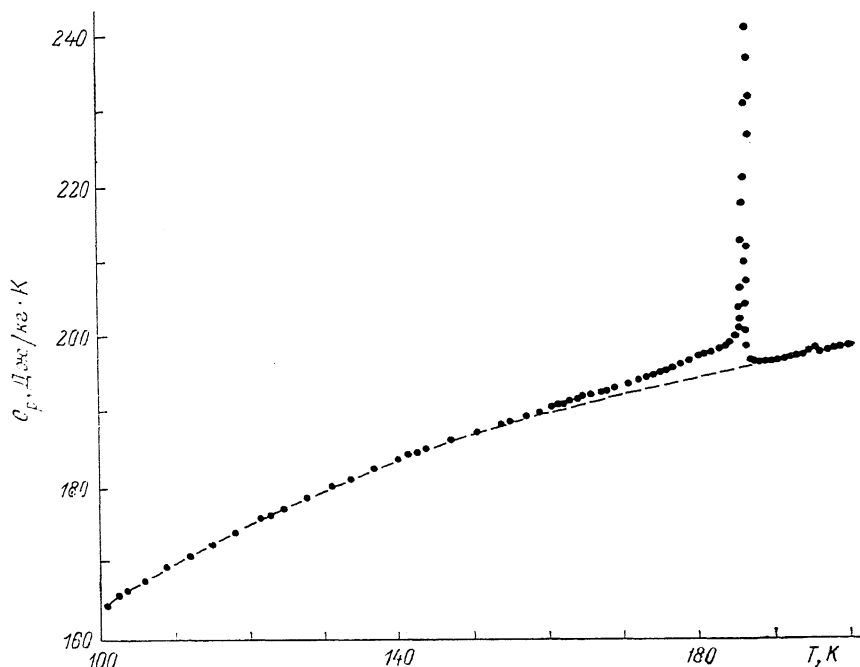


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  монокристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Штриховая линия — «фононая» теплоемкость, полученная в [8].

На рис. 2 построена зависимость  $\delta C_p/T$  от приведенной температуры  $t$  в логарифмическом масштабе. В области температур  $1.8 \cdot 10^{-3} < t < 1.25 \times 10^{-1}$  экспериментальные точки хорошо описываются линейной зависимостью, из которой можно получить величину критического индекса  $\alpha$ . При  $t > 1.25 \cdot 10^{-1}$  наблюдается отклонение от линейного закона, причем это отклонение чувствительно к выбору фононой теплоемкости  $C_{p0}$  [9], так как в этой области температур  $\delta C_p \ll C_{p0}$ .

Так как температура ФП  $T_c$ , обычно определяемая по максимуму теплоемкости, всегда находится с некоторой погрешностью, для определения величины критического индекса по зависимости  $\lg(\delta C_p/T)$  от  $\lg t$  был использован метод наименьших квадратов с определением минимума критерия  $\chi^2$  [10] при различных фиксированных значениях  $T_c$  вблизи пика теплоемкости  $T_0$ . Используя критерий  $\chi^2$ , мы получили следующие значения критического индекса:  $\alpha = 0.42$  для  $T_c = T_0$  и  $\alpha = 0.53$  для  $T_c = T_0 + 0.6$  К, соответствующее минимуму  $\chi^2$ . Тогда среднее значение  $\alpha = 0.48 \pm 0.06$ .

Здесь, по-видимому, полезно сравнить теплоемкость высококачественного монокристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (в дальнейшем обозначим его как образец № 1), полученную в настоящей работе, с измеренной ранее теплоемкостью

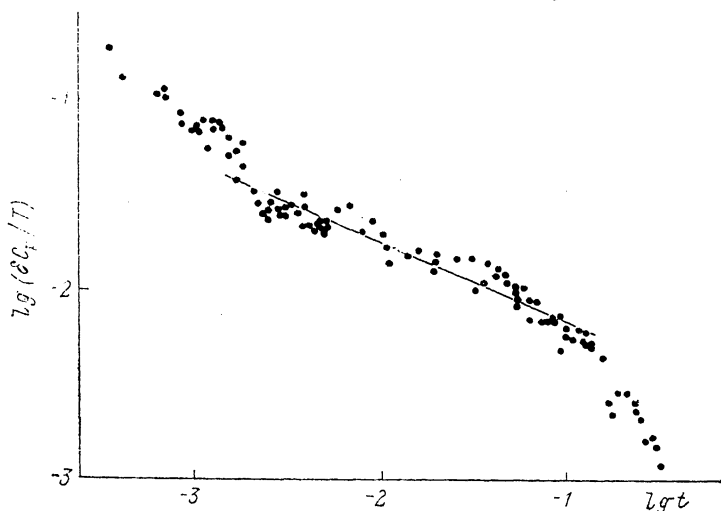


Рис. 2. Зависимость аномальной части теплоемкости  $\delta C_p/T$  монокристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  от приведенной температуры  $t = (T_c - T)/T_c$  ниже точки фазового перехода (логарифмический масштаб).

$C_p(T)$  образца  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в виде набора отдельных мелких кристалликов (размером  $\sim 1-5$  мм) [6] (образец № 2). В области температур 100—185,6, 195—270 К экспериментальные значения теплоемкости образцов № 1

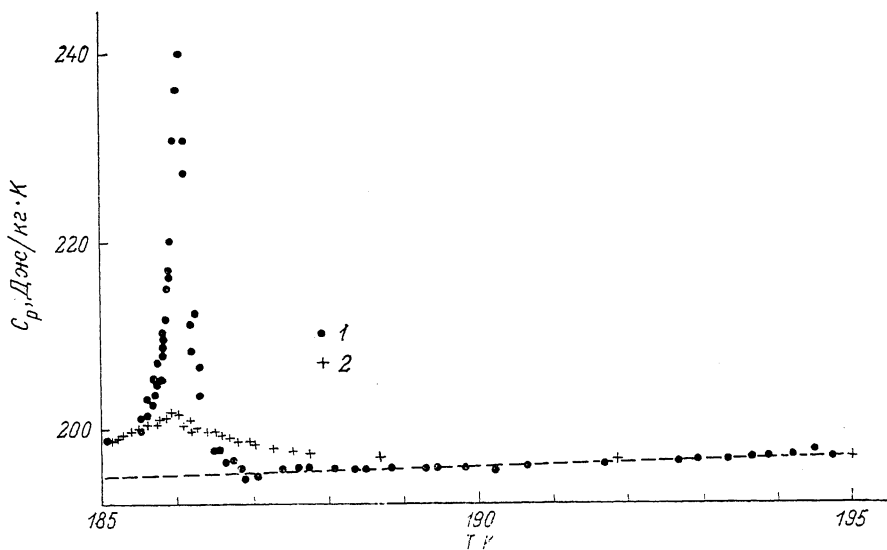


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  образцов № 1 (1) и № 2 (2) в окрестности точки фазового перехода.

Штриховая линия — «фоновая» теплоемкость.

и 2 совпадают в пределах случайного разброса экспериментальных точек ( $\sim 0.2\%$ ). Однако в непосредственной окрестности  $T_c$  наблюдаются качественные различия в температурной зависимости теплоемкости  $C_p$ .

На рис. 3 приведены экспериментальные значения  $C_p$   $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  образцов № 1 и 2 вблизи точки ФП. Штриховой линией показана «фоновая» тепло-

емкость  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Из рис. 3 видно, что максимум теплоемкости образца № 2 значительно меньше по величине и «размазан» по температуре по сравнению с максимумом теплоемкости образца № 1, причем положение пика теплоемкости образца № 2 на  $\sim 0.1$  K ниже положения пика теплоемкости образца № 1. Выше точки ФП область температур аномального поведения теплоемкости образца № 2 ( $\Delta T \approx 9$  K) значительно шире, чем в образце № 1 ( $\Delta T \approx 2$  K).

## 2. Обсуждение результатов и выводы

Рассмотрим температурную зависимость аномальной части теплоемкости  $\delta C_p$  в рамках феноменологической теории Ландау для различных типов ФП. Для чистых несобственных сегнетоэластиков вблизи точки ФП термодинамический потенциал Ландау можно записать в виде ряда по малому параметру порядка (ПП)  $\eta$  [11]

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} A \eta^2 + \frac{1}{4} B \eta^4 + \frac{1}{6} D \eta^6 + K \eta^2 \epsilon + \frac{1}{2} C \epsilon^2, \quad (3)$$

где  $\Phi_0$  — термодинамический потенциал парафазы;  $B, D, K$  — постоянные коэффициенты;  $\epsilon$  — деформация решетки;  $C$  — модуль упругости. Для коэффициента при  $\eta^2$  принимается простейшая линейная зависимость от температуры  $A = \lambda (T - T_c)$ . С учетом перенормировки термодинамический потенциал (1) преобразуется к виду

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

$$B' = B - \frac{2K^2}{C}.$$

Зависимость ПП от температуры запишется как

$$\eta^2 = -\frac{1}{2D} \left[ B' - \sqrt{B'^2 + 4\lambda D (T_c - T)} \right]. \quad (5)$$

Аномальная часть теплоемкости  $\delta C_p = C_p - C_{p_0}$ , связанная с ФП, будет иметь следующую зависимость от температуры:

$$\delta C_p = \frac{\lambda^2 T}{2 \sqrt{B'^2 + 4\lambda D (T_c - T)}}. \quad (6)$$

Для ФП II рода, далекого от трикритической точки (ТКТ) ( $B'^2 \gg 4AD$ ), зависимость ПП от температуры подчиняется закону

$$\eta = \left[ \frac{\lambda (T_c - T)}{B'} \right]^\beta, \quad (7)$$

а аномальная часть теплоемкости имеет зависимость

$$\delta C_p = \frac{\lambda^2 T}{2B'} [T_c - T]^{-\alpha}. \quad (8)$$

Здесь  $\beta = 0.5$  и  $\alpha = 0$  — критические индексы для ФП II рода.

Если же  $B'^2 \ll 4AD$  (а это может произойти за счет взаимодействия ПП с деформацией; см. формулу (4)), то ФП в кристалле близок к ТКТ [11]. В этом случае ПП будет иметь температурную зависимость с другим критическим индексом  $\beta$

$$\eta = \left[ \frac{\lambda (T_c - T)}{D} \right]^\beta. \quad (9)$$

Аномальная часть теплоемкости  $\delta C_p$  будет также иметь другую зависимость от температуры

$$\delta C_p = \frac{\lambda^2 T}{4} [\lambda D (T_c - T)]^{-\alpha}. \quad (10)$$

Теоретические значения критических индексов для ФП, близких к ТКТ, имеют следующие величины:  $\beta=0.25$ ,  $\alpha=0.5$ .

Таким образом, зная численные значения  $\alpha$ , можно судить о характере ФП в кристаллах и степени близости к ТКТ. Примером таких исследований могут служить измерения критического индекса  $\alpha$  для теплоемкости в кристаллах  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , в которых ФП близок к ТКТ [9, 12]. Сравним полученное в настоящей работе экспериментальное значение  $\alpha=0.48 \pm 0.06$  с теоретическими значениями  $\alpha$  для ФП II рода ( $\alpha=0$ ) и ФП, близкого к ТКТ ( $\alpha=0.5$ ). Отсюда можно сделать предположение о том, что ФП в  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  является переходом, близким к ТКТ.

Характер различного поведения теплоемкости  $C_p$   $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  вблизи  $T_c$  (рис. 3), заведомо разных по качеству: совершенного монокристаллического образца № 1 и менее совершенного образца № 2, можно объяснить влиянием на теплоемкость вблизи точки ФП дефектов и примесей [13, 14], которые приводят к смещению максимума теплоемкости, его уменьшению и «размытию» по температуре.

Авторы благодарят А. А. Каплянского, Б. З. Малкина, Б. А. Струкова за весьма полезные обсуждения результатов данной работы и Ю. Р. Чашкина за содействие в проведении экспериментальных исследований.

### Список литературы

- [1] Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Барта Ч. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1979. Т. 43. № 8. С. 1641—1650.
- [2] Барта Ч., Каплянский А. А., Кулаков В. В., Малкин Б. З., Марков Ю. Ф. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. № 4. С. 1429—1444.
- [3] Задохин Б. С., Каплянский А. А., Марков Ю. Ф. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 9. С. 2659—2668.
- [4] Задохин Б. С., Каплянский А. А., Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 187—195.
- [5] Задохин Б. С., Каплянский А. А., Малкин Б. З., Марков Ю. Ф. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 5. С. 1555—1558.
- [6] Барта Ч., Жигалов В. П., Задохин Б. С., Коврянов А. Н., Марков Ю. Ф., Чашкин Ю. Р. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 10. С. 3116—3117.
- [7] Струков Б. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 548—559.
- [8] Задохин Б. С., Марков Ю. Ф. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1601—1605.
- [9] Garland C. W., Valoga J. D. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 1. P. 331—339.
- [10] Худсон Д. Статистика для физиков. М.: Мир, 1967. 210 с.
- [11] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 67 с.
- [12] Амитин Е. Б., Ковалевская Ю. А., Пауков И. Е. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. № 2. С. 700—707.
- [13] Леванюк А. П., Осипов В. В., Сигов А. С., Собянин А. А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 1. С. 345—368.
- [14] Струков Б. А., Сигов А. С., Федорихин В. А., Тараскин С. А. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. № 3. С. 184—187.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
16 мая 1991 г.