

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $TlInS_2-TlInSe_2$

М. А. Алджанов, Н. Г. Гусейнов,
З. Н. Мамедов

В настоящее время интенсивно изучаются фазовые переходы в кристаллах, связанные с модулированной структурой. Период модулированной структуры бывает как кратен, так и не кратен периоду исходной решетки (соизмеримая и несоизмеримая фазы). Исследование этих переходов в основном стимулировано тем, что до сих пор не ясна полная картина перехода из соизмеримой фазы в несоизмеримую [1].

В слоистых кристаллах $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ оптическими и калориметрическими исследованиями [2-5] были обнаружены ряд фазовых переходов, связанных с модулированной структурой.

Настоящая работа посвящена изучению влияния пзморфного замещения S на Se на теплоемкость C_p и на фазовые переходы в кристалле $TlInS_2$. С этой целью нами были проведены измерения C_p смешанных кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ($x=0.1, 0.2$) в интервале 4.2—350 К.

Измерения теплоемкости поликристаллических образцов проводи-

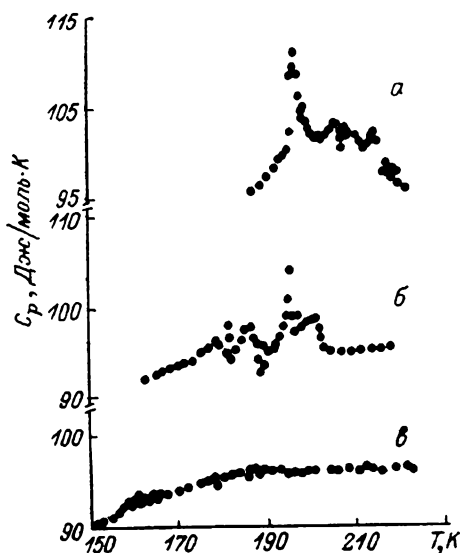


Рис. 1. Зависимость $C_p(T)$ для: а — $TlInS_2$, б — $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$, в — $TlInS_{1.6} \times Se_{0.4}$.

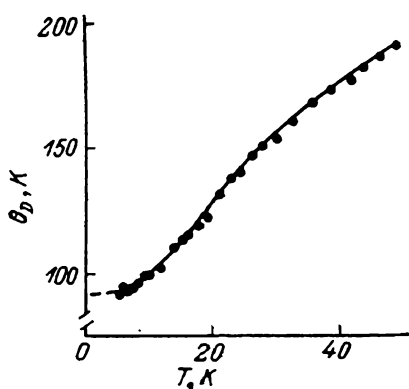


Рис. 2. Температурная зависимость θ_D для $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$.

лись методом вакуумной адиабатической калориметрии [5]. Температурный шаг измерения C_p составлял 0.5—1.5 К, скорость нагрева была равна 0.06—0.2 К/мин. Относительная погрешность в определении C_p при $T > 10$ К составляла $\approx 0.3\%$, а ниже 10 К — 2% от измеряемого значения.

На рис. 1 представлен результат исследования C_p системы $TlInS_2-TlInSe_2$ в интервале 150—230 К. Из рис. 1 видно, что в области 170—202 К у $C_p(T)$ $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$ имеется ряд аномалий. Отметим, что в районе аномалии образцы выдерживались при каждой температуре 20—30 мин. Максимальные значения аномалий теплоемкости наблюдаются при $T_{1,1} = 201$, $T_{1,2} = 195$, $T_{1,3} = 186$, $T_{1,4} = 181$ К. Из рис. 1 видно, что $C_p(T)$ $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$ не имеет ярко выраженной аномалии — наблюдается небольшой размытый максимум в интервале 155—165 К.

Анализ экспериментальных данных показал, что ниже ≈ 10 К для $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$ и $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$ выполняется зависимость $C_p \sim T^{2.8 \pm 0.1}$ с харак-

теристической температурой $\theta_D = (95 \pm 2)$ К. Для TlInS_2 $\theta_D = (92 \pm 0.3)$ К [4]. На рис. 2 приведена температурная зависимость θ_D для $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$. Ниже $\approx 6-7$ К температурная зависимость теплоемкости изменяется по закону $C_p \sim T^{2.1 \pm 0.1}$, т. е. появляется дополнительный вклад в теплоемкость. Это обычно связывается с вкладом дефектов в C_p . Однако не исключен и вклад поверхностных эффектов в C_p , которые особенно проявляются в слоистых кристаллах при низких температурах [6].

Как видно из рис. 1, наблюдаемые аномалии на кривой $C_p(T)$ для $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{TlInS}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$ сопровождаются малым тепловым эффектом. При 195 К скачок теплоемкости $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ составляет $\approx 9\%$, для остальных аномалия не более 3—4 % от регулярных.

В области аномалий теплоемкости $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ наряду с максимумами наблюдается и небольшой минимум от регулярной части C_p . Такое поведение C_p обнаружено и для других соединений [7], в которых наличие минимума на кривой $C_p(T)$ предполагается связанным с возможностью политипных превращений или выделением метастабильной фазы.

Следует отметить, что наблюдаемые аномалии в $C_p(T)$ ($\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ как и в TlGaSe_2 [5]), зависят от цикла нагрев—охлаждение при повторных измерениях и скорости нагрева. При этом заметно ($1-2^\circ$) смещаются температуры фазовых переходов. На рис. 1 показаны результаты одного из измерений с температурным шагом $\Delta T = 0.9^\circ$ и скоростью нагрева 0.15 К/мин. Подобные явления наблюдались и в [8, 9]. В соединениях TlGaSe_2 и TlInS_2 обнаружены несоизмеримые фазовые переходы [2, 3], для которых обычно характерен гистерезис исследуемых величин от температуры, и поэтому температура фазовых переходов может зависеть от скорости нагрева образца.

В [3] показано, что в TlInS_2 при 220 К имеет место переход в несоизмеримую фазу, в интервале 202—195 К имеет место сегнетоэлектрическую, а при ≈ 170 К переход в соизмеримую фазу. В [4] по измерению C_p обнаружены дополнительные аномалии в $C_p(T)$ в области 196.9—214.9 К. На рис. 1 показано также поведение теплоемкости TlInS_2 в интервале 170—250 К. Ниже сегнетоэлектрического фазового перехода (≤ 200 К) авторы [3] обнаружили, что происходит перестройка модуляции структуры с возникновением соизмеримой структуры и новой несоизмеримости, величину и направление которой определить им не удалось. Оптические исследования $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ показали [10], что в интервале 185—200 К существуют последовательные фазовые переходы, при ≈ 200 и 190 К реализуются переходы в несоизмеримую и сегнетофазу соответственно. Таким образом, можно предположить, что в соединении TlInS_2 и аналогичном ему $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ реализуются неполные дьявольские лестницы, так как переходы в соизмеримую фазу происходят не скачкообразно, а через несоизмеримые фазы [1].

Л и т е р а т у р а

- [1] *Vak P.* Rep. Prog. Phys., 1982, vol. 45, p. 587.
- [2] *Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Лебедев С. П., Прохоров А. М., Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р.* Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, № 11, с. 517—520.
- [3] *Вазрушев С. Б., Жданов В. В., Квятковский Б. Е., Окунева Н. М., Аллахвердиев К. Р., Алиев Р. А., Сардарлы Р. М.* Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, № 6, с. 245—247.
- [4] *Mamedov K. K., Asdyllaev A. M., Kerimova E. M.* Phys. St. Sol. (a), 1986, vol. 94, p. 115—119.
- [5] *Allakverdiev K. R., Aldzanov M. A., Mamedov T. G.* Sol. St. Commun., 1986, vol. 58, N 5, p. 295—297.
- [6] *Косевич Ю. А., Сыркин Е. С.* ФНТ, 1983, т. 9, № 6, с. 624—629.
- [7] *Шелег А. У., Теханович Н. П., Якубенко Т. И.* Док. АН БССР, 1982, т. 26, № 10, с. 882—885.
- [8] *Бондарь А. В., Визгин В. С., Рябченко С. М., Ячменев В. Е.* ФТТ, 1983, т. 25, № 9, с. 2602—2609.

- [9] Зарецкий В. В., Шелег А. У. ФТТ, 1986, т. 28, № 1, с. 63—71.
 [10] Алла хвердиев К. Р., Бабаев С. С., Бахышов П. А., Мамедов Т. Г. ФТТ, 1985, т. 27, № 12, с. 3699—3701.

Институт физики АН АзССР
 Баку

Поступило в Редакцию
 29 апреля 1987 г.
 В окончательной редакции
 20 июля 1987 г.

УДК 537.611.44

Физика твердого тела, том 30, в. 2, 1988
 Solid State Physics, vol. 30, № 2, 1988

МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ВЫЗВАННЫЙ ДАВЛЕНИЕМ, ВО ФТОРОСИЛИКАТЕ МАРГАНЦА

В. П. Дьяконов, Э. Е. Зубов, И. М. Фита

В низкотемпературном магнетике фторосиликате марганца величины обменного, дипольного и одноионного взаимодействий сравнимы. В подобных объектах с помощью метода высокого давления, воздействующего как на межионные взаимодействия, так и на кристаллическое поле, можно весьма эффективно изменять соотношение взаимодействий, определяющее магнитное состояние кристалла.

Двухкомплексное соединение $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ кристаллизуется в структуре типа CsCl. Основное состояние $\text{Mn}^{2+} \text{---}^6S$ ($s=5/2$) расщеплено совместным действием спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля на три крамеровских дублета, отстоящие на величины $2D$ и $4D$, где $D = -18.7$ мК, т. е. нижний уровень $m = \pm 5/2$ [1]. Известна убывающая зависимость D от давления для Mn^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2]. Установлено [1], что ниже $T_N = 0.15$ К в $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет место антиферромагнитное (АФМ) упорядочение вдоль гексагональной оси кристалла со слабым ферромагнитным (ФМ) моментом в базисной плоскости (подрешетки отклонены от оси на угол $\sim 1^\circ$), происхождение которого видимо связано с структурным переходом $P\bar{3}m1 \leftrightarrow P21/C$ при $T = 230$ К [3].

В работе экспериментально изучено влияние гидростатического давления на температуру и характер магнитного упорядочения в $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Измерения магнитной восприимчивости проведены в рефрижераторе ^3He — ^4He в области температур 4.2 ± 0.05 К в полях до 3 кЭ при фиксированных давлениях P до 8 кбар. Восприимчивость χ измерялась индукционным методом (в эксперименте значения параметров переменного поля h выбирались в пределах $h_0 = 0.3$ —3 Э, $f = 30$ —300 Гц) на двух цилиндрических образцах ($4\pi N = 0.5$), вырезанных вдоль и перпендикулярно гексагональной оси (ось c). Давление создавалось в контейнере из бериллиевой бронзы и измерялось при гелиевых температурах.

Данные $\chi(T, H=0)$ и $\chi(H, T=\text{const})$ при $P=0$ показывают АФМ упорядочение ниже $T_N = 153$ мК. Намагничивание вдоль оси c носит немагнитный характер (спин-флоп фаза не реализуется; $H_c(T=0) = 660$ Э), обусловленный сильной одноионной анизотропией типа легкая ось. С увеличением P магнитные свойства $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ резко изменяются. Восприимчивость вдоль c быстро возрастает и при $P \geq 1.1$ кбар достигает величины $1/4\pi N$ при $T \leq T_c(P)$, что свидетельствует о ФМ характере упорядочения (в области $1.1 \leq P \leq 8$ кбар максимальные значения χ_c совпадают с точностью 0.5 %). При этих давлениях намагниченность вдоль c близка к насыщению в полях $\sim 4\pi N m$ (~ 80 Э при $T=0$). Зависимость поля анизотропии H_A от P , полученная из данных $\chi_c(H)$, ка-