

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ
КРИСТАЛЛОВ Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4

В. В. Петров, А. Ю. Халахан, В. Г. Пицого, В. Е. Ячменев

Кристаллы Cs_2HgCl_4 , Cs_2HgBr_4 характеризуются малой скоростью звука, большим значением акустооптической добротности, широкой полосой оптической прозрачности, что вызывает к ним практический интерес, а наличие у них ряда фазовых переходов позволяет использовать их в качестве модельных объектов [1-3]. Тепловые свойства указанных кристаллов пока не исследованы, поэтому изучение их теплоемкости в области низких температур, где обнаружены фазовые переходы, представляет определенный интерес.

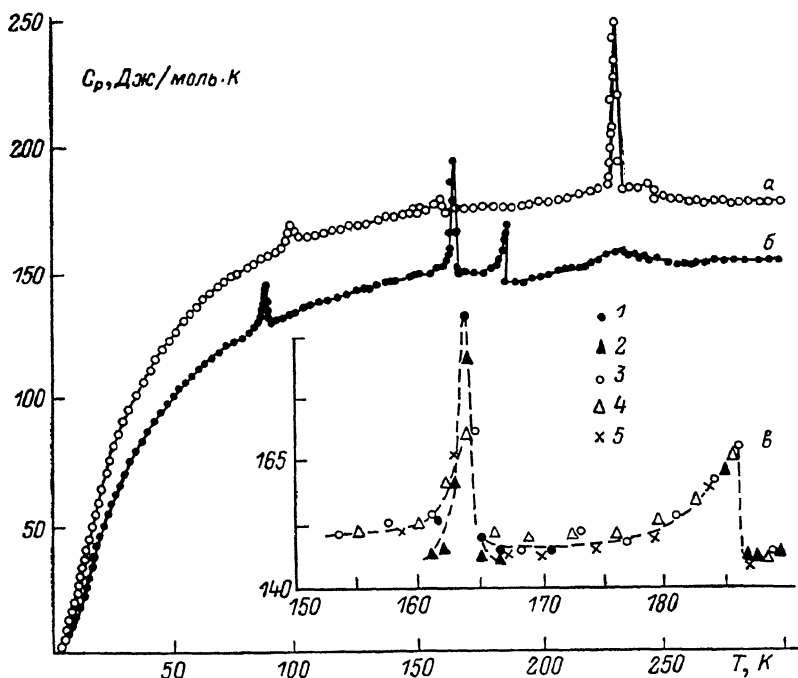


Рис. 1. Температурная зависимость молярной теплоемкости Cs_2HgCl_4 (б) и Cs_2HgBr_4 (а), в — изменение теплоемкости кристалла Cs_2HgCl_4 в области 160–186 К при различной скорости прохождения области фазового перехода.

Обозначения 1, 2, 3, 4, 5 расположены в порядке уменьшения скорости.

Для измерения теплоемкости использовался низкотемпературный адиабатический калориметр с платиновым (ТСПН-3) и германиевым (ТСГ-1) термометрами сопротивления и батареей золото-хромелевых термопар, откалиброванный по бензойной кислоте марки К-1. Кристаллы были выращены по методике, описанной в [4], из них приготавливались порошкообразные образцы весом 13.5107 г (Cs_2HgCl_4) и 11.5085 г (Cs_2HgBr_4). Погрешность измерения температуры $\pm 0.01^\circ$, теплоемкости 1.5 % при $T < 25$ К и 0.15 % при $T > 25$ К.

Температурная зависимость молярной теплоемкости c_p представлена на рис. 1. В области температур от 4.3 до 6.7 К теплоемкость кристаллов удовлетворяет уравнению [5]

$$C_p = 9\alpha^2\beta VT + \frac{12\pi^4 NK}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \quad (1)$$

График зависимости $C_p/T=f(T^2)$ в указанном интервале температур показан на рис. 2. Значения температур Дебая Θ_0 , найденные из уравнения (1), равны соответственно (89 ± 1) и (79 ± 1) К для кристалла Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 . Оценка средних значений скорости упругих колебаний и граничных частот по температуре Дебая дала следующие результаты: $\langle v \rangle \sim 990$ м/с, $\nu_{\max} \sim 1.9 \cdot 10^{12}$ Гц для Cs_2HgCl_4 и $\langle v \rangle \sim 910$ м/с, $\nu_{\max} \sim 1.7 \cdot 10^{12}$ Гц для Cs_2HgBr_4 . Из уравнения (1) определен коэффициент $\alpha^2\beta V$, равный 10^{-4} и $3.3 \cdot 10^{-5}$ Дж·К²·моль для Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 соответственно. Обращает на себя внимание заниженное среднее значение скорости упругих колебаний $\langle v \rangle$ и трехкратное различие коэффициентов $\alpha^2\beta V$. Отметим, что молярные объемы кристаллов отличаются только на 13 %.

Известно [2, 3], что исследуемые кристаллы относятся к структурному типу β -K₂SeO₄, поэтому представляло интерес выяснить наличие вклада в теплоемкость колебаний, обусловленных слоистой структурой кристаллов, образованной тетраэдрами [HgCl₄] и [HgBr₄]. Отличительным признаком вклада изгибных колебаний слоев в $C_V(T)$ является линейный участок зависимости $C_V(T)$, расположенный в низкотемпературной области. Линейная зависимость теплоемкости от температуры на $C_p(T)$ Cs_2HgCl_4 имеет место в интервалах $8.5 \div 21.5$ и $120 \div 152$ К, на $C_p(T)$ Cs_2HgBr_4 в интервалах $9.7 \div 21.0$ и $110 \div 150$ К. По методике, предложен-

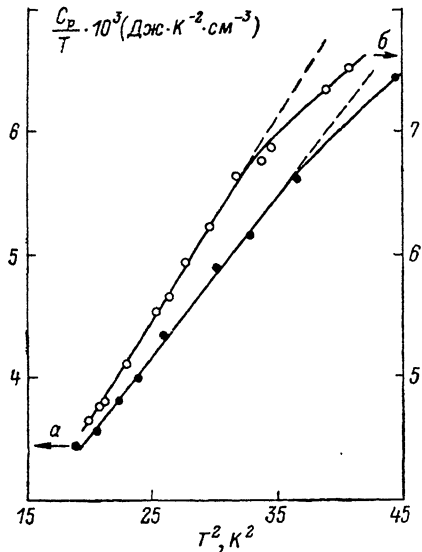


Рис. 2. Зависимость C_p/T от T^2 в области низких температур.

a — Cs_2HgCl_4 , b — Cs_2HgBr_4 , штрихами показано отклонение от прямой.

ной в [6], был проведен анализ указанных участков зависимости $C_p(T)$, определены значения «двумерных» температур Дебая Θ_2 и параметр η [7]. Найденные значения Θ_2 и η для высокотемпературных линейных участков $C_p(T)$ не удовлетворяют условиям $T \geq 0.5 \eta \Theta_2$ и $0.25 \eta \Theta_2 \leq T \leq 0.67 \eta \Theta_2$. Таким образом, при $T > 110$ К $C_p(T)$ определяется не вкладом различных ветвей слоистого фонового спектра, а линейным законом дисперсии колебаний $\omega(k) = v k$, где v — скорость колебаний, k — волновой вектор.

Экстраполяция низкотемпературных линейных участков $C_p(T)$ $kT \rightarrow 0$ для обоих кристаллов приводит к отрицательному значению теплоемкости на оси ординат: -16 Дж/К·моль (Cs_2HgCl_4) и -21 Дж/К·моль (Cs_2HgBr_4). Используя приближенное выражение для линейной зависимости $C_p(T)$ [6], найдем «двумерную» температуру Дебая и параметр η . Для Cs_2HgCl_4 $\Theta_2 = 78$ К, $\eta = 0.22$, для Cs_2HgBr_4 $\Theta_2 = 63$ К и $\eta = 0.27$. В области температур $8 \div 22$ К полученные значения Θ_2 и η удовлетворяют условию $T \geq 0.5 \eta \Theta_2$, при котором функция плотности спектра частот слоистой структуры является линейной. Определить температуру Дебая в области высоких температур не представляется возможным ввиду большого количества аномалий теплоемкости, обусловленных фазовыми переходами.

Для Cs_2HgCl_4 аномалии теплоемкости наблюдаются при температурах 86.7, 163.50, 185.4 и 232.0 К (рис. 1, кривая б), форма этих аномалий различна.

Скачок теплоемкости при $T_n = 86.7$ К составляет 10 %, изменение $C_p(T)$ вблизи T_n можно описать с помощью критического индекса α

$$C_p = a |T - T_n|^{-\alpha}, \quad (2)$$

значения a и α различны для $T > T_n$ и $T < T_n$ и равны соответственно $a=130$, $\alpha=0.012$ и $a=132$, $\alpha=0.048$. Изменение теплоемкости при $T_n=163.5$ и 185.4 К имеет форму λ -кривой (рис. 1, *в*), а скачки $C_p(T)$ равны 29 и 15 %. Величина скачка теплоемкости при 163.5 К зависит от скорости изменения температуры образца (рис. 1, *в*), в этой области температур наблюдается существенное уменьшение коэффициента теплопроводности кристалла. В области температур 232 К теплоемкость изменяется плавно, ее избыточная величина составляет около 2.6 %.

На температурной зависимости теплоемкости кристалла Cs_2HgBr_4 аномалии наблюдаются при 99.5, 160.0, 231.1 и 244.2 К. Наибольшее изменение теплоемкости (32 %) имеет место при 231.1 К, в других областях температур скачки $C_p(T)$ составляют 0.7 % (99.5 К), 1.3 % (160.0 К) и 2.4 % (244.2 К).

Характер изменения теплоемкости для исследуемых кристаллов в области $T > 170$ К совершенно различный, несмотря на то что при высоких температурах они изоморфны. В Cs_2HgBr_4 по обе стороны несоразмерной фазы имеются скачки теплоемкости, причем при переходе несоразмерная — низкосимметричная фаза (231.1 К) скачек $C_p(T)$ составляет 32 %. В Cs_2HgCl_4 в области несоразмерной фазы теплоемкость меняется плавно и незначительно ~ 2.6 %. Указанное различие обусловлено более рыхлой структурой многогранника из атомов брома.

Л и т е р а т у р а

- [1] Петров В. В., Пицюга В. Г., Гордеев В. А., Богданова А. В., Багина М. А., Халахан А. Ю. ФТТ, 1983, т. 25, № 11, с. 3465—3466.
- [2] Семин Г. К., Альмов П. Н., Бурбело В. М. Изв. АН СССР, Сер. физ., 1978, т. 42, № 10, с. 2095—2100.
- [3] Plesko S., Kind R., Arend H. Phys. St. Sol., 1980, vol. A61, N 1, p. 87—94.
- [4] Данилов В. В., Воробьев В. С., Богданова А. В., Борисова Э. У. Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1982, т. 18, № 6, с. 1026—1027.
- [5] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 205 с.
- [6] Андерс Э. Е., Сухаревский Б. Я., Шестаченко Л. С. ФНТ, 1979, т. 5, № 7, с. 783—793.
- [7] Косевич А. М. Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука, 1972. 236 с.

Донецкий
государственный университет
Донецк

Поступило в Редакцию
27 апреля 1987 г.
В окончательной редакции
5 января 1988 г.

МАГНОН-МАГНОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГАЙЗЕНБЕРГОВСКОМ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ И ПРИНЦИП АДЛЕРА

А. А. Логинов, В. А. Попов

Принцип Адлера утверждает, что в условиях спонтанного нарушения симметрии гамильтониана амплитуда рассеяния частиц стремится к нулю на поверхности, определяемой законами сохранения энергии и импульса процесса, если среди них есть голдстоуновская (т. е. с бесцелевым законом дисперсии) частица со стремящимся к нулю импульсом.