

Теплоемкость кристалла Cs_2HgCl_4 в области фазовых переходов

© С.Н. Каллаев, А.М. Алиев, Ш.Б. Абдулвагидов, А.Б. Батдалов

Институт физики Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

(Поступила в Редакцию 8 июля 1996 г.)

Интенсивное исследование кристаллов группы A_2BX_4 связано с большим разнообразием наблюдаемых в них фаз — сегнетоэлектрических, сегнетоэластических, несоразмерных. Настоящая работа посвящена исследованию температурной зависимости теплоемкости одного из представителей этого семейства — Cs_2HgCl_4 (тетрахлормеркурата цезия), который обнаруживает сложную последовательность фазовых переходов [1–5]. Количество аномалий различных физических свойств, обычно характерных для структурных фазовых переходов, с увеличением точности измерений росло и достигло семи по данным диэлектрических свойств [5].

Cs_2HgCl_4 при нормальных условиях имеет структуру производную от $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (пр. гр. $P2_12_12_1$) [6] и постоянные элементарной ячейки $a = 9.798$, $b = 7.585$, $c = 13.384$ Å. Исследования проводились на монокристаллах, выращенных из расплава. Геометрический размер образца составлял $0.45 \times 0.42 \times 0.025$ см. Измерения теплоемкости проведены на автоматизированной установке для измерения малых образцов методом температурных осцилляций, которые возбуждались светом [7]. Средняя температура калориметра измерялась медь-константановой термопарой с диаметром проводов $100 \mu\text{m}$, а температурные осцилляции — хромель-константановой термопарой с диаметром проводов $25 \mu\text{m}$. Скорость изменения температуры не превышала 0.1 K/min , а в области фазовых переходов — не более 0.05 K/min . Данные в процессе измерения обрабатывались компьютером Pentium 75.

Результаты измерения теплоемкости C_P кристалла Cs_2HgCl_4 приведены на рисунке. На этом же рисунке приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ , подробно исследованная в [5]. Как видно из рисунка, наиболее выраженные аномалии C_P , характерные для фазовых переходов, проявляются при следующих температурах: $T_1 = 219$, $T_2 = 193$, $T_3 = 182.5$, $T'_3 = 177$, $T_4 = 173.0$, $T_5 = 163.5$, $T_7 = 120$ К. Некоторые различия в температурах переходов, определенные из калориметрических и диэлектрических свойств исследованного образца Cs_2HgCl_4 , могут быть обусловлены несколькими причинами, в частности, градуировкой термопар и температурным режимом измерения.

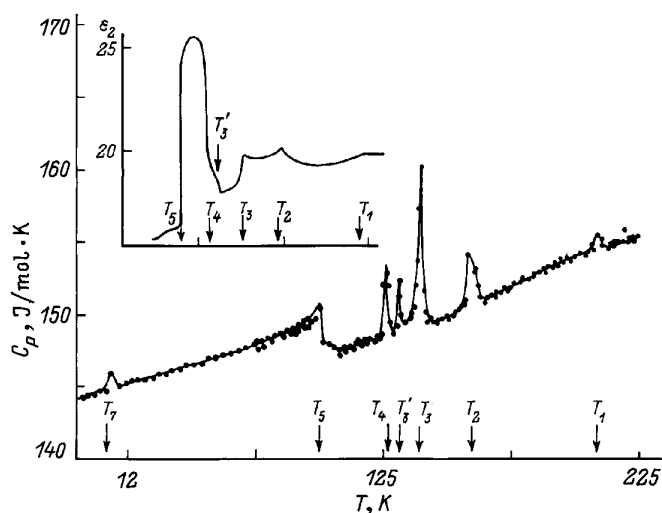
Изменение C_P при $T_1 = 219$ К напоминает аномалию, характерную для структурного фазового перехода и может быть связано с переходом в несо-

размерную фазу, так как температура T_1 приблизительно совпадает с точкой перехода, определенной из измерений ЯКР [2] и диэлектрической проницаемости [5], где на основании анализа температурных зависимостей свойств сделан вывод, что при этой температуре реализуется переход в несоразмерную фазу. При $T_2 \approx 193$ К отмечается λ -аномалия, которая отмечается также по данным $\epsilon_2(T)$ и поляризации $P_2(T)$ [5]. Согласно [5,6], при T_2 осуществляется переход в полярную фазу. В области $T_3 = 182.5$ К наблюдается наибольшая по величине λ -аномалия теплоемкости. Эта аномалия отмечалась ранее и в работах [3,4] и интерпретировалась как переход в сегнетоэластическую фазу. Аномалии C_P при $T_4 \approx 173$ К и $T_5 = 163.5$ К подтверждают выводы, сделанные из диэлектрических и рентгеновских исследований [6] о том, что в этом температурном интервале возникает новая фаза, которая является полярной. Обнаружение при $T'_3 \approx 177$ К аномалии C_P наводит на мысль о наличии еще одного фазового перехода в кристалле Cs_2HgCl_4 . Имеющиеся экспериментальные данные пока не позволяют более определенно интерпретировать природу фазовых переходов при $T'_3 \approx 177$ К и $T_7 \approx 120$ К. Следует заметить, что при $T'_3 \approx 177$ К наблюдается излом и на кривой $\epsilon_2(T)$. Отметим также, что фазовый переход при $T_6 \approx 162$ К отмечался на зависимости $\epsilon_2(T)$ только на образцах кристалла Cs_2HgCl_4 , выращенных из раствора [5]. В таблице представлены величины изменения энтальпии и энтропии, связанные с фазовыми переходами. Малые значения $\Delta S/R$ указывают на то, что эти фазовые переходы могут быть отнесены к переходам типа смещения.

Таким образом, результаты исследования C_P и $\epsilon_2(T)$ приводят к выводу о том, что в кристаллах Cs_2HgCl_4 можно считать достоверно установленными по крайней мере семь фазовых переходов, разделяющих восемь различных фаз. Для полного выяснения

Энтальпия ΔH , энтропия ΔS и $\Delta S/R$ для фазовых переходов при температурах $T_4 = 173$, $T'_3 = 177$, $T_3 = 182.5$, $T_2 = 193$ К

T_c , К	ΔH , J/mol	ΔS , J/mol·K	$\Delta S/R$
173	0.043	0.034	0.0041
177	0.018	0.015	0.0018
182.5	0.049	0.070	0.0084
193	0.024	0.034	0.0041



Температурная зависимость теплоемкости кристалла Cs_2HgCl_4 . На вставке — температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла Cs_2HgCl_4 .

природы всех обнаруженных фаз требуются дальнейшие исследования различных физических свойств, и в особенности структурных.

Авторы признательны В.И.Пахомову за кристаллы, предоставленные для измерений.

Список литературы

- [1] В.В. Петров, В.Г. Пицюга, В.А. Гордеев, А.В. Богданова, М.А. Багина, А.Ю. Халахан. ФТТ **25**, 11, 3455 (1983).
- [2] А.А. Богуславский, Р.Ш. Лотфуллин, М.В. Симонов, В.В. Кириленко, В.И. Пахомов, А.Я. Михайлова. ФТТ **27**, 2, 523 (1985).
- [3] В.Л. Дмитриев, Ю.И. Изюк, А.В. Трегубченко, Е.С. Ларин, В.В. Кириленко, В.И. Пахомов. ФТТ **30**, 4, 1214 (1988).
- [4] В.В. Петров, А.Ю. Халахан, В.Г. Пицюга, В.Е. Ячменев. ФТТ **30**, 5, 1563 (1988).
- [5] С.Н. Каллаев, В.В. Гладкий, В.А. Кириков, В.И. Пахомов, А.В. Горюнов. ФТТ **31**, 7, 291 (1989).
- [6] В.И. Пахомов, А.В. Горюнов, В.В. Гладкий, И.И. Иванова-Корфини, С.Н. Каллаев. ЖНХ **36**, 7, 1447 (1992).
- [7] Ш.Б. Абдулвагидов, Г.М. Шахшаев, И.К. Камиллов. ПТЭ **3**, 1 (1996).