

ОСЦИЛЛЯЦИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ
СЛОИСТОГО КРИСТАЛЛА $TlGaSe_2$

Е. С. Крупников, Ф. Ю. Алиев

Открытие двух близко расположенных фазовых переходов при температурах 107 и 119 К в слоистом полупроводниковом соединении $TlGaSe_2$ [1, 2] стимулировало широкое исследование его физических свойств. К настоящему времени обнаружен еще ряд фазовых переходов при температурах 101, 106, 113, 253 и 349 К [3], накоплены достаточно обширные, но в некоторой степени противоречивые сведения о природе переходов. Выказано предположение, что соединение $TlGaSe_2$, хотя в нем и не обнаружена спонтанная поляризация, является сегнетоэлектриком с несоразмерной фазой в диапазоне температур 107—119 К [4, 5]. Предполагалось, что обнаруженная последовательность фазовых переходов связана с пространственной модуляцией параметра порядка.

Структура $TlGaSe_2$ — моноклинная с пространственной группой C_{2h}^2 или C_{2h}^3 , содержит 64 атома в элементарной ячейке [6]. Вследствие слабости межслоевого взаимодействия и легкости образования различных модификаций лишь за счет смещения слоев относительно друг друга кристаллы $TlGaSe_2$ являются политипными и дефектными. Реализация несоразмерной фазы в таких кристаллах зависит от числа дефектов в них, которые могут создавать макронапряжения, активно влияющие на сверхструктуру.

В настоящей работе с целью уточнения температур фазовых переходов и области существования несоразмерной фазы измерена теплоемкость C кристаллов $TlGaSe_2$ в диапазоне температур 55—300 К. В отличие от [2, 3] исследования велись на монокристаллах. Измерения проводились релаксационным методом [7].

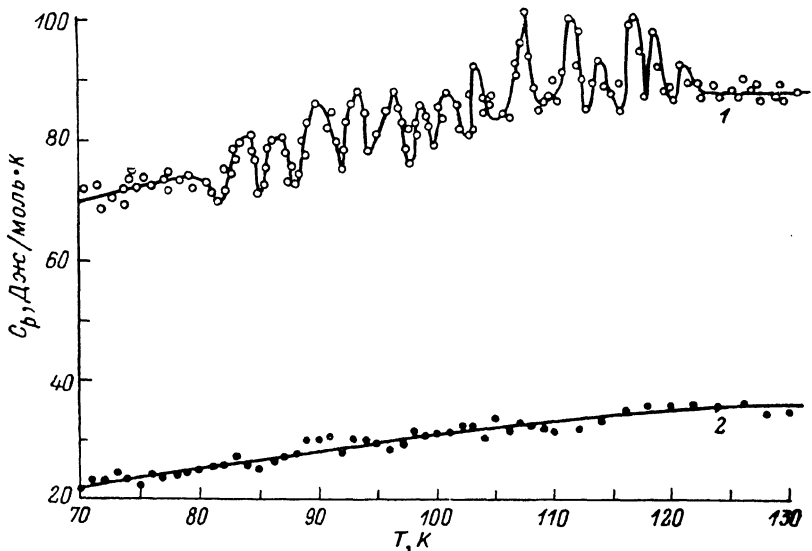
Суть этого метода состоит в следующем. На одну сторону образца с площадью 5×5 мм, полученного в случае $TlGaSe_2$ путем естественного скола по плоскости (001), вакуумным напылением наносятся П-образный резистор из нихрома и «пятячок» диаметром 0.5 мм. К последнему припаивается дифференциальная медь-константановая термопара диаметром 45 мкм. Образец через термопару и подводящие провода связан с массивным медным блоком, играющим роль тепловой ванны. Через резистор пропускается постоянный ток, и по достижении стационарного состояния фиксируются разность температур ΔT между блоком и образцом и тепло Q , необходимое для поддержания ΔT . Затем нагрев выключается и из временной зависимости температуры образца в процессе охлаждения определяется время релаксации τ . Знание величин ΔT , Q и τ позволяет вычислить теплоемкость. Для получения температурной зависимости C температура блока T задается с определенным шагом и повторяется процесс нагрева и охлаждения образца.

Погрешность измерения теплоемкости, найденная из сопоставления результатов измерения C меди высокой чистоты весом 13.4 мг в интервале 55—300 К и литературных данных [8], соответственно равна ± 5 и ± 4 % при азотной и комнатной температурах.

Исследуемые образцы $TlGaSe_2$ имели вес 14.8 и 16.8 мг. Шаг измерения во всем диапазоне 55—300 К был 0.5 К, а сами измерения для каждого образца повторялись дважды. Величина ΔT была близка к 1 К. На рисунке (кривая 1) приведены результаты измерения удельной теплоемкости C_p для одного из образцов (14.8 мг) в интервале 70—130 К. Там же (кривая 2) для сравнения приведена температурная зависимость C_p другого слоистого полупроводника $GaSe$ (10.5 мг).

Характерной особенностью зависимости $C_p(T)$ для $TlGaSe_2$ является четкая осцилляция с периодом ~ 3 К. Положения минимумов и максимумов

мов воспроизводились при каждом измерении на обоих образцах. Осцилляция существует только в интервале 80—120 К. С повышением температуры C_p слабо зависит от T вплоть до $T \approx 252.8$ К, при которой имеет место фазовый переход I рода с выделением тепла ($Q=32.6$ Дж/моль). Величина скачка теплоемкости при фазовом переходе при $T=107.3$ К составляет 18 % от регулярной части C_p , тогда как в [3] лишь 11 %. Такое же соотношение величин скачков C_p устанавливается для других фазовых переходов, обнаруженных ранее [3]. По-видимому, это связано с дефектами, присущими поликристаллическому образцу. В интервале 80—120 К выделения или поглощения теплоты не обнаружено. Между тем известно [4], что фазовый переход при 107 К — I рода. Можно предполо-



Зависимость удельной теплоемкости монокристаллов TlGaSe_2 (1) и GaSe (2) от температуры.

жить, что — это фазовый переход I рода, близкий к переходу II рода, а малая величина изменения энтропии (~ 0.2 Дж/моль·К) позволяет отнести его к переходу типа смещения.

Для проверки найденной зависимости $C_p(T)$ методом переменного нагрева [9] в интервале температур 80—110 К измерена теплоемкость монокристалла TlGaSe_2 весом 1.3 мг. Полученные данные полностью подтвердили факт существования осцилляции, температуры минимумов и максимумов.

Обнаруженные осцилляции можно объяснить, предположив существование в интервале 80—107 К «дьявольской лестницы» — последовательности фаз со сверхструктурами, периоды которых велики, но соизмеримы с периодами основной решетки [10]. С повышением температуры волновой вектор сверхструктуры изменяется и реализуется истинно несоизмеримая фаза, переход к которой в кристаллах TlGaSe_2 осуществляется при $T=107.3$ К. Она существует в интервале температур 107—253 К, после чего кристалл переходит в нормальную фазу.

Авторы благодарны Ф. М. Гашимзаде за обсуждение полученных результатов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Ковлов Г. В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, № 11, с. 517—520.
 [2] Абдуллаева С. Г., Абдуллаев А. М., Мамедов К. К., Мамедов Н. Т. ФТТ, 1984, т. 26, № 2, с. 618—620.
 [3] Aldzhanov M. A., Guseinov N. G., Mamedov Z. N. Phys. St. Sol., 1987, vol. A100, N 2, p. K145—K148.

- [4] Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р., Баранов А. И. и др. ФТТ, 1984, т. 26, № 5, с. 1271—1276.
- [5] Банис Ю., Брилингас А., Григас Й., Гусейнов Г. Д. ФТТ, 1987, т. 29, № 11, с. 3324—3329.
- [6] Müller V. D., Hahn H. Z. anorg. Chem., 1978, vol. 438, p. 258—272.
- [7] Bachman R., DiSalvo F. J. Jr., Gebolle T. H. et al. Приборы для науч. исслед., 1972, № 2, с. 21—31.
- [8] Александров В. В., Борзяк А. Н., Новиков И. И. В кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов. М.: Наука, 1976, с. 22—31.
- [9] Sullivan P. F., Seidel G. Phys. Rev., 1968, vol. 173, N 3, p. 679—685.
- [10] Головки В. А., Леванюк А. П. ФТТ, 1981, т. 23, № 10, с. 3170—3178.

Институт физики АН АзССР
Баку

Поступило в Редакцию
18 мая 1988 г.

УДК 669.15.781.25 : 620.181

Физика твердого тела, том 30, в. 10, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 10, 1988

ЭВОЛЮЦИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ АМОРФНОГО СПЛАВА $Fe_{83}V_7P_{10}$ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

А. С. Аронин, Н. П. Кобелев, А. В. Серебряков, Я. М. Сойфер

Проблема стабильности физических (в том числе упругих) свойств является ключевой при использовании металлических стекол в современной технике, и ее решение связано с пониманием физической природы механизмов, определяющих эволюцию этих свойств с температурой. В последнее время уже появился ряд работ [1, 2], посвященных исследованиям изменений упругих свойств, обусловленных процессами структурной релаксации металлических стекол; получен ряд интересных экспериментальных результатов, однако до полного понимания физики явления еще далеко.

В данной работе представлены результаты изучения эволюции с температурой упругих свойств аморфного ферромагнитного сплава $Fe_{83}V_7P_{10}$, полученного закалкой из жидкого состояния; при этом измерение упругих свойств производилось не только после соответствующих отжигов, но и непосредственно во время изменения температуры.

Методика измерений

Методами возбуждения изгибных (частоты $\sim 100 \div 300$ Гц) и продольных ($\sim 100 \div 200$ кГц) колебаний измерялась резонансная частота образца f ($f^2 \sim E$, где E — модуль Юнга). Оба метода ранее описаны в [3]. Из исходной аморфной ленты готовились образцы размерами $(10-20) \times 1 \times 0.03$ мм. Эксперименты проводились следующим образом. Образцы подвергались последовательным отжигам в течение 1 ч при возрастающих, вплоть до температуры кристаллизации, температурах. До и после каждого отжига измерялись резонансные частоты образца при комнатной температуре. Поскольку исследуемый материал является магнитострикционным и величина эффективного упругого модуля зависит от магнитного поля, снималась зависимость f от H и за величину, пропорциональную чисто упругому модулю, принималось значение f_s^2 в насыщающем магнитном поле. На вставке к рис. 1 показаны характерные зависимости $f^2(H)$ после серии различных отжигов, откуда видно, что при $H > 2 \cdot 10^3$ А/м f^2 можно считать не зависящей от H и определяемой только упругим модулем.

Исследовалась также кинетика изменения упругих свойств аморфного сплава при отжиге непосредственно в установке (методом изгибных колебаний).