

В. КОРРОВИТС, Г. ЛИДЬЯ

ДИПОЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КСІ:ОН

V. KORROVITS, G. LIIDJA. KCl:OH DIPOOLNE SOOJUSMAHTUVUS

V. KORROVITS, G. LIIDJA. DIPOLAR SPECIFIC HEAT OF KCl:OH

Для вычисления дипольной теплоемкости параэлектрической системы с равновесной ориентацией дипольного момента $\vec{\mu} \parallel [100]$ в работе [1] были использованы приближенные выражения энергетического спектра во внешнем электрическом поле $\vec{E} \parallel [100]$ с учетом туннельного расщепления [2]. Формулы теплоемкости для $\vec{E} \parallel [100]$ и $\vec{E} \parallel [111]$ [1] основаны на точных решениях секулярного уравнения невзаимодействующей системы диполей во внешнем электрическом поле соответствующей симметрии. Представляется возможным найти точные решения кубического уравнения (9) работы [2]. Энергетический спектр дипольной системы при $\vec{E} \parallel [100]$ запишем в виде

$$\begin{aligned} W(1A_1) &= -\frac{\Delta}{2} - \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta^2} + \frac{\delta^2\Delta}{2(2\Delta^2 + \delta^2)}, \\ W(2A_1) &= -\frac{\delta^2\Delta}{2\Delta^2 + \delta^2}, \\ W(E) &= 0, \\ W(B_1) &= \Delta, \\ W(3A_1) &= \frac{\Delta}{2} + \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta^2} + \frac{\delta^2\Delta}{2(2\Delta^2 + \delta^2)}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\delta = \mu E$, Δ — параметр нулевого расщепления в кристаллическом поле. Разница по сравнению с приближенными выражениями (10) работы [2] заключается в прибавлении к выражениям $W(1A_1)$ и $W(3A_1)$ члена $\frac{\delta^2\Delta}{2(2\Delta^2 + \delta^2)}$. Энергетические уровни (1) приведены на рис. 4 работы [2] пунктиром. Исходя из выражений (1) для дипольной энтропии, вычисляемой через статистическую сумму Z , получаем

$$S = Nk \left[\ln Z - \frac{\beta}{Z} (A \exp \beta A + B \exp \beta B + C \exp \beta C + D \exp \beta D) \right]. \quad (2)$$

Здесь $Z=2+\exp \beta A+\exp \beta B+\exp \beta C+\exp \beta D$,

$$A=-\Delta, \quad B=2a, \quad C=\frac{\Delta}{2}-a+b, \quad D=\frac{\Delta}{2}-a-b,$$

$$a=\frac{\delta^2 \Delta}{2(2\Delta^2+\delta^2)}, \quad b=\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2+\delta^2}; \quad \beta=\frac{1}{kT},$$

k — постоянная Больцмана.

Вид энтропии (2) не отличается существенно от энтропии, полученной в [2]. Графически выражение (2) изображено на рис. 6 работы [2] пунктиром.

Вычисление дипольной теплоемкости при $\vec{E} \parallel [100]$ дает

$$C_V = \frac{Nk\beta^2}{Z^2} [2A^2 \exp \beta A + 2B^2 \exp \beta B + 2C^2 \exp \beta C + 2D^2 \exp \beta D + \\ + (A-B)^2 \exp \beta (A+B) + (A-C)^2 \exp \beta (A+C) + (A-D)^2 \exp \beta (A+D) + \\ + (B-C)^2 \exp \beta (B+C) + (B-D)^2 \exp \beta (B+D) + (D-C)^2 \exp \beta (D+C)]. \quad (3)$$

При неполном покрытии кристалла электродами для теплоемкости получаем

$$C_V^f = fC_V + (1-f) \frac{6y^2 \exp(-2y) [2+3 \exp(-y) + \exp(-3y)]}{[1+3 \exp(-2y) + 2 \exp(-3y)]^2}. \quad (4)$$

Здесь f — отношение площади электродов к площади кристалла, $y = \frac{\Delta}{kT}$. Между выражением (4) и видом теплоемкости, полученным в [1], наблюдается лишь количественное различие. Зависимость от электрического поля и температуры описывалась правильно и приближенной формулой.

Измерение теплоемкости проводилось при температуре $0,8^\circ \text{K}$ на системе $\text{KCl}:\text{OH}$ с концентрацией $N_{\text{OH}} = 2,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Кристалл выращивался из соли KCl марки «особо чистая» методом Киропулоса в атмосфере гелия. Концентрация определялась по максимуму поглощения при $\lambda = 205 \text{ нм}$. Для получения концентрации использовался пересчетный коэффициент $3,84 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ из [3]. Образец размерами $24 \times 18 \times 1,1 \text{ мм}$ был выколот из нижней части монокристалла. Электроды покрывали $\sim 50\%$ поверхности. Данные теплоемкости подсчитывались из скорости нагрева при постоянном тепловом потоке W

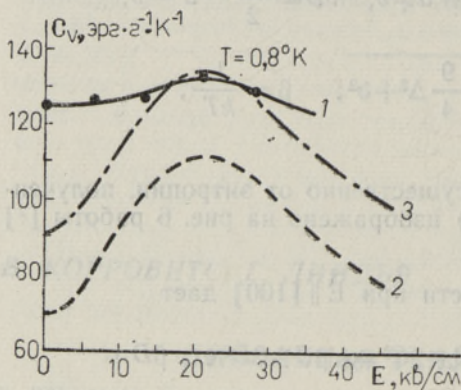
$$C_V = \frac{W\Delta t}{\Delta T}, \quad (5)$$

где Δt — время, за которое кристалл нагревался на величину ΔT .

Кристалл нагревался с помощью двух пленочных сопротивлений из цинка толщиной 1000 \AA , напыленных в вакууме. Такая же цинковая пленка использовалась в качестве электродов. Измерения проводились в кристате с He^3 [4].

Мощность, вызывающая нагрев кристалла, оценивалась $W = 1,1 \text{ эрг/сек}$. Увеличение температуры регистрировалось диском от угольного сопротивления фирмы SPEER [5], имеющего сопротивление $R_{0,8\text{K}} = 13 \text{ ом}$ и массу $\simeq 60 \text{ мг}$. Ток измерения составлял 100 мка . Изменения температуры регистрировались самописцем КСП-4 по сигналу компенсации при нагреве сопротивления в течение $1-2 \text{ сек}$. Система

позволяла регистрировать изменение температуры $\Delta T = 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}$. Погрешность в определении зависимости теплоемкости от электрического



поля не превышала 1,5%. Систематическая ошибка может вызвать отклонение среднего значения теплоемкости от истинного до 30%.

На рисунке показана измеренная зависимость сплошной линией. Пунктиром изображена теплоемкость исследуемого кристалла, по-

Теплоемкость KCl:OH , $N_{\text{OH}} = 2,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$: 1 — экспериментальные данные; 2 — теория, решеточная и дипольная теплоемкость; 3 — теория, 2+ теплоемкость диполь-дипольного взаимодействия.

лученная по формуле (4) с прибавлением решеточной теплоемкости C_V^L согласно выражению

$$C_V^L = 50T^3 \text{ эрг} \cdot \text{э}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (6)$$

Положение максимума в электрическом поле хорошо согласуется с вычислениями. Экспериментальные результаты несколько выше предсказаний теории, и зависимость от электрического поля выражена слабее. Это можно объяснить двумя причинами.

1. Наличием диполь-дипольного взаимодействия, которое приводит, согласно В. Н. Лолессу [6], к добавочной теплоемкости, не зависящей от поля

$$C_V^{D-D} = 2,33 \frac{N^2 \mu^2}{\epsilon_m T}, \quad (7)$$

где ϵ_m — диэлектрическая постоянная чистого KCl , $\epsilon_m = 4,5$. Учет вычисленной согласно (7) поправки дает зависимость, приведенную на рисунке штрих-пунктиром;

2. Наличием у кристалла внутренних напряжений, которые влияют на туннельные уровни [7], приводят к увеличению теплоемкости и, очевидно, к сглаживанию ее зависимости от внешнего электрического поля. Сглаживание температурной зависимости теплоемкости KCl:OH наблюдалось в работе [8] в широком интервале концентрации OH^- .

Авторы признательны В. Михельсоо за участие в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корровитс В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 21, 180 (1972).
2. Корровитс В., Лийдья Г., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 20, 156 (1971).
3. Klein M. V. et al., Mater. Res. Bull., 3, 677 (1968).
4. Корровитс В. Х., Лийдья Г. Г., Михельсоо В. Т., ПТЭ, № 3, 245 (1973).
5. Межов-Деглин Л. П., Шальников А. И., ПТЭ, № 1, 209 (1968).
6. Lawless W. N., Phys. kondens. Materie, 5, 100 (1966).
7. Narayanamurti V., Pohl R. O., Rev. Mod. Phys., 42, 201 (1970).
8. Peressini P. P., Harrison J. P., Pohl R. O., Phys. Rev., 182, 939 (1969).