

©1993

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 4.2–370 К

*К.Аль-Шуфи, В.М.Ризак, И.М.Ризак, И.П.Приц,  
Ю.М.Высочанский, В.Ю.Сливка*

Методом стационарного теплового потока исследованы температурные зависимости теплопроводности кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  вдоль разных кристаллографических направлений. Для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  установлено наличие максимума  $\lambda(T)$  при 11 К, который объясняется ограничением длины свободного пробега  $l$  рассеянием фононов на дефектах. Изменение  $\lambda$  как  $T^{-n}$  ( $n \approx 1$ ) в интервале  $15 < T < 200$  К обусловлено трехфононными процессами переброса. Наблюдаемое отклонение от этого закона при  $T > 200$  К связано с отсутствием температурной зависимости  $l$  из-за соразмерности ее величины с размерами элементарной ячейки. Вид аномалии  $\lambda(T)$  при фазовом переходе определяется соотношением температурных зависимостей удельной теплоемкости и средней скорости звука.

При анализе свойств твердых тел, в частности кристаллов со структурными фазовыми переходами, важно наличие сведений об ангармонизме кристаллической решетки. Для кристаллов семейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  такая информация актуальна, так как при варьировании химического состава образующихся на их основе твердых растворов существенно изменяется характер сегнетоэлектрического фазового перехода — на диаграмме состояний рядом расположены точка Лифшица и трикритическая точка [1–3]. Изменение рода фазового перехода в трикритической точке непосредственно связано перенормировкой условий фонон-фононных взаимодействий при замещении атомов или при внешнем воздействии. Важными представляются результаты с тепловых транспортных свойств, отражающих динамику элементарных колебаний решетки и дающих информацию об особенностях ангармонических процессов в кристалле.

В настоящей работе изучено температурное поведение теплопроводности монокристаллов типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  вдоль разных кристаллографических направлений в широком температурном интервале. Полученные результаты о тепловых транспортных свойствах существенно дополняют представления об особенностях динамики решетки рассматриваемых соединений.

### 1. Методика и результаты исследований

Измерения проводились методом стационарного потока на образцовой установке ТАУ-2 [4]. В качестве образца использовался монокристалл  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  размерами  $9 \times 9 \times 9$  мм и  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  размерами  $7.7 \times 7.6 \times 6.3$  мм с полированными гранями. Для уменьшения теплового сопротивления

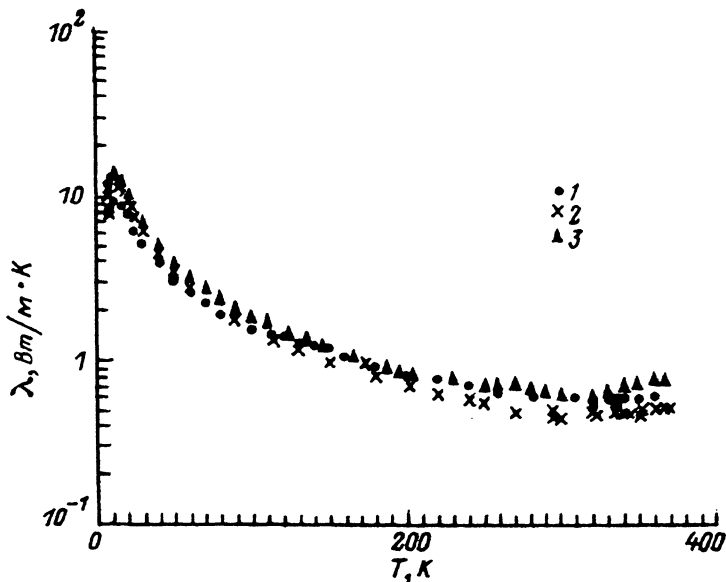


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  для трех кристаллографических направлений: [100] (1), [010] (2), [001] (3).

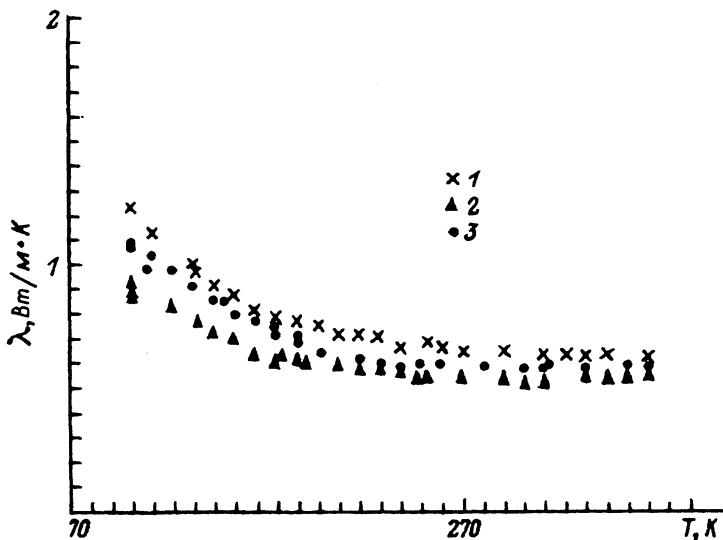


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в интервале температур 100–370 К вдоль трех основных кристаллографических направлений: [100] 1, [010] 2, [001] 3.

контактов образца с теплоотводом и корпусом нагревателя использовалась смазка силиконового каучука в комбинации с индиевыми прокладками. Градиенты температур составляли 0.01–0.02 К в интервале температур 4.2–100 К и 0.1–1.0 К в области температур 100–370 К. Погрешность измерения  $\lambda(T)$  не более 2%.

На рис. 1, 2 приведены результаты измерения температурной зависимости коэффициентов теплопроводности вдоль трех кристаллографиче-

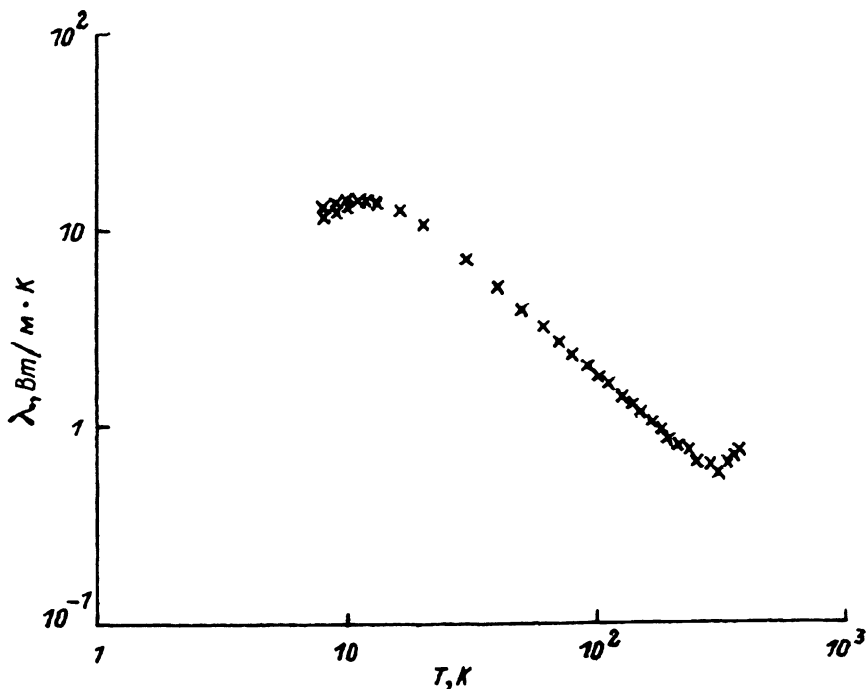


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  вдоль оси [001] в логарифмическом масштабе.

ских направлений кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  соответственно. При 11 К на зависимости  $\lambda(T)$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  наблюдается максимум. Величина теплопроводности в максимуме существенно анизотропна. Наибольшее значение теплопроводности — в максимуме по направлению Z, а наименьшее — вдоль оси X (ось X декартовой системы координат мы совместили с кристаллографическим направлением [100] в ячейке, следуя [5]; ось Y совпадает с перпендикулярным к плоскости симметрии моноклинной ячейки направлением [010]). Примечательным фактом является отсутствие экспоненциального участка на высокотемпературной стороне максимума  $\lambda(T)$ . При повышении температуры в интервале  $15 < T < 200$  К (рис.3) величина коэффициента теплопроводности спадает с ростом температуры по закону  $\lambda \sim T^{-n}$  ( $n \approx 1$ ). При более высоких температурах отчетливо наблюдается отклонение от закона Эйнена — теплопроводность практически не зависит от температуры в обоих кристаллах. При фазовом переходе ( $T_0 \approx 337$  К) функция  $\lambda(T)$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  имеет размытый скачок (10%) вниз при переходе из пара- в сегнетоэлектрическую фазу. Отметим, что зависимость  $\lambda_x(T)$  и  $\lambda_y(T)$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  пересекаются. В то же время для  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  отсутствует пересечение температурных зависимостей  $\lambda$ , измеренных в разных направлениях.

## 2. Обсуждение результатов

Начиная обсуждение экспериментальных результатов, отметим, что теплопроводность  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  имеет в основном фоновую природу. Так, удельное сопротивление  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при комнатной температуре  $10^9$  Ом·см [6]

и, следовательно, вклад свободных электронов, согласно соотношению Видемана-Франца, составляет менее 1%.

Оценим с помощью известного соотношения [7]

$$\lambda = AT^{-1}, \quad A = \frac{12}{5} 4^{1/3} \left(\frac{k}{h}\right)^3 m \delta T_D^3 \gamma^{-2}$$

амплитуду коэффициента теплопроводности  $A$ , где  $\delta$  и  $m$  — объем и масса одного атома,  $\gamma$  — параметр Грюнайзена. Используя необходимые значения [8,9], определяем, что в области выполнения закона Эйкена ( $T_D < T < 2T_D$ ) измеренное значение ( $A \approx 2 \text{ Вт} \cdot \text{К}$ ) удовлетворительно согласуется с рассчитанной величиной ( $A \approx 5.5$ ). Низкое значение теплопроводности, очевидно, определяется малостью средней скоростью звука. Последнее, а также низкая температура Дебая являются следствием относительно слабых межатомных взаимодействий в ионно-ковалентной решетке халькогенидных соединений типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Для твердых тел при понижении температуры в области  $T < T_D$  ожидается экспоненциальный рост  $\lambda(T)$  вплоть до максимального значения («фононный горб»), определяемого равенством средней длины свободного пробега фононов  $l$  размерам образца. Однако для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  экспоненциальный участок при понижении температуры не достигается (рис. 3). Этот факт, вероятно, обусловлен рассеянием фононов на дефектах кристаллической структуры.

Согласно кинетической теории теплопереноса [7],

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v \bar{v} l.$$

Используя данные [8] о температурной зависимости изобарической теплоемкости  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (полагаем  $C_p \sim C_v$ ), а также значение  $\bar{v} \approx 3 \text{ км/с}$  [10], находим для  $T = 11 \text{ К}$ , например,  $l \approx 0.2 \text{ мкм}$ . Такому значению средней длины свободного пробега фононов может соответствовать концентрация дефектов порядка 0.3%, что представляется вполне разумным для реальных кристаллов. Также отметим, что  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при  $T < T_0 \approx 337 \text{ К}$  находится в сегнетоэлектрической фазе и здесь возможно влияние на теплоперенос рассеяния фононов на доменных стенках. Однако размеры доменов уже при комнатной температуре достигают десятки микрон. Это позволяет предполагать, что рассеяние фононов на доменных стенках не является преобладающим механизмом в тепловом сопротивлении при низких температурах.

Отклонение от закона Эйкена при  $T > 2T_D$  и очень слабая зависимость теплопроводности от температуры в твердых телах с низким значением  $\lambda$ , согласно [11], могут определяться сильным фононным ангармонизмом, обуславливающим близость  $l$  к размерам элементарной ячейки. При этом постоянное значение  $l$  при очень незначительной температурной зависимости  $C_p$  и  $\bar{v}$  определяет практически постоянную величину  $\lambda$ . Такая ситуация отчетливо наблюдается выше 190 К для кристалла  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Отметим, что в этом соединении переход в сегнетофазу не наблюдается вплоть до 4.2 К.

Для кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  сегнетоэлектрический фазовый переход происходит в температурной области со слабым изменением «регулярного»

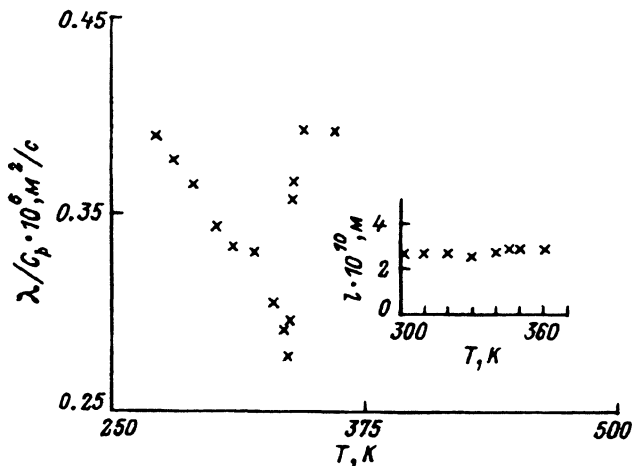


Рис. 4. Температурная зависимость  $\alpha/C_p$  кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  вдоль оси [001].  
 На вставке — температурная зависимость длины свободного пробега фононов кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при распространении тепла вдоль оси [001].

значения  $\lambda$  (рис.1). С помощью данных [2] об аномалии  $C_p(T)$  в окрестности  $T_0$  по соотношению

$$\frac{\lambda}{C_p} = \frac{1}{3} \bar{v} l$$

определено температурное изменение теплового сопротивления (рис.4). Аномалия величины  $\lambda/C_p$  в окрестности  $T_0$  подобна аномалии скорости продольного ультразвука [10].

Необходимо подчеркнуть, что данный ФП близок к ТЛ [1,2]. Это означает, что дисперсия мягкой моды мала, что в свою очередь обуславливает малость дисперсии акустических фононов. Учитывая вышесказанное, можно предположить, что основной вклад в теплопроводность дают акустические фононы вблизи центра Бриллюэна. Отметим, что при ФП сильную аномалию претерпевает скорость продольного ультразвука, а на температурной зависимости скорости поперечных фононов наблюдаются небольшие изломы. В связи с этим температурное изменение среднего значения акустических фононов будет, по-видимому, отражать вид температурной зависимости продольного ультразвука.

На вставке к рис. 4 показано температурное изменение отношения

$$\frac{3\lambda}{C_p \bar{v}} = l$$

с использованием в качестве  $\bar{v}$  температурной зависимости скорости продольного ультразвука. Как видно, средняя длина свободного пробега фононов  $l$  действительно близка к размерам элементарной ячейки (для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$   $a = 9.37 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.49 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.51 \text{ \AA}$ ) и постоянна при изменении температуры.

Таким образом, для кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и его аналога  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при низких температурах теплопроводность определяется процессами рассеяния фононов на дефектах кристаллической структуры; в интервале

$T_D < T < 2T_D$  преобладающую роль в тепловом сопротивлении играют трехфононные процессы переброса, определяющие выполнимость закона Эйкена  $\lambda \sim T^{-1}$ . Для температур, больших удвоенной температуры Дебая, вследствие сильного фононного агармонизма средняя длина свободного пробега фононов уменьшается вплоть до размеров периода решетки, определяя этим практически неизменность  $\lambda$  при росте температур. Аномалия  $\lambda(T)$  в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  обусловлена соотношением аномалий удельной теплоемкости и средней скорости звука.

### Список литературы

- [1] Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. // УФН. 1992. Т. 162. № 2. С. 139–160.
- [2] Высочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М. и др. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 6. С. 1355–1365.
- [3] Высочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54, № 4. С. 677–681.
- [4] Свириденко В.В., Медведев В.А., Рыбкин Н.П., Горбунова В.Г. // Измерительная техника. 1987. В. 5. С. 34.
- [5] Dittmar G., Shafer H. // Z. Naturforsch. 1974. V. 29b. N 5–6. P. 312–317.
- [6] Ризак В.М., Майор М.М., Гурзан М.И. и др. // УФЖ. 1988. Т. 33. № 11. С. 200–210.
- [7] Драбл Дж., Голдсמיד Г. Теплопроводность полупроводников. М.: ИЛ, 1963. 266 с.
- [8] Высочанский Ю.М., Майор М.М., Медведев В.А. и др. // Кристаллография. 1991. Т. 35. № 4. С. 918–922.
- [9] Ворошилов Ю.В., Высочанский Ю.М., Грабар А.А. и др. // УФЖ. 1990. Т. 35. № 1. С. 71–75.
- [10] Валявичюс В.В. // Автореф. канд. дис. Вильнюс, 1991. 16 с.
- [11] Иоффе А.Е. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 1. С. 160–161.

Ужгородский государственный университет

Поступило в Редакцию  
15 февраля 1993 г.