

©1993

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

*Б.А.Струков, А.А.Белов, Ю.Ф.Марков*

Представлены результаты экспериментальных исследований температурной зависимости коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в широком температурном интервале, включая в себя точку сегнетоэластического фазового перехода. Проведено численное моделирование процесса теплопереноса с учетом предположения о возможном участии фононов мягкой моды в рассеянии теплонесущих фононов других мод и в прямом переносе тепла.

Вопрос о характере влияния низколежащей мягкой оптической моды на процессы переноса тепла до настоящего времени остается неясным, поскольку экспериментальные результаты, полученные при исследовании кристаллов со сложными колебательными спектрами, качественно расходятся друг с другом (см., например, [1,2]) и не позволяют точно судить о вкладе мягких фононов в процесс создания теплосопrotivления. В то же время сложность процессов взаимодействия фононов не позволяет количественно оценить время релаксации носителей тепла и рассчитать величину коэффициента теплопроводности в области структурного фазового перехода аналогично [3].

Определить роль низколежащей мягкой моды можно, исследовав температурную зависимость коэффициента теплопроводности модельного кристалла, имеющего достаточно простой колебательный спектр с малым количеством колебательных ветвей. Такими свойствами обладает сегнетоэластический кристалл  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  [4], имеющий структурный фазовый переход при температуре  $T_c = 186$  К с удвоением ячейки из тетрагональной высокотемпературной парафазы симметрии  $I4/m\bar{m}$  в низкотемпературную орторомбическую сегнетоэластическую фазу  $Cmcm$  [5]. Кристалл  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  имеет в своем колебательном спектре 9 оптических и 3 акустических ветви, переход индуцируется фононной неустойчивостью поперечной акустической ветви в X-точке зоны Бриллюэна с возникновением ниже  $T_c$  спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов. При этом ниже  $T_c$  в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна возникает мягкая мода, частота которой достигает весьма низких значений [5]. Особенностью решетки кристалла является его структура, состоящая из параллельных цепей линейных молекул  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , вытянутых в направлении [001] и относительно слабо связанных друг с другом [5]. Малая дисперсия других оптических ветвей спектра позволяет предположить их незначительное участие в переносе тепла.

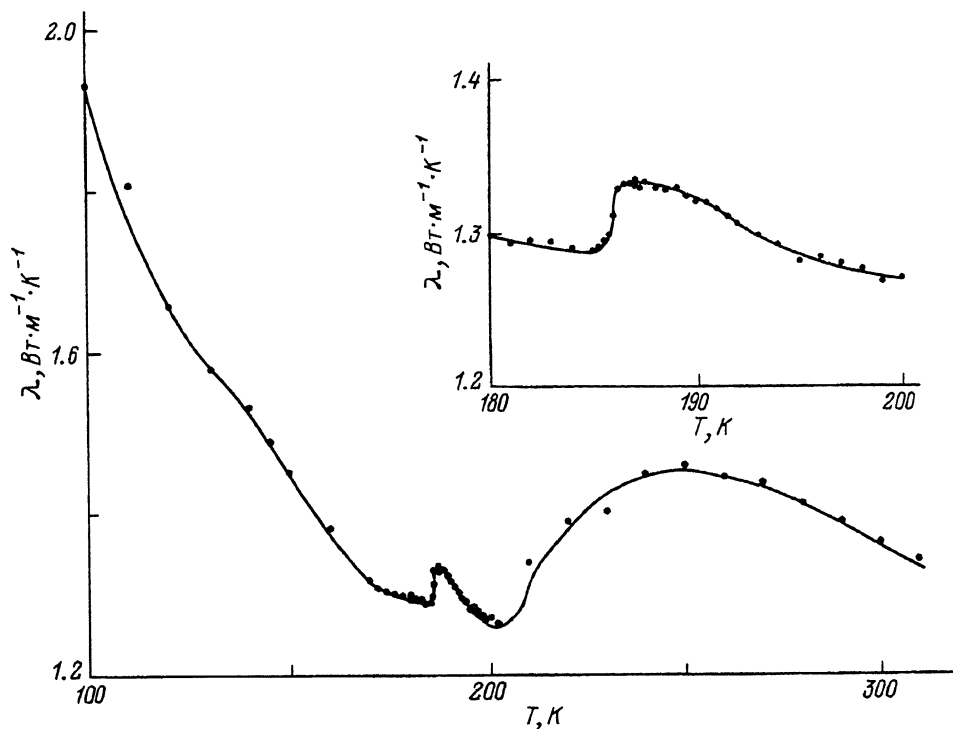


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  вдоль направления [110].

На вставке — то же в узкой окрестности точки структурного фазового перехода.

Вследствие этого кристаллы  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  обладают весьма сильной анизотропией физических свойств, в том числе малой скоростью упругих поперечных волн и малым поглощением звука в направлении [110]. Ранее отмечалось существование в этом кристалле большой анизотропии величины коэффициента теплопроводности [6]. Исследования температурной зависимости коэффициента теплопроводности проводились вдоль направления [110] и перпендикулярного ему [001] методом стационарного продольного теплового потока на автоматизированной установке СМИТ-1. Образцы для исследований вырезались из высококачественных монокристаллов в виде прямоугольных параллелепипедов размерами  $10 \times 10 \times 5$  мм, тепловой поток пропусклся перпендикулярно большой грани образца. Максимальный перепад температуры на образце в ходе измерений не превосходил 0.3 К, относительная ошибка определения величины коэффициента теплопроводности менее 1.5%. Полученные в ходе эксперимента температурные зависимости коэффициента теплопроводности  $\lambda(T)$  приведены на рис. 1, 2.

При сравнении хода зависимостей  $\lambda(T)$  вдоль направлений [110] и [001] обращает на себя внимание большая анизотропия величины коэффициента теплопроводности вдоль оси 4 и перпендикулярно ей: при  $T = 100$  К величина  $\lambda$  для направления [110] составляет  $1.93 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , а для оси [001] —  $4.83 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Кроме того, существенно различаются

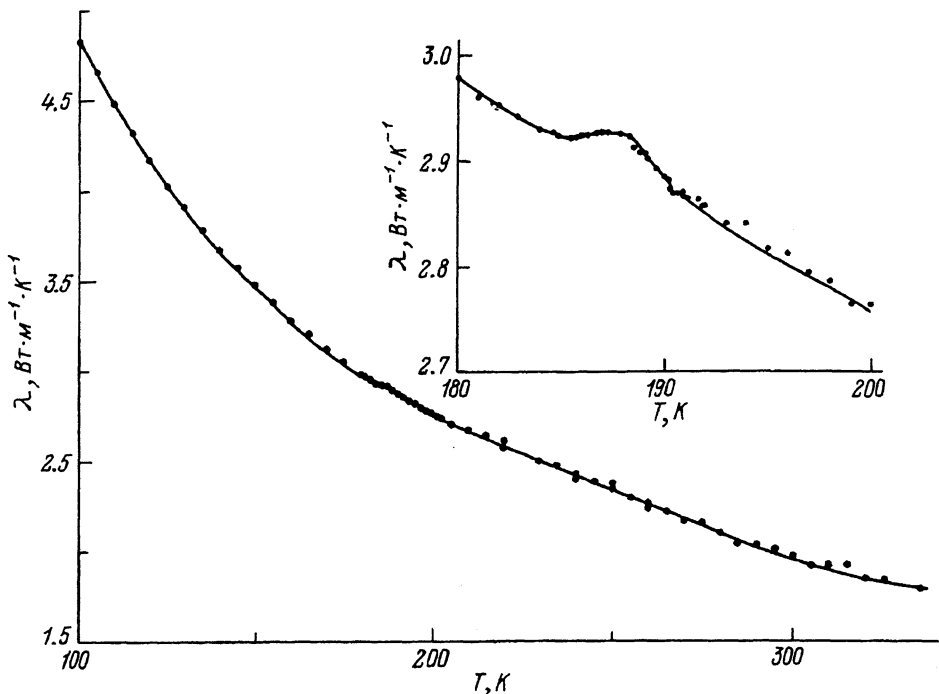


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  вдоль направления [001].

На вставке — то же в узкой окрестности точки структурного фазового перехода.

характеры аномального изменения зависимости  $\lambda(T)$  в области фазового перехода.

Видно, что температурная зависимость коэффициента теплопроводности, измеренная вдоль направления [110], в области структурного фазового перехода имеет широкий ярко выраженный минимум с наложенным на него максимумом зависимости  $\lambda(T)$ . В области температур около 140 К наблюдается слабо выраженный перегиб зависимости  $\lambda(T)$ , а в области температур около 250 К — широкий максимум, которые ограничивают область аномального изменения  $\lambda$ .

В направлении [001], перпендикулярном предыдущему, такого широкого минимума зависимости  $\lambda(T)$  обнаружено не было (рис. 2). Практически во всем исследованном интервале температур коэффициент теплопроводности уменьшается, что характерно для диэлектрических кристаллов, не испытывающих структурного фазового перехода, за исключением области вблизи  $T_c = 186$  К, где наблюдается небольшой максимум коэффициента теплопроводности (см. вставку к рис. 2).

Наблюдаемая большая анизотропия величины коэффициента теплопроводности может быть связана со значительной анизотропией скорости поперечных акустических волн. Согласно имеющимся в литературе данным [4], анизотропия скорости поперечного звука является следствием цепочечной структуры кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

В то же время очевидно, что анизотропия аномалии  $\lambda$  в области фазового перехода определяется анизотропией вклада низкоэнергетических фононов в процессы переноса тепла.

Можно попытаться связать полученные для области температур  $T \sim T_c$  результаты с колебательным спектром кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , рассматривая протекающий вдоль направления  $[110]$  тепловой поток как сумму тепловых потоков, переносимых отдельными модами. В этом случае величина коэффициента теплопроводности может быть определена как сумма вкладов отдельных фононов в протекающий по кристаллу тепловой поток [7]

$$\lambda = \int_{\omega, \mathbf{k}} h\omega(\mathbf{k}) \frac{\partial N(\omega, \mathbf{k})}{\partial \omega} \left( \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} \right)^2 \tau^2(\omega, \mathbf{k}) \frac{\partial N(\omega, \mathbf{k})}{\partial T} d\mathbf{k}, \quad (1)$$

где интегрирование ведется по всему колебательному спектру кристалла;  $N(\omega, \mathbf{k})$  — функция распределения фононов, зависящая от их частот  $\omega$  и волновых векторов  $\mathbf{k}$ ;  $\tau(\omega, \mathbf{k})$  — время релаксации фонона  $(\omega, \mathbf{k})$ , зависящее от конкретных механизмов рассеяния фононов, протекающих в данном кристалле;  $h\omega$  — энергия фонона  $(\omega, \mathbf{k})$ ;  $\partial\omega/\partial\mathbf{k} = v(\omega, \mathbf{k})$  — групповая скорость фонона  $(\omega, \mathbf{k})$ .

В самом общем случае время релаксации  $\tau(\omega, \mathbf{k})$  должно определяться для каждого фонона, участвующего в процессе переноса тепла, с учетом всех возможных механизмов рассеяния фононов. Интегрирование должно проводиться по всей зоне Бриллюэна с учетом температурного изменения дисперсионной зависимости  $\omega(\mathbf{k})$  для всего колебательного спектра кристалла. В настоящее время в литературе отсутствуют данные, позволяющие точно решить эти задачи. Поэтому для качественного рассмотрения можно учесть в колебательном спектре модели только две моды — акустическую и низколежащую мягкую оптическую — и предположить, что  $\tau(\omega, \mathbf{k})$  имеет одинаковый вид для всех фононов

$$\tau^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \sum_i \tau_i^{-1}(\omega, \mathbf{k}) \quad (2)$$

где  $\tau_i(\omega, \mathbf{k})$  — однофононное время релаксации, соответствующее  $i$ -му механизму рассеяния фононов [6].

Влияние структурного фазового перехода можно учесть, вводя в (2) компоненты, отвечающие рассеянию акустических фононов на фононах мягкой моды. Величина этой компоненты может быть оценена исходя из феноменологической теории аномального поглощения звука вблизи точки структурного фазового перехода [7,8]

$$\tau_s^{-1}(\omega) \approx \frac{\omega B k_b T}{\omega_0} \frac{\sqrt{3}\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2}, \quad (3)$$

где  $\tau_0 \sim 1/\Gamma(T)$ ,  $\Gamma(T)$  — величина затухания мягкой моды,  $B \sim \text{const}$ ,  $\omega_0$  — частота мягкой оптической моды.

Определение величины коэффициента теплопроводности проводилось в предположении линейного закона дисперсии для акустической моды, бальмановского распределения фононов всех мод по энергии и дебаевской заселенности. Для мягкой моды предполагался квадратичный закон

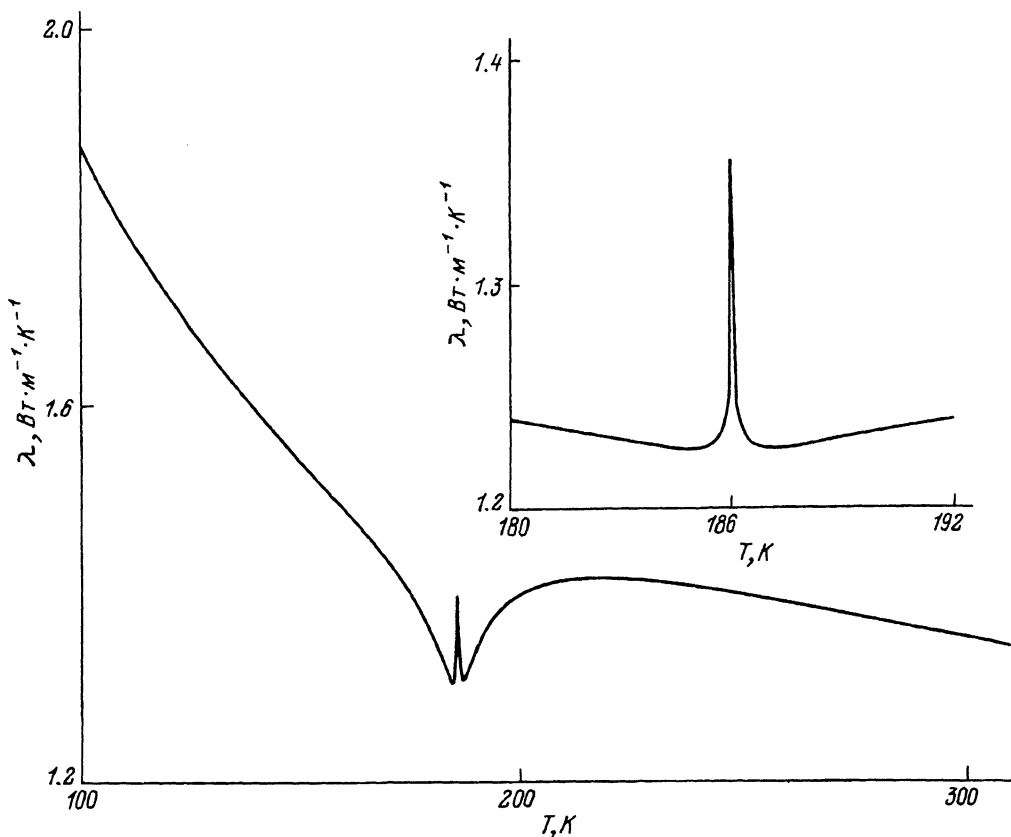


Рис. 3. Расчетная температурная зависимость коэффициента теплопроводности модели кристалла со структурным фазовым переходом.

На вставке — то же в узкой окрестности точки фазового перехода.

дисперсии во всем исследованном интервале температур и не учитывалось взаимодействие между жесткими высоколежащими оптическими и акустическими фононами. В силу этого полученные оценки могут иметь только качественный характер.

Расчеты проводились с подбором параметров низколежащей квази-акустической мягкой моды и параметров межфононного взаимодействия, обеспечивающих наилучшее согласие экспериментальных результатов и расчетной кривой.

Результаты моделирования температурной зависимости коэффициента теплопроводности (рис. 3) находятся в качественном согласии с результатами эксперимента (рис. 1). Сравнение экспериментальной и расчетной температурных зависимостей  $\lambda(T)$  позволяет связать широкий минимум  $\lambda(T)$  в точке структурного фазового перехода с аномальным рассеянием акустических фононов, дающих основной вклад в переносимый по кристаллу тепловой поток, на низколежащей мягкой оптической моде. Это рассеяние становится заметным в области температур около 140 K, следствием чего может быть слабо выраженный перегиб зависимости  $\lambda(T)$ , отмечаемый в этой области температур. Интенсивность ано-

мального рассеяния акустических фононов увеличивается по мере приближения к точке фазового перехода, приводя к уменьшению времени релаксации фононов — носителей тепла.

Непосредственный вклад фононов мягкой моды в переносимый по кристаллу тепловой поток вне узкой окрестности точки Кюри мал и не компенсирует уменьшение вклада акустических фононов. Лишь в непосредственной окрестности  $T_c$  вследствие понижения критической частоты мягкой моды вклад фононов мягкой моды резко возрастает, что подтверждается существованием максимума  $\lambda(T)$  в области  $T \sim T_c$  (см. вставку к рис. 1). Однако в парафазе с возрастанием  $\omega_0$  вклад фононов мягкой моды в перенос тепла снова уменьшается, а аномальное рассеяние носителей тепла на мягкой моде сохраняется, постепенно уменьшаясь с ростом температуры. Судя по данным эксперимента, влияние мягкой моды на рассеяние фононов продолжает сказываться до температуры около 250 К, после чего начинают преобладать обычные для диэлектриков механизмы рассеяния носителей тепла. В этой области температур прекращается возрастание  $\lambda(T)$  и начинается его уменьшение.

В направлении [001] влияние мягкой моды на процессы переноса тепла мало. В кристалле  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  фононы мягкой моды не имеют компонент волновых векторов, направленных вдоль оси [001], и могут участвовать в процессах переноса тепла только опосредовано, через процессы рассеяния теплоносущих фононов других мод.

Таким образом, аномальное изменение температурной зависимости коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  может быть качественно объяснено существованием в этом кристалле в области структурного фазового перехода низколежащей мягкой оптической моды. В достаточно широкой окрестности точки фазового перехода определяющим является вклад низколежащей мягкой моды в рассеяние фононов других мод — носителей тепла, а в непосредственной близости от точки Кюри становится возможным непосредственное участие фононов мягкой моды в рассматриваемом процессе в качестве носителей тепла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований, проект № 93-02-14712.

#### Список литературы

- [1] Hegenbarth E. // *Ferroelectrics*. 1980. V. 20. N 1-2. P. 107-115.
- [2] Steigmeier E.F. // *Phys. Rev.* 1968. V. 168. N 2. P. 523-530.
- [3] Klemens P.G. // *Solid State Phys.* 1968. V. 7. N 1. P. 45-70.
- [4] Задохин Б.С., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф. // *ФТТ*. 1980. Т. 22. № 9. С. 2659-2668.
- [5] Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Барта Ч. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1979. Т. 43. № 8. С. 1641-1649.
- [6] Roufosse M., Klemens P.G. // *Phys. Rev. B*. 1973. V. 7. N 12. P. 5379-5386.
- [7] Altukhov V.I. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1977. V. 66. N 11. P. 403-412.
- [8] Леванюк А.П., Минаева К.А., Струков Б.А. // *ФТТ*. 1968. Т. 10. № 8. С. 2443-2448.

Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова  
Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
21 мая 1993 г.