

©1994

ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ И $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

*А.А.Василькевич, Ю.М.Высочанский, П.Г.Иваницкий, В.М.Ризак,
И.М.Ризак, В.Ю.Сливка, В.И.Слисенко*

Приведены результаты исследований динамики решетки кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ методом неупругого рассеяния медленных нейтронов. Изучено температурное поведение удельной теплоемкости этих кристаллов в интервале температур 5–800 К. Установлено хорошее согласие между результатами прямых измерений и расчетными значениями на основании экспериментальных данных о плотности фононных состояний для температурных зависимостей теплоемкости, температур Дебая, скоростей ультразвука, параметров Гринайзена, констант Линдемманна.

За последние годы значительно возрос интерес исследователей к динамическим свойствам твердых тел и динамическим аспектам ангармоничности и фазовых переходов. Для выяснения взаимосвязи особенностей динамики параметра порядка с характером фазового перехода важно определение всего спектра колебательных частот. Сведения о плотности фононных состояний позволяют рассчитывать температурное изменение термодинамических функций и судить о роли ангармоничных процессов в конкретных системах с критическими точками на диаграмме состояний. В этой связи особый интерес вызывают исследования кристаллов типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Сегнетоэлектрики $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ претерпевают фазовый переход при $T_0 = 337$ К. В ряду твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с увеличением концентрации селена при $x = 0.28$ реализуется точка Лифшица, разделяющая фазовый переход непосредственно из параэлектрической в сегнетофазу от фазового перехода из параэлектрической в несоразмерную фазу. Несоразмерная фаза в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ограничена фазовым переходом второго рода из параэлектрической в несоразмерную при $T_1 = 221$ К и фазовым переходом первого рода из несоразмерной в сегнетофазу при $T_c = 193$ К. Анализ термодинамических свойств сегнетоэлектриков типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ проведен в [1,2].

Фундаментальные колебания кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при изовалентных замещениях S на Se и Sn на Pb методами спектроскопии комбинационного рассеяния света изучены в [3–5]. Результаты ультразвуковых исследований приведены в [6]. Расчеты динамики решетки кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в модели жестких ионов проведены в [7]. В настоящей работе приведены результаты исследования температурного

поведения теплоемкости в широком интервале температур и неупругого рассеяния медленных нейтронов с целью установления взаимосвязи частотного спектра фононов с термодинамическими функциями кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

1. Методики и результаты исследований

Исследования неупругого рассеяния медленных нейтронов проводились на многодетекторном спектрометре по времени пролета на реакторе ВВР-М ИЯИ АН Украины. Энергия падающих монохроматических нейтронов 13 meV. Образец помещали в тонкостенный алюминиевый контейнер размерами $15 \times 64 \times 100$ mm. В связи с тем что элементарные ячейки изучаемых кристаллов состоят из 20 атомов, непосредственно из эксперимента определялась функция $G_s(E)$ [8]. Функция $G_s(E)$ представляет собой произведение функции плотности состояний фононов $g(\varepsilon)$ и функции $K_s(g, E)$, зависящей от амплитуд когерентного рассеяния масс и векторов поляризации колебаний отдельных атомов, входящих в элементарную ячейку. В настоящих экспериментах функция $G_s(E)$ рассчитывалась из усредненных сечений рассеяния в области углов 70 – 120° по методу, подробно описанному в [9].

Измерение теплоемкости в интервале температур 6 – 370 K проводилось на установке, в которой реализован абсолютный адиабатический способ измерения с периодическим вводом тепла [10]. Регулировка и измерение проводились в автоматическом режиме на установке «Аксамит». Образец представлял собой насыпанные в пробирку монокристаллы весом до 2 g. Для улучшения теплопередачи между кристаллами образца в ампуле использовался газообразный гелий, напускаемый при определенном давлении, которое контролировалось водяным манометром. Температура образца измерялась медным термометром в интервале температур 5 – 20 K, а в области температур 20 – 370 K — ТСНН-4. Погрешность измерения температуры не превышала 0.01 K. Предельная погрешность измерения теплоемкости твердых тел в рабочем диапазоне температур 1%.

Исследования температурного поведения теплоемкости в интервале температур 300 – 800 K проводились с помощью дифференциально-сканирующего калориметра «SETARAM» в динамическом режиме со скоростью изменения температуры 5 K/min. В качестве образца также использовались монокристаллы (0.2 g). Погрешность исследования теплоемкости 6%.

Результаты исследования динамики решетки кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом неупругого рассеяния медленных нейтронов приведены на рис. 1. В интервале низких частот ($\varepsilon < 5$ meV) функция $G_s(E)$ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ имеет квадратичную зависимость от энергии. В области 6 – 7 meV наблюдается излом в $G_s(E)$. Здесь следует отметить, что в этом интервале частот основной вклад в плотность фононных состояний дают трансляции катионов Sn^{+2} [6]. Более высокочастотные (до 20 meV) моды определяются вибрациями анионов $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$. Отсутствие выделенных максимумов в этой области энергий, по-видимому, можно объяснить значительно меньшим эффективным сечением рассеяния серы (1.2 barn) по сравнению с оловом (4.9 barn). Наличие пиков в $G_s(E)$ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $E > 20$ meV обусловлено внутренними деформационными S–P–S колебаниями, а также «изгибными» модами (наклоны PS_3 -групп) в анионах

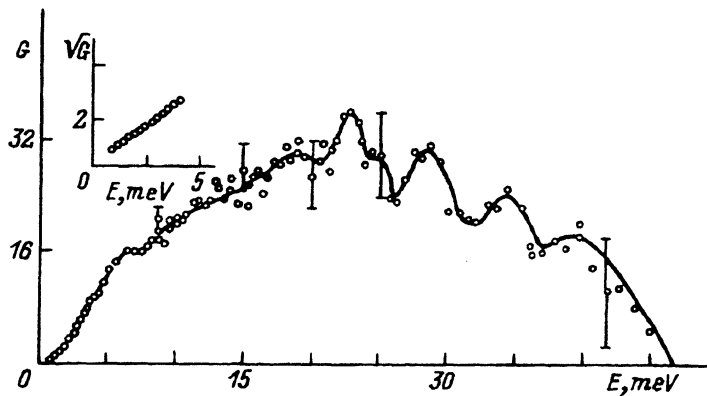


Рис. 1. Плотность фононных состояний кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

На вставке — зависимость $f = \sqrt{G(E)}$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

$[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$. Значения частот, при которых наблюдаются пики, неплохо согласуются с результатами по комбинационному рассеянию света [3-5]. Внутренние валентные P-S-моды, находящиеся выше 70 meV, в настоящем эксперименте не наблюдались ввиду слабой заселенности этих мод при комнатной температуре.

На рис. 2 изображен частотный спектр $G_s(E)$ сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Функции $G_s(E)$ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ заметно отличаются друг от друга. Так, в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ отсутствует излом при 6 meV и наблюдаются интенсивные пики в интервале энергий 7-20 meV. При энергиях ниже 4 meV спектры практически идентичны (квадратичная зависимость $G_s(E) = bE^2$), а в высокочастотной области наблюдается перераспределение между разными пиками. Такое перераспределение согласуется с трансформацией спектров комбинационного рассеяния света при переходе от $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ к $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

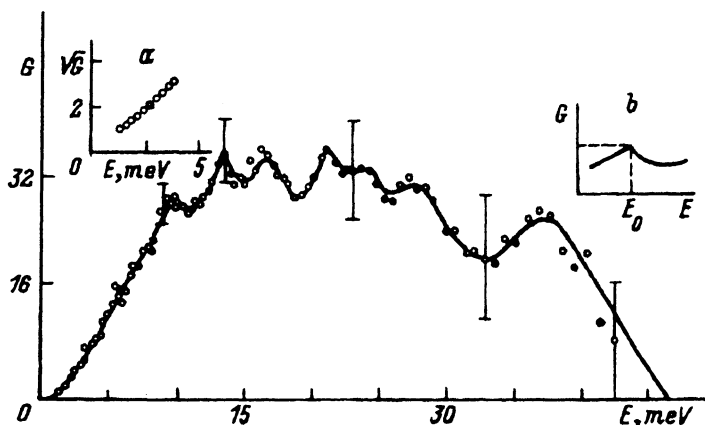


Рис. 2. Плотность фононных состояний кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

На вставках: а — зависимость $f = \sqrt{G(E)}$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$; б — схематическое изображение аномалии в плотности фононных состояний, обусловленной седловой точкой в дисперсии фононов.

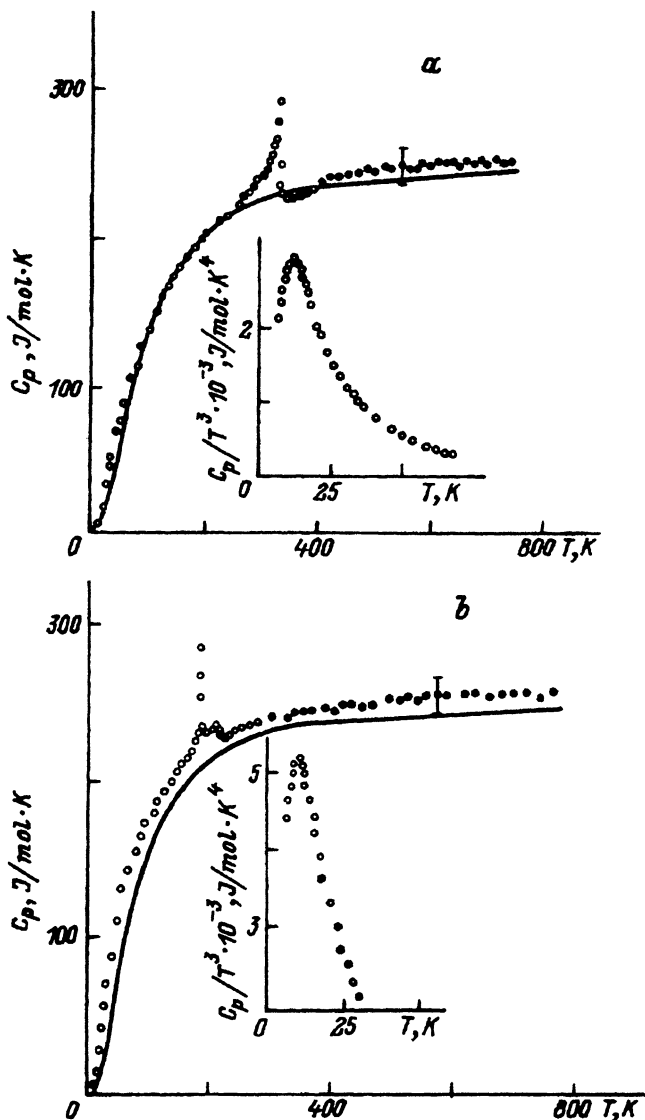


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (a) и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (b).

Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет из плотности фоновых состояний. На вставках — зависимости C_p/T^3 от T кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (a) и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (b).

Температурные зависимости удельной теплоемкости сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в интервале температур 6–800 К приведены на рис. 3, a, b. На зависимости $C_p(T)$ кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 3, a) при $T_0 = 337\text{ K}$ наблюдается скачок теплоемкости, соответствующий фазовому переходу из параэлектрической в сегнетофазу. На температурной зависимости удельной теплоемкости кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (рис. 3, b) видны две аномалии: скачок при $T_1 = 221\text{ K}$ и пик при $T_c = 193\text{ K}$. Эти аномалии соответствуют фазовым переходам второго рода из пара-

в несоразмерную фазу и из несоразмерной в сегнетофазу. На этих же рисунках приведены расчетные зависимости $C_p(T)$ для изучаемых кристаллов. Отметим хорошее совпадение для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и некоторое отличие для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ расчетных и экспериментальных зависимостей $C_p(T)$ вдали от фазовых переходов.

2. Обсуждение результатов

Макроскопические тепловые свойства и элементарные колебательные состояния кристалла связаны законами статистической механики. Например, в гармоническом приближении теплоемкость дается выражением [11]

$$C_v = 3rNk \int d\omega [(h\omega/2kT)^2 / \sin h^2(h\omega/2kT)] g(\omega). \quad (1)$$

Таким образом, используя экспериментально определенную плотность фононных состояний, можно рассчитать температурную зависимость теплоемкости. На рис. 3 приведены результаты таких расчетов для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (a) и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (b). Вдали от фазового перехода наблюдается хорошее совпадение расчета и экспериментальных данных. В связи с тем что мы определяем гармоническую часть теплоемкости, можно было ожидать, что результаты расчета могут быть использованы для определения фонового значения (background) вблизи фазового перехода. Однако, как видно из рис. 3, a, b, расчетные данные нельзя непосредственно использовать как background в окрестности критических точек. Это согласуется с выводом работы [12] о том, что для определения background экспериментальная плотность фононных состояний используется как подгоночная функция.

В области низких температур теплоемкость кристалла определяется низкочастотной частью $G_s(E)$. Низкоэнергетичную часть функции $G_s(E)$ в трехмерном случае можно представить в виде

$$G_s(E) = bE^2 + O(E^4). \quad (2)$$

С другой стороны, при низких температурах [13]

$$C_v(T) = \frac{12\pi^4 rNk}{5} (T/\Theta_D)^3, \quad (3)$$

где

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3}{b} \right)^{1/3}$$

— температура Дебая.

Обрабатывая методом наименьших квадратов зависимость $G_s(E) = bE^2$ в области низких частот (вставки на рис. 1, 2), можем оценить температуру Дебая ($\Theta_D = 200$ К для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$). Отметим, что, используя результаты анализа зависимости $G_s(E) = bE^2$, можно определить среднюю скорость ультразвука (км/с): $c = 3.5$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $c = 3.6$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Экспериментально наблюдаемые средние скорости ультразвука при комнатной температуре равны $c_l = 3.1$

и 2.7 км/с соответственно для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [6]. Температуру Дебая $\Theta_D = \hbar\omega_D/k$ можно определить из ультразвуковых исследований. Используя экспериментальные значения c_l для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при комнатной температуре и усредняя их по направлениям, получаем $\Theta_D = 75$ К ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) и $\Theta_D = 45$ К ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$). Эти значения хорошо согласуются с результатами расчета динамики решетки в модели жестких ионов [7]. Действительно, если экстаполировать зависимости $\nu(q)$ на край зоны Бриллюэна, то мы получаем $\nu_{\text{lim}} = 45 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\nu_{\text{lim}} = 40 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Это соответствует температурам Дебая $\Theta_D = 65$ и 58 К.

Определенную информацию о форме распределения плотности фононных состояний в низкочастотной области дают калориметрические данные. Результаты таких измерений для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ приведены на рис. 3, *a, b*. Температура Дебая, определенная по наилучшему совпадению табулированного значения функции Дебая с экспериментальной теплоемкостью в низкотемпературном пределе, составляла 100 К. Температурная зависимость теплоемкости кристаллов приведена в координатах $C_p/T^3 = f(T)$, наличие максимума свидетельствует о недебаевском поведении теплоемкости при низких температурах. Отклонение зависимости $C_p(T)$ от дебаевской обусловлено дополнительным вкладом низколежащих оптических мод, который обычно описывается добавлением эйнштейновского члена к температурной функции теплоемкости Дебая. При этом для $T \ll \Theta_D$ зависимость $C_p T^{-3}$ имеет максимум при $T_{\text{max}} = \nu_E/3$ (ν_E — частота Эйнштейна в см^{-1} [14]). Таким образом, максимум на зависимости C_p/T^3 в исследуемых кристаллах обусловлен ростом плотности фононных состояний при частотах порядка 35 см^{-1} . Отметим, что на $G_s(\omega)$ в этом интервале частот наблюдается заметное отклонение от квадратичной зависимости (вставка на рис. 1, 2).

При увеличении температуры возрастает роль высокочастотных колебаний, т.е. оптических. В отличие от акустических на оптических ветвях могут наблюдаться различные виды критических точек [13]. В окрестности таких точек частоту колебания можно представить как

$$\omega^2(q) = \omega_0^2 + \delta_x q_x^2 + \delta_y q_y^2 + \delta_z q_z^2 + \dots \quad (4)$$

Отсюда видно, что при $\delta_i < 0$ реализуется максимум, а при $\delta_i > 0$ минимум, в случае разных знаков δ_i наблюдается седловая точка. Как выше отмечалось, на концентрационной фазовой диаграмме твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ реализуется точка Лифшица. В связи с этим наиболее интересным для нас представляется особенность типа седловой точки. Действительно, в одномерной точке Лифшица изменяется знак δ_i в одном направлении и в парафазе кристаллов, претерпевающих фазовый переход в несоразмерную фазу, на мягкой оптической ветви имеется седловая точка. На вставке к рис. 2 приведена сингулярная часть функции распределения квадратов собственных частот $g(\omega^2)$ для седловой точки [11]. Выделить аналогичную аномалию в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в области энергий мягкого фонона не удалось. Это связано, по-видимому, с тем фактом, что в этом интервале частот находится вклад и от других колебаний и амплитуда этой аномалии находится в пределах точности эксперимента.

Отметим, что в рамках гармонического приближения нельзя описывать эффект температурного расширения кристаллов. Чтобы учесть температурное расширение, необходимо решеточный потенциал разложить относительно неизвестных положений равновесия, рассматривая эти положения как параметры, которые в дальнейшем должны быть определены из условия минимума свободной энергии. Мерой отклонения от гармоничности системы являются обобщенные параметры Грюнайзена γ [13]. С использованием известных значений макроскопических термодинамических величин определены параметры Грюнайзена: $\gamma = 2$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\gamma = 1.7$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

В рассмотренной модели твердое тело может расширяться, но колебания около нового положения равновесия остаются гармоническими. Однако с дальнейшим увеличением температуры амплитуды колебаний становятся большими и для их описания нужно включать ангармонические члены. Наконец, можно достигнуть таких температур, при которых амплитуды колебаний становятся слишком велики, так что межмолекулярные силы не в состоянии больше удерживать атомы вместе и решетка разрушается. Согласно [11], разрушение решетки происходит тогда, когда среднеквадратичная амплитуда колебаний $\langle u^2 \rangle$ возрастает до некоторой критической величины, составляющей часть расстояния между атомами

$$\langle u^2 \rangle_{\text{melt}} / V_a^{2/3} = C_{\text{Lind}}, \quad (5)$$

где C_{Lind} — постоянная Линдемманна.

В области высоких температур значение $\langle u^2 \rangle$ определяется вторым обратным моментом частотного спектра [10]. Подставляя абсолютные значения величин, входящих в равенство (5), получаем $C_{\text{Lind}} = 0.1$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $C_{\text{Lind}} = 0.05$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Это означает, что разрушение решетки происходит в том случае, если отношение между корнем из среднего квадрата амплитуды колебаний и расстоянием между ближайшими соседними атомами составляет более 20% (30% в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и 22% в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$). Заметим, что в общем случае плавление кристалла происходит, если амплитуда колебаний атомов превышает 15% линейных размеров элементарной ячейки.

Таким образом, для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ установлено хорошее согласие между результатами прямых измерений и расчетами на основании экспериментальных данных о плотности фоновых состояний для температурных зависимостей теплоемкости, температур Дебая, скоростей ультразвука, параметров Грюнайзена, констант Линдемманна.

Список литературы

- [1] Высокочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М. и др. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 6. С. 1355–1365.
- [2] Высокочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 4. С. 677–681.
- [3] Высокочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Ворошилов Ю.В. и др. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 1. С. 211–215.
- [4] Высокочанский Ю.М., Гурзан М.И., Ризак В.М. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 530–534.
- [5] Высокочанский Ю.М., Ризак В.М., Сливка В.Ю., Фурцев В.Г. // Тез. докл. XX Всес. съезда по спектроскопии. Киев, 1988. С. 156.

- [6] Валявичюс В.В. // Автореф. канд. дис. Вильнюс, 1991. 16 с.
- [7] Ризак В.М., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Сливка В.Ю. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 154-159.
- [8] Пасечник М.В., Иваницкий П.Г., Нестеренко Е.Г. и др. // Металлофизика. 1983. Т. 5. № 5. С. 50-54.
- [9] Горбачев Б.И., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Т., Пасечник М.В. // УФЖ. 1973. Т. 18. № 4. С. 558-564.
- [10] Малышев В.М., Мильнер Г.А. // ПТЭ. 1986. № 6. С. 195.
- [11] Бетгер Х. Принципы динамической теории решетки. М.: Мир, 1986. 381 с.
- [12] Ekhard S. // Physical Properties and Thermodynamic Behaviour of Minerals. London, 1988. P. 75-118.
- [13] Рейсленд Дж. Физика фононов. М.: Мир, 1975. 365 с.
- [14] Lawless W.N. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 134-143.

Ужгородский государственный университет

Поступило в Редакцию
25 февраля 1993 г.