

© 1992

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЛОИСТОГО КРИСТАЛЛА $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$

Э. Е. Андерс, И. Н. Кудрявцев, К. Э. Немченко

Представлены результаты исследований низкотемпературной теплоемкости слоистого кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в интервале температур 2.5—40 К. Проведен анализ различных теоретических подходов, используемых для описания решеточной теплоемкости слоистых кристаллов со сложной решеткой. Предложена модель, в которой наряду с акустическими учитываются также оптические фононы. Определены различные параметры фононной подсистемы $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

1. $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ (пространственная группа D_{2h}^3 при комнатной температуре) принадлежит классу слоистых кристаллов со сложной решеткой. Такие структуры состоят их слоев различных атомов, взаимодействие между которыми существенно изменяется от слоя к слою. Как правило, при этом межслоевое взаимодействие слабее внутрислоевого, а анизотропия межатомного взаимодействия может возникать и в плоскости слоя. Слои кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ содержат в плоскости совершенной спайности (001) цепочки ионов диспрозия, чередующиеся с цепочками ионов цезия, причем ионы обоих сортов окружены полиэдрами из кислорода. Октаэдры DyO_6 и имеющие с ними общие стороны тетраэдры MoO_4 формируют слои с сильной внутрислоевой связью, которые в свою очередь слабо связаны с атомами Cs вдоль трансляции, нормальной плоскости слоев [1].

Исследование низкотемпературной теплоемкости таких кристаллов позволяет получать важную информацию о структуре, характере анизотропии и особенностях фононного спектра.

2. В настоящей работе представлены результаты исследований температурной зависимости теплоемкости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в интервале температур 2.5—40 К, расположенном ниже структурного фазового перехода $D_{2h} \rightarrow C_{2h}$ с $T_c = 42$ К. Измерения теплоемкости выполнены методом абсолютной адиабатической калориметрии с использованием модифицированного варианта низкотемпературной калориметрической установки КУГ-1 [2]. Измерение температуры проводили германиевым термометром ТСГ-1. Погрешность измерений теплоемкости не превышала 1% во всем исследуемом интервале температур.

Монокристаллы $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ получали методом кристаллизации из раствора в расплаве. Образец состоял из большого количества отдельных слюдообразных пластинок, сколотых вдоль плоскости совершенной спайности.

Экспериментально измеренная теплоемкость состоит из вкладов решетки, магнитной и электронной подсистем, обусловленных наличием ионов диспрозия. В [3] проведен анализ составляющих теплоемкости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, согласно которому в интервале температур 2.5—40 К измеренная теплоемкость соответствует решеточной, за исключением предпереходной области магнитного фазового перехода с $T_M = 1.288$ К [4]. При учете вклада магнитной составляющей теплоемкости $C_M = \alpha T^{-2}$ параметр α выбирался равным 5.0 Дж·К/моль.

3. Известно, что специфической особенностью сильно анизотропных структур является наличие изгибных колебаний с квадратичным законом дисперсии в

длинноволновой части спектра. При этом в термодинамических свойствах проявляется кубическая и квадратичная зависимости соответственно при низких и промежуточных температурах [5]. Эти теоретически предсказанные особенности нашли экспериментальное подтверждение при исследовании тепловых свойств графита и нитрида бора. Слоистые кристаллы с большим числом атомов разного сорта в элементарной ячейке характеризуются степенью анизотропии, по крайней мере на порядок меньшей, чем графит, что может привести к уменьшению вклада изгибных колебаний в теплоемкость.

Термодинамические характеристики таких кристаллов могут быть рассчитаны с использованием плотности фононных состояний слоистых структур. Этой проблеме посвящен ряд работ [6-10], в которых плотность фононных состояний вычисляется на основе матрицы силовых постоянных, содержащей свободные параметры, определяющие степень анизотропии кристалла.

В настоящей работе проводится теоретический анализ решеточной теплоемкости слоистого кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ с использованием различных модельных подходов.

Наиболее простой моделью, служащей для описания теплоемкости решетки, является приближение Дебая. Однако количественное описание теплоемкости в рамках этой модели успешно достигается лишь для кристаллов с простой решеткой и изотропным взаимодействием между атомами.

Нами были проведены численные расчеты $C(T)$ для $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ по модели Дебая, которые сравниваются с экспериментальными данными на рис. 1 (штрихпунктирная кривая). Параметр $\Theta_D = 250$ К определялся путем подгонки эксперимента методом χ^2 . Использование данной модели позволяет описывать температурную зависимость теплоемкости только в области $T \leq 12$ К. При этом решеточная теплоемкость аппроксимируется выражением

$$C_p = 3nRf_D(T/\theta_D), \quad (1)$$

$$f_D(x) = 3x^3 \int_0^{1/x} [y^4 e^y / (e^y + 1)] dy$$

— функция Дебая, $\Theta_D = \hbar\omega_D/k$ — температура Дебая, n — число атомов на формульную единицу (в случае $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ $n = 12$).

Для улучшения согласия теоретических расчетов по модели Дебая с результатами эксперимента часто применяется искусственный прием, заключающийся в предположении о температурной зависимости Θ_D . На рис. 2 приведена температурная зависимость $\Theta_D(T)$, которая восстановлена по экспериментальным значениям решеточной теплоемкости исследуемого кристалла. Как видно из этого рисунка, зависимость $\Theta_D(T)$ осциллирует вблизи $\Theta_D = 250$ К.

4. Ограниченность модели Дебая с одной характеристической температурой Θ_D вызвана прежде всего использованием изотропной плотности фононных состояний. Очевидно, для группы кристаллов, к которым относится $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, необходимо использовать анизотропный фононный спектр, характеризующийся, в частности, несколькими дебаевскими температурами. При этом анизотропия решетки определяется величиной $\eta = c/a$, равной отношению параметра решетки c в слое к параметру a между слоями [1], а также различием жесткости решетки по отношению к колебаниям атомов в плоскости слоев и колебаниям слоев относительно друг друга [5].

В этом случае законы дисперсии для трех колебательных мод такого кристалла могут быть записаны в виде

$$\omega_{1,2}^2 = v^2 x^2 + u_1^2 k_x^2,$$

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ слоистого кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

Точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет с фоновой плотностью (4), штриховая кривая — расчет с фоновой плотностью (3), штрихпунктирная кривая — расчет по формуле (1) с $\Theta_D = 250$ К.

$$\omega_3^2 = u_2^2 x^2 + u_3^2 k_2^2. \quad (2)$$

Здесь $x = k_x + k_y$; v — скорость распространения звука в плоскости слоев; u_1 и u_2 — скорости звука, распространяющегося вдоль оси oz и поляризованного соответственно вдоль и поперек слоев (плоскость слоя xoy); u_3 — скорость поперечных колебаний, распространяющихся в плоскости слоя.

Рассмотрим случай, когда $u_1 = u_2 = u_3 = u$, и введем отношение $\xi = u/v$, которое характеризует энергетическую величину энергии связи между слоями по сравнению с энергией связи между атомами в одном слое. Введем также предельные частоты фононного спектра, которые определяют различные характеристические температуры: максимальную $\Theta_1 = \hbar\omega_{\max}/k_B$, где $\omega_{\max} = \pi v/a$ — предельная частота продольных фононов с импульсом $k \perp oz$; $\Theta_2 = \hbar\omega_2/k_B$; $\omega_2 = \xi\eta\omega_{\max}$ — предельная частота поперечных фононов с $k \parallel oz$; $\Theta_3 = \hbar\omega_3/k_B$; $\omega_3 = \xi\omega_{\max}$ — предельная частота поперечных фононов с $k \perp oz$.

Теперь можно получить в явном виде плотность фононных состояний

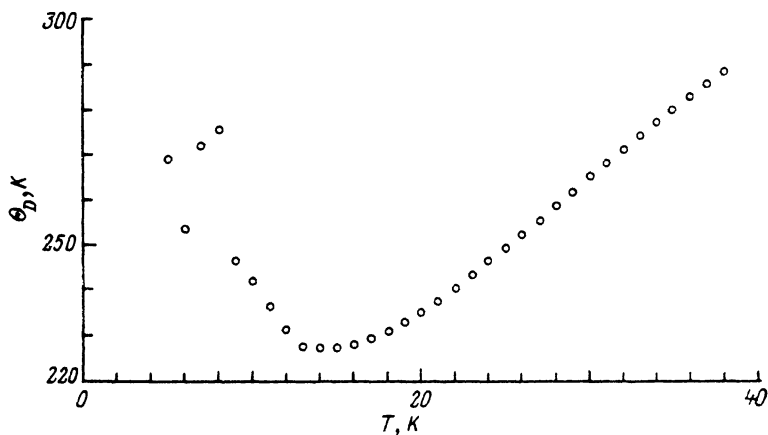
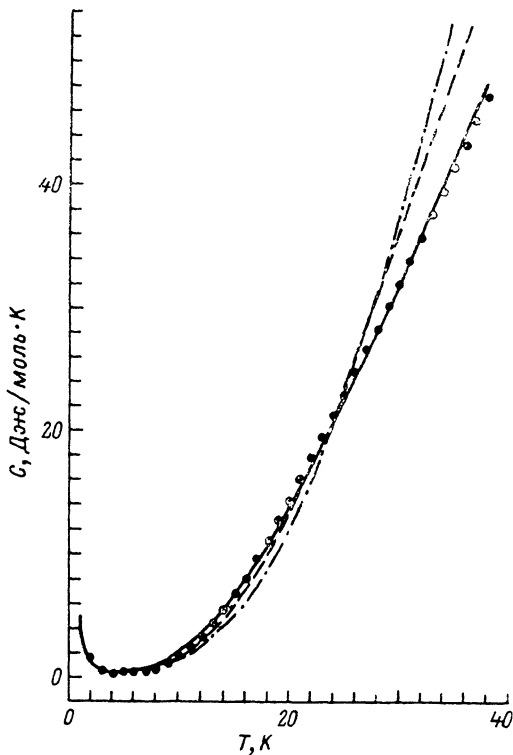


Рис. 2. Зависимость температуры Дебая Θ_D от температуры, восстановленная из экспериментальных значений теплоемкости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

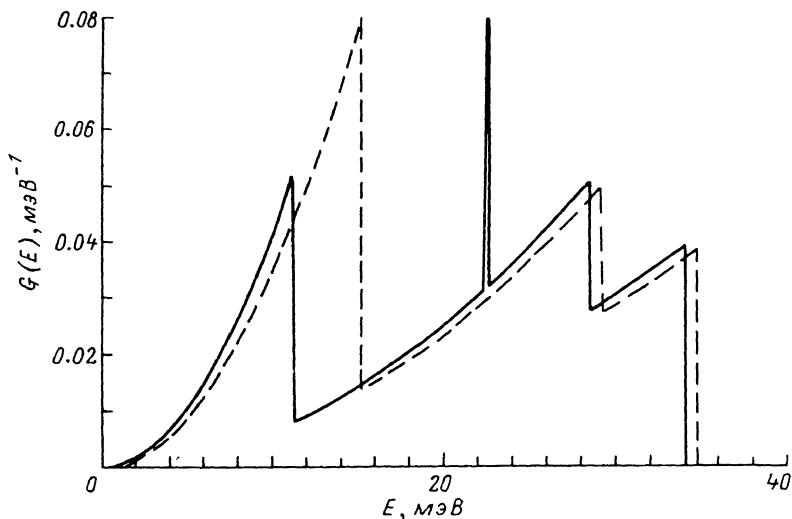


Рис. 3. Плотность фоновых состояний $G(E)$, рассчитанная по формуле (4) (сплошная кривая) и по формуле (3) (штриховая кривая).

$$G(\omega) = \frac{4}{9} g_1(\omega) + \frac{3}{9} g_2(\omega) + \frac{2}{9} g_3(\omega),$$

$$\int_0^{\infty} G(\omega) d\omega = 1,$$

(3)

где

$$g_i(\omega) = 3\omega^2 \pi^3 \chi(\omega_i - \omega) / (k_B \theta_i)^3,$$

$\chi(x)$ — функция Хевисайда.

Результаты расчета теплоемкости $C(T)$ $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ со спектральной фоновой плотностью (3) представлены на рис. 1 (штриховая кривая), а сама фоновая плотность (3) приведена на рис. 3 (штриховая кривая). Наилучшее соответствие рассчитанных и экспериментальных значений $C_p(T)$, было достигнуто при следующих величинах характеристических температур: $\Theta_1 = 400$, $\Theta_2 = 175$, $\Theta_3 = 340$ К.

Как видно из рис. 1, простейший учет анизотропных свойств кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные по теплоемкости до $T \approx 26$ К.

Недостаточное согласие расчета с экспериментом в области более высоких температур ($T > 26$ К) свидетельствует о необходимости учета дополнительных механизмов, вносящих вклад в теплоемкость.

Модель Дебая вводит в рассмотрение только акустические моды, хотя для таких сложных кристаллов, как $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, по-видимому, необходим учет и оптических фононов [8]. При этом слабая связь между слоями в анизотропном кристалле может явиться причиной существования низкоэнергетических оптических мод, дающих вклад в теплоемкость при относительно низких температурах. Такие низкоэнергетические фоновые моды соответствуют сдвиговым колебаниям слоев как целого относительно друг друга и могут быть поляризованы в любом направлении.

Введение оптических мод в спектральную плотность можно осуществить следующим образом [11]:

$$G(\omega) = \frac{4}{9} g_1(\omega) + \frac{3}{9} \left\{ \frac{1}{r} g_2(\omega) + \frac{r-1}{r} \delta(\omega - \omega_E) \right\} + \frac{2}{9} g_3(\omega), \quad (4)$$

где r — число, определяющее относительный вклад оптических мод. В этом случае теплоемкость определяется соотношением

$$C_p = nR \left\{ \frac{4}{3} f_D(T/\Theta_D) + \frac{1}{r} [f_D(T/\Theta_D) + (r-1)f_E(T/\Theta_E)] + \frac{2}{3} f_D(T/\Theta_3) \right\}. \quad (5)$$

Здесь $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ — температура Эйнштейна; $f_E(x) = x^2 e^x / (x^2 - 1)^2$ — функция Эйнштейна, описывающая вклад оптических фононов в теплоемкость.

Высокочастотные энергетические моды, соответствующие, например, внутренним колебаниям тетраэдров MoO_4^{2-} (область частот приблизительно 300—1000 см^{-1} в ИК-спектре [12]), не рассматривались ввиду того, что при низких температурах они не дают заметного вклада в теплоемкость.

На рис. 1. проведено сопоставление экспериментальных данных с результатами расчетов $C_p(T)$ (сплошная кривая) исследуемого кристалла, полученными с использованием выражений (4) и (5). Определенные при этом значения Θ_1 , Θ_2 и Θ_3 оказались равными $\Theta_1 = 400$, $\Theta_2 = 130$, $\Theta_3 = 330$ К, $\Theta_E = 260$ К, $r = 2$. Соответствующая этим значениям плотность фононных состояний кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ представлена на рис. 3 сплошной кривой. Значение $r = 2$, по видимому, соответствует структуре слоя $\text{Dy}-(\text{MoO}_4)_2$, если учесть, что при рассматриваемых температурах высокочастотные колебания тетраэдров MoO_4 не вносят заметного вклада в теплоемкость и эти тетраэдры можно рассматривать как единое целое. В данном случае рассматриваемые оптические моды могут быть связаны с внутрисловными относительными колебаниями атомов Dy и тетраэдров MoO_4 . Температура $\Theta_E = 260$ К соответствует оптическим колебаниям с частотой $\omega_E = 180 \text{ см}^{-1}$.

Очевидно, модель (4) вводит в рассмотрение эффективные оптические моды, усредненно описывающие реальные оптические спектры кристаллов. В связи с этим можно отметить, что полученная частота достаточно хорошо согласуется с результатами оптических измерений: $\omega_E = 180 \text{ см}^{-1}$ принадлежит к низкочастотной группе линий в спектре внешних колебаний $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ [12, 13].

Как видно из рис. 1, учет оптических мод позволяет удовлетворительно описывать экспериментальные данные о теплоемкости вплоть до температуры структурного фазового перехода $T_c = 42$ К.

Параметры анизотропии рассматриваемой модели $\eta = 0.84$ и $\xi = 0.33$ свидетельствуют о слабой анизотропии $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$. Таким образом, на основе предложенной модели, учитывающей вклад оптических мод в теплоемкость, рассчитана фононная теплоемкость слоистого кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, которая адекватно описывает соответствующие экспериментальные данные о $C_p(T)$.

Авторы выражают признательность В. И. Фомину за обсуждение оптических спектров исследуемого кристалла.

Список литературы

- [1] Винокуров В. А., Клевцов П. В. // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 1. С. 127—133.
- [2] Алапина А. В., Душечкин Ю. А., Сухаревский Б. Я. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1976. В. 9. С. 113—125.

- [3] Андерс Э. Е., Звягин А. И., Фегер А., Ньюки Я., Петрович П. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 1. С. 431—434.
- [4] Stefany P., Feger A., Orendacova A., Anders E. E., Zvyagin A. J. // J. Phys. France. 1989 V. 50. P. 1297—1299.
- [5] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. № 4. С. 476—486.
- [6] Сыркин Е. С., Феодосьев С. Б. // ФНТ. Т. 5. № 9. С. 1069—1074.
- [7] Феодосьев С. Б., Сыркин Е. С. // ФНТ. 1981. Т. 7. № 9. С. 1214—1222.
- [8] Сыркин Е. С., Феодосьев С. Б. // ФНТ. 1982. Т. 8. № 7. С. 760—764.
- [9] Сыркин Е. С., Феодосьев С. Б. // ФНТ. 1985. Т. 11. № 9. С. 1001—1002.
- [10] Сыркин Е. С., Феодосьев С. Б., Шамфарова О. Я. // ФНТ. 1991. Т. 17. № 6. С. 746—754.
- [11] Кудрявцев И. Н., Немченко К. Э., Деревьянко В. В., Финкель В. А., Земленов М. Г., Паршин П. П. // ФНТ. 1991. Т. 17. № 6. С. 739—745.
- [12] Нестеренко Н. М., Фомин В. И., Кутько В. И., Звягин А. И. // Препринт ФТИНТ АН УССР. Харьков, 1982. 28 с.
- [13] Гнездилов В. П., Еременко В. В., Нестеренко Н. М., Фомин В. И. // Опт. и спектр. 1990. Т. 68. № 3. С. 557—560.

Физико-технический институт
низких температур
АН Украины
Харьков

Поступило в Редакцию
13 января 1992 г.