

УДК 536.63+548.1.022/.027

ВКЛАД ОПТИЧЕСКИХ МОД В ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $ZrSe_3$ 

К. Р. Жданов, Ф. С. Рахменкулов, В. Е. Федоров, А. В. Мищенко

В вакуумном адиабатическом калориметре измерена теплоемкость  $ZrSe_3$ . Экспериментальные значения теплоемкости использовались для получения плотности фононных состояний. Фононный спектр строился в предположении, что в сильно анизотропных кристаллах фононные моды группируются около конечного числа частот. Показано, что оптические фононы дают заметный вклад в низкотемпературную теплоемкость. Для определения фононного спектра использовались низкотемпературные значения теплоемкости. Это позволило пренебречь вкладом от ангармонизма.

Температурная зависимость теплоемкости сильно анизотропных кристаллов (САК) заметно отличается от зависимости, описываемой моделью Дебая. Результаты различных теоретических и экспериментальных работ [1-9] не вполне согласуются между собой. Для описания теплоемкости САК требуются модельные представления плотности фононных состояний  $G(\omega)$ , отражающие основные закономерности динамики решетки. В связи с этим нами была поставлена задача исследования фононного спектра САК на примере  $ZrSe_3$ . Так как  $ZrSe_3$  является полупроводником [10-12], то вклад в теплоемкость от электронов проводимости можно не учитывать.

Триселенид циркония относится к хорошо известному классу квазиодномерных трихалькогенидов переходных металлов, характеризующихся образованием линейных металлоцепочек с тригонально-призматической координацией. Взаимное расположение соседних цепочек таково, что между ними осуществляется взаимодействие через достаточно короткие боковые связи М. X, приводящие к связыванию цепей в слои. Таким образом, кристаллическая решетка  $ZrSe_3$  приобретает некоторые черты двумерного характера [11, 12].

Для определения фононного спектра из калориметрических данных необходимо решать интегральную задачу. В общем виде решение такой задачи сложно. Методы численного определения  $G(\omega)$  из калориметрических данных [13-15] в силу своей сложности не получили широкого распространения. Однако в некоторых случаях, в частности для САК, эта задача может быть решена в приближенном виде.

## 1. Экспериментальная часть

Триселенид циркония был получен взаимодействием элементов (квалификация ОСЧ), взятых в стехиометрических количествах, в вакуумированной кварцевой ампуле. Синтез осуществлялся при температурах 900—1000 К в течение 20 суток. Данные химического и рентгенографического анализов подтвердили состав и однофазность синтезированного соединения. Определенные по методу порошка параметры элементарной ячейки хорошо согласуются с литературными данными [11, 12].

Теплоемкость  $ZrSe_3$  была измерена нами в вакуумном адиабатическом калориметре в интервале температур 13—300 К. Общая масса образца составила около 8 г. Результаты измерений представлены на рис. 1.

Элементарная ячейка содержит 8 атомов, поэтому предельное значение теплоемкости (закон Дюлонга и Пти) составляет  $24R$ .

Провенчер и др. [9] измеряли теплоемкость  $ZrSe_3$  в интервале температур от 8 до 200 К. Сравнение наших данных с результатами работы [9] показывает, что при  $T \approx 30$  К наши данные оказываются примерно на 14 % выше, чем в [9], а при  $T \approx 200$  К — на 4 % ниже. Следует отметить, что используемая нами аппаратура неоднократно проверялась измерением теплоемкости стандартного калориметрического вещества — бензойной кислоты. Проверка показала, что в интервале 200—300 К погрешность измерений не превышала 0.5 %, а в интервале 15—200 К — 0.6 %. В [9] указывается, что точность их измерений составляет несколько процентов во всем измеряемом интервале температур. Отсутствие примесных

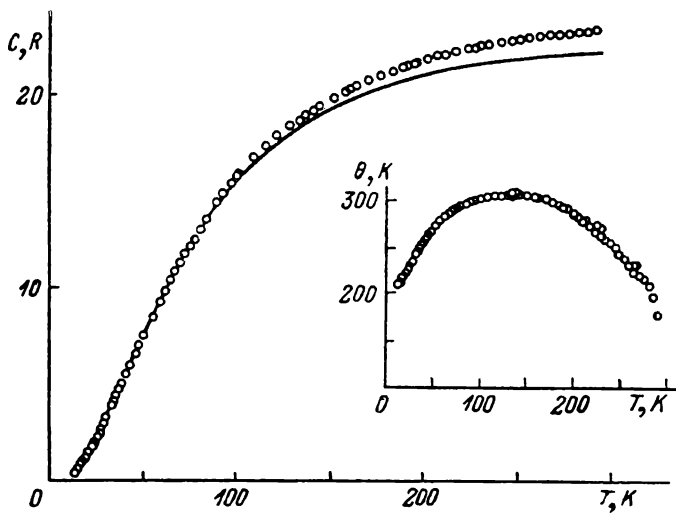


Рис. 1. Экспериментальные значения теплоемкости  $ZrSe_3$ .

На вставке показано температурное поведение параметра дебаевской модели  $\Theta(T)$ .

фаз в нашем образце указывает на то, что расхождение калориметрических данных может быть связано с погрешностью измерений.

На вставке к рис. 1 показано температурное поведение параметра дебаевской модели  $\Theta(T)$ . Этот параметр определяется приравниванием измеренных значений теплоемкости дебаевской. Такое температурное поведение  $\Theta(T)$  характерно для всех САК и указывает на то, что теплоемкость  $ZrSe_3$  не может быть описана моделью Дебая.

Из наших калориметрических данных следует, что  $\Theta(T=0) = 210$  К. Это ниже, чем в [9]. Следует отметить, что в [9] ошибочно дается  $\Theta(T=0) = 110$  К. Правильным значением следует считать  $\Theta(T=0) = 220$  К. Ошибка связана с тем, что в [9] при определении  $\Theta(T=0)$  был опущен множитель 2.

## 2. Определение фононного спектра

Предлагаемый в данной работе метод определения  $G(\omega)$  для САК из калориметрических данных состоит в следующем. В кристалле, элементарная ячейка которого состоит из  $r$  атомов, имеется  $3r$  фононные моды; из них три акустические моды, остальные моды оптические.

Для описания вклада в теплоемкость от акустических фононных мод можно воспользоваться дебаевской моделью. Параметр модели необходимо выбрать так, чтобы описать низкотемпературные экспериментальные данные. (Случай, когда имеются акустические ветви с изгибным законом дисперсии  $\omega \sim k^2$ , следует рассматривать отдельно.) Из полной теплоемкости кристалла можно вычесть вклад от этих 3 акустических мод. Оставшаяся часть теплоемкости определится оптическими ветвями.

Можно предположить, что в САК оптические моды группируются около конечного числа частот. Дело в том, что в САК имеется по крайней мере две характерные энергии взаимодействия: например, в слоистых кристаллах — сильное взаимодействие в слоях и слабое — между слоями. Это приводит к образованию по крайней мере двух частотных полос в фоновом энергетическом спектре САК. Как правило, большинство САК образовано большим числом разных атомов, взаимодействующих различным образом друг с другом. В этом случае фоновые энергетические полосы могут расщепляться. В каждой такой полосе содержатся несколько фоновых мод.

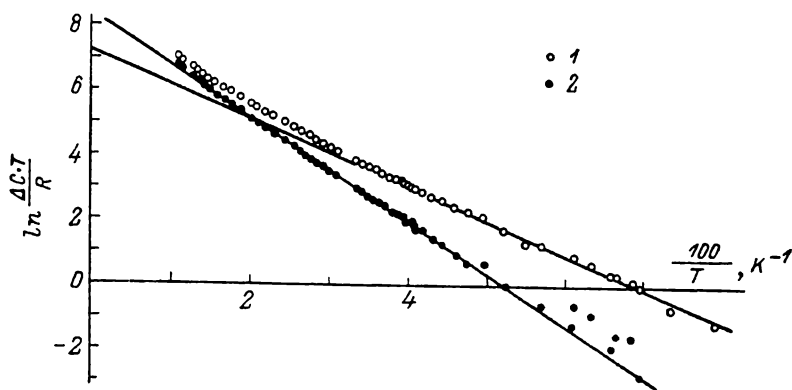


Рис. 2. Теплоемкость  $ZrSe_3$  после вычета вклада от акустических ветвей (точки 1). Точками 2 показана теплоемкость после дополнительного вычета вклада от нижней оптической полосы.

Для оптических частот можно взять распределение  $G(\omega)$  в виде постоянной величины

$$G(\omega) = \frac{m}{\omega_2 - \omega_1} = A, \quad \omega_1 \leq \omega \leq \omega_2, \quad (1)$$

где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  определяют границы полосы частот, а  $m$  — число фоновых мод в данной полосе. Теплоемкость, описываемая таким распределением, имеет вид

$$\frac{C}{R} = \frac{mT}{\omega_2 - \omega_1} \int_{\omega_1/T}^{\omega_2/T} \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx. \quad (2)$$

(Здесь и в дальнейшем частоты выражены в температурной шкале). При низких температурах выражение (2) сводится к виду

$$\frac{C}{R} = \frac{m\omega_1}{\omega_2 - \omega_1} \left(\frac{\omega_1}{T}\right) \exp\left(-\frac{\omega_1}{T}\right). \quad (3)$$

Построением теплоемкости в координатах  $\ln(CT)$  как функция  $1/T$  можно получить параметры  $\omega_1$  и  $A$ . Выражение (3), таким образом, дает два условия на 3 неизвестных параметра. Параметр  $m$  можно оценить, если заменить частотное распределение (1) на эйнштейновское  $G(\omega) = m\delta(\omega - \omega_B)$  с тем же весом  $m$ . Для заданного  $m$  вторая граница полосы определяется из (1).

После того как параметры первой полосы определены, можно из теплоемкости дополнительно вычесть вклад от оптических мод первой полосы и определить параметры второй полосы. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не будут выбраны все  $3r$  фоновых мод.

Предлагаемая процедура определения фоновых спектров была реализована для  $ZrSe_3$ . Рис. 2 иллюстрирует процедуру выделения различных вкладов в полную теплоемкость. Из рисунка видно, что нижняя оптическая полоса дает значительный вклад в низкотемпературную теплоемкость. Полученный фоновый спектр для  $ZrSe_3$  изображен на рис. 3.

На рис. 1 сплошной линией показано температурное поведение теплоемкости, рассчитанной с использованием полученного фононного спектра. При низких температурах отклонения не носят систематического характера. При высоких же температурах отклонения связаны, по-видимому, с вкладом от ангармонизма колебаний решетки, так как фононный спектр получен в гармоническом приближении из низкотемпературных данных.

### 3. Обсуждение результатов

Анализ вкладов в полную теплоемкость решетки  $ZrSe_3$  показывает, что при низких температурах значительный вклад в теплоемкость дают низкочастотные оптические фононы. По-видимому, это характерно для всех САК.

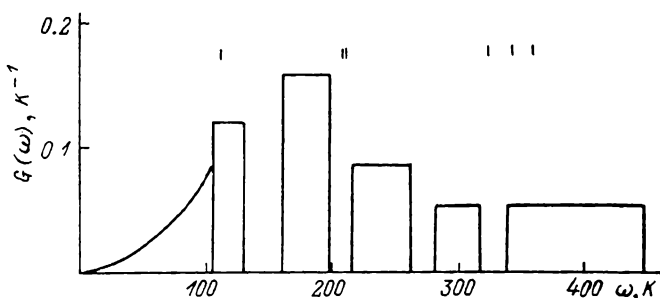


Рис. 3. Плотность фононных состояний, полученная из экспериментальных значений теплоемкости (нормирована на 3 г).

Штрихами показаны фононные частоты, определенные из спектроскопических экспериментов

К сожалению, авторам неизвестны работы по непосредственному исследованию фононного спектра  $ZrSe_3$ , например, в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. Это затрудняет проверку результатов расчета  $G(\omega)$ . Однако можно провести сравнение со спектроскопическими данными. На рис. 3 вместе с  $G(\omega)$  изображены фононные частоты, полученные в экспериментах по ИК и КР спектроскопии [16]. Каждой частоте в ИК и КР спектрах соответствуют определенные колебания. Так, например, нижняя оптическая полоса связана со сдвиговыми колебаниями в  $ZrSe_3$ , а в верхней полосе присутствуют колебания атомов селена в группировке Se—Se. Это самые высокочастотные колебания в  $ZrSe_3$  [16]. Хотя следует отметить, что сравнение фононного спектра с имеющимися спектроскопическими данными не может быть полным, так как фононный спектр определяется волновыми векторами по всей зоне Бриллюэна, в то время как спектроскопические данные, как правило, дают информацию только о некоторых точках зоны Бриллюэна.

Плотность фононных состояний, представленная на рис. 3, распадается на отдельные полосы. Такая ситуация не является нереальной. В некоторых случаях фононные полосы могут и пересекаться. Тогда решение задачи об определении фононного спектра из calorиметрических данных может осложниться. Такой случай требует отдельного рассмотрения.

В заключение следует отметить, что плотность фононных состояний может быть определена в некоторых случаях и для кристаллов кластерного типа с нуль-мерной анизотропией.

### Л и т е р а т у р а

- [1] Тарасов В. В. ЖФХ, 1950, т. 24, № 1, с. 11—128.
- [2] Степанов П. Е. ЖФХ, 1952, т. 26, № 11, с. 1642—1658.
- [3] Лифшиц И. М. ЖЭТФ, 1952, т. 22, № 4, с. 475—486.
- [4] Kopinga K., van der Leeden P., de Jonge W. J. M. Phys. Rev. B, 1976, vol. 14, N 4, p. 1519—1530.

- [5] *Genensky S. M., Newell G. F.* J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, N 3, p. 486—497.  
[6] *Сыркин Е. С., Феодосьев С. Б.* ФХТ, 1985, т. 11, № 11, с. 1001—1002.  
[7] *Harper J. M. E., Greene R. L., Grant P. M., Street G. B.* Phys. Rev. B, 1977, vol. 15, N 15, p. 539—543.  
[8] *Lasjaunias J. C., Monceau P.* Sol. St. Commun., 1982, vol. 41, N 12, p. 911—915.  
[9] *Provencher R., Ayache C., Jandl S., Jay-Gerin J. P.* Sol. St. Commun., 1986, vol. 59, N 8, p. 553—556.  
[10] *Ikari T., Provencher R., Jandl S., Aubin M.* Sol. St. Commun., 1983, vol. 45, N 2, p. 113—116.  
[11] *Furuseth S., Brattas L., Kjekshus A.* Acta Chem. Scand., 1975, vol. 29A, N 6, p. 623—631.  
[12] *Brattas L., Kjekshus A.* Acta Chem. Scand., 1972, vol. 26, N 9, p. 3441—3449.  
[13] *Лифшиц И. М.* ЖЭТФ, 1954, т. 26, № 5, с. 551—556.  
[14] *Коршунов В. А.* ФММ, 1979, т. 47, № 6, с. 1147—1151.  
[15] *Logan J. W. J.* Phys. C: Sol. St. Phys., 1986, vol. 19, N 31, p. 6113—6130.  
[16] *Grisel A., Levy F., Wieting T. J.* Physica, 1980, vol. 99B, N 1—4, p. 365—370.

Институт неорганической  
химии СО АН СССР  
Новосибирск

Поступило в Редакцию  
15 июля 1987 г.  
В окончательной редакции  
12 ноября 1987 г.