

Теплоемкость сегнетоэлектрических кристаллов системы $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$

© А.А. Буш, Е.А. Попова*

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет),
119454 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: abush@ranet.ru

(Поступила в Редакцию 21 августа 2003 г.)

Проведены измерения температурных зависимостей молярной теплоемкости при постоянном давлении C_p кристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ с $x = 0, 0.39$ и 0.45 в области $5\text{--}300\text{ K}$, а также температурных зависимостей их диэлектрических проницаемости и потерь, пьезоэлектрического эффекта. Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости представлены в виде суммы двух дебаевских и одного эйнштейновского членов — $C_p(T) = 0.405C_{D1}(\Theta_{D1} = 160\text{ K}, T) + 0.53C_{D2}(\Theta_{D2} = 750\text{ K}, T) + 0.046C_E(\Theta_E = 47\text{ K}, T)$. На температурных зависимостях теплоемкости, кроме пика в области сегнетоэлектрической точки Кюри $T_c = 450\text{ K}$ кристаллов с $x = 0$, других выраженных аномалий не обнаружено.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17798).

1. Введение

Кристаллы германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и твердых растворов германата-силиката свинца $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ проявляют ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства с точкой Кюри T_c , понижающейся от 450 до 220 K при увеличении в кристаллах содержания кремния до $\sim 70\text{ at.}\%$ [1–4]. Благодаря удобному для исследований положению точки Кюри на температурной шкале, а также перспективности кристаллов для применений в качестве пьезоэлектрического материала, элементов сегнетоэлектрической памяти, материала для записи и считывания голограмм [1,5–8], эти кристаллы весьма активно исследуются в последние три десятилетия. Выполнено множество работ, посвященных исследованию их структуры, диэлектрических, пьезо- и пьезоэлектрических, оптических, механических и других свойств, основные результаты этих исследований изложены в обзоре [1].

Данные о теплоемкости кристаллов системы $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ ограничиваются результатами измерений на кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ в области $2\text{--}80$ и $300\text{--}670\text{ K}$ [9,10]; данные о температурных зависимостях теплоемкости рассматриваемых твердых растворов в литературе отсутствуют. Такие данные важны для анализа свойств кристаллов и особенностей их изменений с температурой. В частности, они представляют интерес для интерпретации пьезоэлектрических свойств кристаллов и для выяснения природы наблюдаемых в них аномальных изменений диэлектрических свойств. В кристаллах $\text{Pb}_5(\text{Ge},\text{Si})_3\text{O}_{11}$ помимо выраженных максимумов диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в точке Кюри — $\epsilon_m, \text{tg } \delta_m$ — выявлены также аномальные изменения $\epsilon, \text{tg } \delta$ и в области

$T < T_c$ [1,4] в виде слабо выраженных максимумов диэлектрической проницаемости при $T = T_1 \approx 240\text{ K}$ (ϵ_1) и максимумов диэлектрических потерь при $\sim 230\text{ K}$ ($\text{tg } \delta_1$). Причина возникновения этих аномалий не выяснена.

Настоящая работа посвящена измерению температурных зависимостей молярной теплоемкости кристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ с $x = 0, 0.39$ и 0.45 в области $6\text{--}300\text{ K}$, анализу полученных результатов, а также приводимых ранее данных в высоко- и низкотемпературных областях [9,10]. Для определения температур аномальных изменений свойств изучаемых кристаллов были проведены также измерения их температурных зависимостей диэлектрических проницаемости и потерь, пьезоэлектрической постоянной.

2. Получение кристаллов и методы их исследования

Исследования проводились на монокристаллах $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ размером до нескольких кубических миллиметров, выращенных раствор-расплавной кристаллизацией по методике [4]. Фазовый состав образцов и ориентация кристаллографических осей в кристаллах контролировалась с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 и поляризационного микроскопа ПОЛАМ Л-213М. Рентгенограмма порошка полученных кристаллов и рассчитанные по ней параметры тригональной элементарной ячейки ($a = 10.224(3)\text{ \AA}$, $c = 10.664(3)\text{ \AA}$ для $x = 0$ и $a = 10.120(4)\text{ \AA}$, $c = 10.547(4)\text{ \AA}$ для $x = 0.45$) хорошо соответствуют данным [1–4] для кристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$.

Измерения молярной теплоемкости при постоянном давлении C_p проведены на кристаллах массой $\sim 200\text{ mg}$

в области 6–300 К с помощью стандартного квази-адиабатического микрокалориметра фирмы „ТЕРМИС“. Измерения выполнены в режиме нагревания кристаллов, одна точка измерялась в течение 10–15 min, шаг изменения температуры при переходе от точки к точке составлял 1–2 К. Относительная точность измерений повышалась с температурой от ~ 5% при 6 К до ~ 1% при 300 К.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ выполнены с помощью измерителя иммитанса E7-14 на частоте 1.0 kHz в области температур 80–600 К для $x = 0$ и в области 80–360 К для $x = 0.33, 0.39$ и 0.45 . Изучение пирозлектрического эффекта проведено в области 100–320 К квазистатическим методом на поляризованных кристаллах. Поляризация осуществлялась путем нагрева кристаллов выше T_c и последующего их охлаждения под приложенным к кристаллам постоянным электрическим полем напряженностью ~ 400 V/cm. Пирозлектрическая постоянная γ определялась по формуле $\gamma = I/[S(dT/dt)]$, где I — ток, протекающий в замкнутой цепи образцов-электрометр (В7-30) в процессе равномерного нагрева образца со скоростью $(dT/dt) \sim 0.1$ K/s, S — площадь электродов на базисных гранях кристалла. Для измерений использовались монокристаллические пластины с плоскостями оснований, перпендикулярными оси c . На базисные плоскости пластин наносились электроды с использованием серебряной пасты. Толщина пластин составляла 0.5–1.0 mm, площадь $S \sim 10$ mm².

3. Экспериментальные результаты

Полученные температурные зависимости молярной теплоемкости $C_p(T)$ кристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ с $x = 0, 0.39$ и 0.45 в области 4.2–300 К, а также зависимости $C_p(T)$ кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ в области 300–670 К по данным ДСК [9] представлены на рис. 1, *a*. В нижней части этого рисунка приведены зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, пирозлектрической постоянной γ для кристаллов с $x = 0, 0.33, 0.39$ и 0.45 .

Наблюдаемые на зависимостях $\epsilon(T)$ выраженные максимумы при 450, 320, 278 и 269 К соответственно для $x = 0, 0.33, 0.39$ и 0.45 связаны, очевидно, с происходящим в кристаллах сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Эти данные о точке Кюри T_c подтверждаются выраженными максимумами пирозлектрической постоянной в области указанных температур и отсутствием пирозэффекта при более высоких температурах. Для кристаллов с $x < 0.39$ на зависимостях $\epsilon(T)$, кроме того, имеются аномалии в области $T = T_1 \approx 240$ К $< T_c$, которые сопровождаются максимумами на зависимостях $\text{tg } \delta(T)$ при ~ 230 К. Особенности концентрационных изменений величин $\epsilon, \text{tg } \delta$ в максимумах при T_c и T_1 и положений этих максимумов соответствуют данным [4] о том, что увеличение содержания Si в кристаллах в

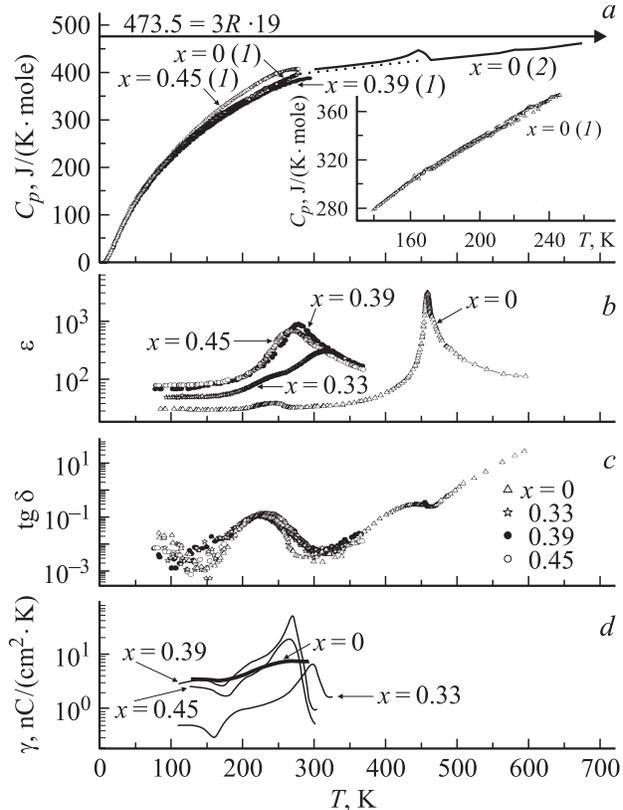


Рис. 1. Температурные зависимости для кристаллов системы $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ с $x = 0, 0.33, 0.39$ и 0.45 . *a* — молярной теплоемкости C_p при постоянном давлении (*1* — наши данные, *2* — данные [9]); *b, c* — диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ вдоль оси c на частоте 1 kHz; *d* — пирозлектрической постоянной γ вдоль оси c .

области $x = 0-0.39$ понижает $T_c, \epsilon_m, \text{tg } \delta_m$ и увеличивает $T_1, \epsilon_1, \text{tg } \delta_1$; при $x = 0.39$ две аномалии при T_c и T_1 сливаются в одну ($T_m = T_1$) со скачкообразным увеличением $\epsilon_m (= \epsilon_1)$, после чего T_c, ϵ_m и $\text{tg } \delta_m$ уменьшаются с ростом содержания Si.

На зависимости $C_p(T)$ кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ в температурной области, где происходит изменение спонтанной поляризации, наблюдается дополнительный аномальный вклад в теплоемкость с характерным для фазовых переходов второго рода пиком в точке Кюри. Кроме этого пика на зависимости $C_p(T)$, по данным [9], имеется слабо выраженный максимум при $T = 570$ К. В области низкотемпературных аномалий диэлектрических свойств кристаллов (около $T_1 \sim 230$ К) на зависимости $C_p(T)$ отмечается повышенный разброс экспериментальных точек, однако, этот разброс практически не выходит за пределы ошибок измерений (см. вставку на рис. 1, *a*). При температурах выше 670 К теплоемкость C_p приближается к классическому пределу Дюлонга–Пти $3Rs$, R — универсальная газовая постоянная, s — число атомов в формульной единице $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ($s = 19$).

Избыточная теплоемкость, связанная с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, определялась вычитанием из измеренной теплоемкости ее регулярной части C_{pn} , задаваемой базисной линией зависимости $C_p(T)$. Базисная линия определялась экстраполяцией теплоемкости из температурной области, лежащей выше T_c (466–500 К), в температурную область, лежащую ниже T_c (300–310 К), исключая область фазового перехода. Оценка энтропии перехода ΔS по избыточной теплоемкости в области T_c дает $\Delta S = \int (C_p - C_{pn})dT/T \approx 2.5 \text{ J/K} \cdot \text{mole}$. Эта величина заметно меньше величины $R \ln 2 = 5.76 \text{ J/K} \cdot \text{mole}$, предсказываемой для переходов порядок–беспорядок [11], что указывает на механизм сегнетоэлектрического фазового перехода в $Pb_5Ge_3O_{11}$ типа смещения или промежуточной природы между типом смещения и типом порядок–беспорядок.

Температурные зависимости теплоемкости кристаллов твердых растворов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ с $x = 0.39$ и 0.45 в общем подобны зависимости $C_p(T)$ германата свинца с $x = 0$. Эта близость обусловлена, очевидно, тем, что основной вклад в решеточную теплоемкость кристаллов данной системы определяется низкочастотными колебаниями Pb–O связей, которые мало меняются при замещениях Si \rightarrow Ge. Однако, в отличие от зависимостей $C_p(T)$ кристаллов с $x = 0$ на зависимостях $C_p(T)$ твердых растворов нет выраженных аномалий в области их T_c . Это является весьма неожиданным экспериментальным результатом, так как сегнетоэлектрический фазовый переход для этих кристаллов весьма четко проявляется на температурных зависимостях диэлектрических свойств и пьезоэлектрического эффекта (рис. 1). Причинами такого поведения могут быть заметное уменьшение величины спонтанной поляризации кристаллов (от $4.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ при $x = 0$ до $1.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ при $x = 0.33$) и размытие сегнетоэлектрического фазового перехода при замещении Ge на Si (рис. 1, а также [1–4]). Возможны также качественные изменения структуры и свойств твердых растворов при $x \geq 0.39$, на что указывают совпадение при этой концентрации T_c с T_1 и скачкообразные изменения диэлектрических характеристик кристаллов. Некоторое уменьшение величины теплоемкости твердых растворов с $x = 0.39$ по сравнению с чистым германатом свинца можно объяснить уменьшением молярной массы фазы при замене Ge на Si. Такая замена должна оказывать аналогичное влияние и на теплоемкость близкого по составу твердого раствора с $x = 0.45$. Однако, его теплоемкость в отличие от C_p при $x = 0.39$ возрастает по сравнению с C_p при $x = 0$ (рис. 1). Возможной причиной этого роста могут быть указанные выше качественные изменения структуры кристаллов, происходящие при $x > 0.39$.

Для изучаемых кристаллов при охлаждении их вплоть до самых низких достигнутых температур не наблюдается возрастания $C_p T^{-3} \sim T^{-3/2}$, которое наблюдалось в сегнетоэлектрических кристаллах $LiNbO_3$, $LiTaO_3$,

$BaTiO_3$, TGS, KDP и связывалось с вкладом доменных стенок [12].

Величина нормализованной молярной теплоемкости, определяемой как $C_p^* = C_p/s$, для исследуемых кристаллов при комнатной температуре составляет $C_p^* = 21.0 \text{ J/K} \cdot \text{mole}$, что заметно превышает аналогичные данные для сегнетоэлектрических кристаллов $Li_2Ge_7O_{15}$ ($C_p^* = 17.6 \text{ J/K} \cdot \text{mole}$) и $NaLiGe_4O_9$ ($C_p^* = 17.9 \text{ J/K} \cdot \text{mole}$) [13]. В соответствии с эффектом атомных масс фоннные частоты германата свинца должны лежать ниже, чем частоты германата лития-натрия, что приводит к уменьшению температуры Дебая и соответственно теплоемкости германата свинца с более тяжелыми атомами.

4. Анализ и обсуждение результатов

Исследуемые кристаллы являются диэлектриками, поэтому основным вкладом в теплоемкость должен быть вклад от упругих колебаний решетки, определяемый в гармоническом приближении [14,15] как

$$C_V = k_B \int_0^{\omega(\max)} (\hbar\omega/k_B T)^2 \exp(\hbar\omega/k_B T) \times g(\omega) d\omega / [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2,$$

где C_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме; k_B — константа Больцмана; ω — частота нормальных колебаний решетки; ω_{\max} — наибольшая частота в спектре частот; \hbar — постоянная Планка; $g(\omega)$ — функция распределений нормальных колебаний по частотам, для которой выполняется условие

нормировки $\int_0^{\omega(\max)} g(\omega) d\omega = 3N$; N — число атомов в решетке. Согласно термодинамическому соотношению $C_p - C_V = 9\alpha^2 B V_m T$ [15] (α — температурный коэффициент линейного расширения, B — модуль всестороннего сжатия, V_m — молярный объем) и данным по $\alpha \approx 7.8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [2], $B \approx 0.7 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ [16] и $V_m = 1.92 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, при 300 К C_p отличается от C_V не более чем на $\sim 1.0\%$, это различие стремится к нулю при понижении температуры. Поэтому при дальнейшем рассмотрении различие между C_V и C_p не учитывается.

Для расчета C_p по указанной формуле необходимо знать вид спектра частот нормальных колебаний. Определение этого спектра является весьма сложной задачей, поэтому обычно применяются приближенные методы [14,15], в которых функция распределения принимается равной или $g_E(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$ (модель Эйнштейна), или $g_D(\omega) = 9N\omega^2/\omega_{\max}^3$ при $\omega \leq \omega_{\max}$ и $g_D(\omega) = 0$ при $\omega > \omega_{\max}$ (модель Дебая), или их суперпозиции — $\sum_i x_i g_E(\omega) + \sum_j y_j g_D(\omega)$.

В модели Эйнштейна теплоемкость определяется как $C_E = 3RsE(\Theta_E/T)$, где $E(x)$ — функция Эйнштейна, равная $E(x) = x^2 \exp(x) / [\exp(x) - 1]^2$, ω_E и $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ —

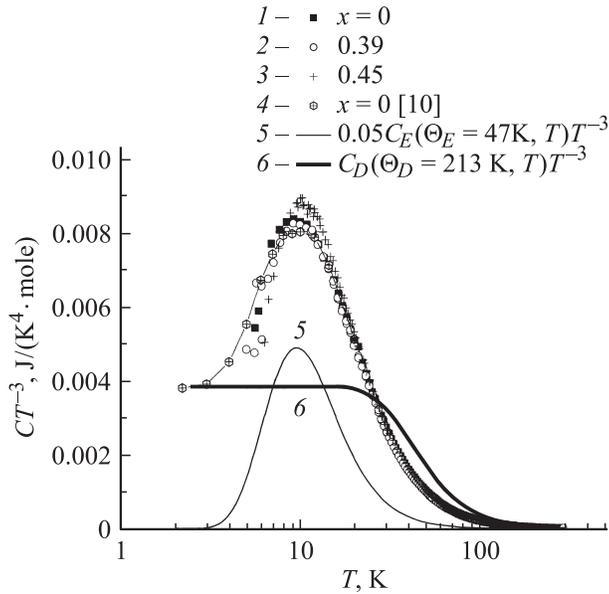


Рис. 2. Кривые зависимостей $C_p T^{-3}$ от $\lg T$: экспериментальные зависимости для кристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ по нашим данным для $x = 0, 0.39$ и 0.45 (1–3) и данным [10] для $x = 0$ (4); рассчитанные зависимости по модели Эйнштейна $C_E = 3RsE(\Theta_E/T)$ с $\Theta_E = 0.47\text{ K}$, $s = 19$ (5) и модели Дебая $C_D = 3RsD(\Theta_D/T)$ с $\Theta_D = 213\text{ K}$, $s = 19$ (6).

характеристическая частота и температура Эйнштейна. В модели Дебая $C_D = 3RsD(\Theta_D/T)$, где $D(\Theta_D/T) = 3(T/\Theta_D)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^4 \exp(x) dx / [\exp(x) - 1]^2$ — функция теплоемкости Дебая. В теории решеточной теплоемкости Дебая кристалл рассматривается как упругая изотропная сплошная среда и непосредственно учитывается вклад только от акустических колебаний решетки. Вклад оптических мод учитывается лишь заданием числа степеней свободы. В этих предположениях температура Дебая определяется скоростью звуковых волн в кристалле по формуле $\Theta_D = (\hbar/k_B)(6\pi^2 N/V)^{1/3} c$, V — объем кристалла, c — средняя обратнокубическая скорость звука ($3/c^3 = (1/c_L^3 + 2/c_T^3)$), c_L и c_T — скорости продольных и поперечных звуковых волн соответственно.

Сопоставление экспериментальных зависимостей с моделями Эйнштейна или Дебая удобно проводить в координатах $C_p T^{-3} - \lg T$, в которых дебаевский вклад в $C_p(T)$ проявляется в виде горизонтального участка при низких температурах ($T < \Theta_D/10$), а эйнштейновский вклад — в виде характерного максимума (рис. 2), положение которого связано с температурой Эйнштейна соотношением $T_{\max} \approx \Theta_E/4.928$, а с эйнштейновской частотой ν_E (в cm^{-1}) — $T_{\max} \approx 3.4/\nu_E$.

Подобный анализ выполнен для ряда сегнетоэлектрических и родственных кристаллов в работе [12], в которой предложена сравнительно простая схема расчета параметров. Данные по теплоемкости представлялись в виде суммы трех аддитивных составляющих:

$C_p = C_D(\Theta_D, T) + 3RrE(\Theta_E/T) + C_{LT}$, связанных с функцией Дебая, функцией Эйнштейна и низкотемпературным ($T < 10\text{ K}$) доменным вкладом $C_{LT} \sim T^{3/2}$ с тремя подгоночными параметрами для вкладов C_D и C_E : $-\Theta_E$, Θ_D и r (r — число атомов в формульной единице, вносящих вклад в эйнштейновский член). Температура Дебая, необходимая для расчета дебаевского вклада, определялась из низкотемпературной части зависимости теплоемкости, которая при достаточно низких температурах ($T < \Theta_D/50$ [15]) принимает вид $C_p(T) = \beta T^3$, $\beta = 12\pi^4 R s / 5\Theta_D^3$. Величина r определялась из графика зависимости $C_E(T) = C_p(T) - C_D(T)$, который в координатах $\ln[T^2 C_E(T)] - 1/T$ при низких температурах аппроксимируется прямой линией, так как при низких температурах зависимость $C_E(T)$ представляется как $C_E(T) = 3Rr(\Theta_E/T)^2 \exp(-\Theta_E/T)$. Для ряда кристаллов (KTaO_3 , LiNbO_3 , BaTiO_3 , TGS, KDP, TlCl и др.) достигнуто весьма хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными данными по теплоемкости, расхождения между которыми не превышали 5%.

В случае кристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge},\text{Si})_3\text{O}_{11}$ вид зависимости $C_p T^{-3}$ от $\lg T$ существенно отличается от предсказаний простой одночленной дебаевской модели — на ней имеется выраженный максимум при $T_{\max} = 9.5\text{ K}$ для $x = 0$ и 0.39 (10.5 K для $x = 0.45$), величина $C_p T^{-3}$ при T_{\max} в 2.3 раза превосходит величину $C_D T^{-3}$, предсказываемую моделью Дебая (рис. 2). Область Дебая, в которой $C_p = \beta T^3$, лежит ниже 3 K. Наличие пика на зависимости $C_p T^{-3}$ указывает на то, что данные по C_p не могут быть описаны никакой комбинацией дебаевских членов. Пик на зависимости $C_p(T)T^{-3}$, согласно [12], указывает на дополнительный вклад в теплоемкость эйнштейновского члена с низкочастотной характеристической модой $\nu_E = 32.5\text{ cm}^{-1}$ и характерной температурой Эйнштейна $\Theta_E = 47\text{ K}$. Этот эйнштейновский вклад при $T \lesssim T_{\max}/4$ становится несущественным по сравнению с дебаевским членом, так как ниже T_{\max} он экспоненциально уменьшается с температурой. К полученному значению $\nu_E = 32.5\text{ cm}^{-1}$ близки частоты мод $\nu_1 = 30.3$ и $\nu_2 = 37.7\text{ cm}^{-1}$, наблюдаемых в рамановском спектре кристаллов при 110 K [17].

Величина предельной низкотемпературной калориметрической температуры Дебая $\Theta_D(0)$, вычисленной из значений C_p [10] в области $T < 3\text{ K}$ в предположении $3 \cdot 19$ колебательных степеней свободы на формульную единицу, составляет 213 K. Это значение близко к вычисленному из данных о скоростях звука в кристаллах при $T = 300\text{ K}$ [18] — $\Theta_D = 216\text{ K}$. На рис. 3 представлена температурная зависимость калориметрической температуры Дебая $\Theta_D(T)$, определенной из графика $C_p(T)$ с использованием табличных значений функции Дебая $D(\Theta_D/T)$. С ростом температуры от 2 до 280 K Θ_D возрастает от 213 до 550 K, при этом в области 10 K Θ_D проходит через минимальное значение, равное 160 K. Этот минимум $\Theta_D(T)$ соответствует, очевидно, максимуму зависимости $C_p(T)T^{-3}$. Выраженный минимум на зависимости $\Theta_D(T)$ имеется также в области точки

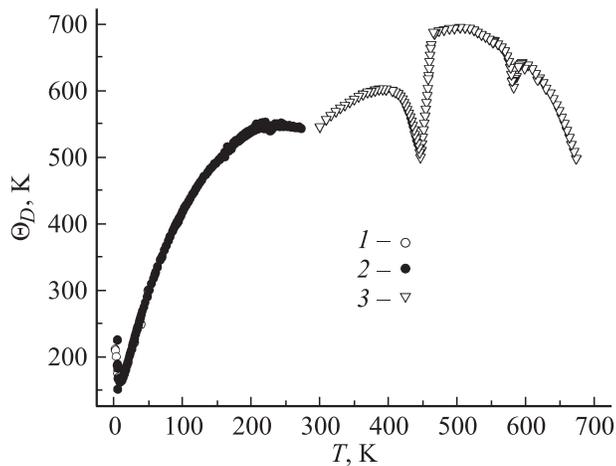


Рис. 3. Характеристическая температура Дебая $Pb_5Ge_3O_{11}$, рассчитанная из соотношения $C_p(T) = 3 \cdot 19RD(\Theta_D/T)$ при разных температурах: 1 — с использованием наших данных, 2 — данных [10] и 3 — данных [9] по $C_p(T)$ в предположении $3 \cdot 19$ колебательных степеней свободы на формульную единицу.

Кюри кристаллов. Сильная зависимость Θ_D от температуры отражает отличие формы фононного спектра $g(\omega)$ кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ от параболической дебаевской зависимости.

С учетом полученных данных по $\Theta_D(0)$ и Θ_E экспериментальная зависимость $C_p(T)$, согласно [12], должна состоять из комбинации двух основных вкладов $C_p(T) = C_D(\Theta_D = 213 \text{ K}, T) + (r/s)C_E(\Theta_E = 47 \text{ K}, T)$. Однако, в области $T > 26.5 \text{ K}$ кривая $C_D(\Theta_D = 213, T)T^{-3}$ лежит выше экспериментальной кривой $C_p(T)T^{-3}$ (рис. 2), поэтому удовлетворительно описать зависимость $C_pT^{-3}(T)$ в виде указанной простой суммы $C_D + (r/s)C_E$ не представляется возможным. Этот результат, а также отклонение от закона $C_p = \beta T^3$ в верхней части области $T < (213 \text{ K})/50$ указывает на завышенное значение найденного низкотемпературного предельного значения температуры Дебая.

Существенные различия масс атомов Pb, Ge, O и силовых постоянных связей Pb-O и Ge-O, а также данные о кристаллическом строении $Pb_5Ge_3O_{11} = Pb_5[GeO_4][Ge_2O_7]$ [1] дают основание рассматривать при низких температурах жесткие тетраэдрические группы $[GeO_4]$ как эффективные атомы. Это понижает число колебательных степеней свободы на формульную единицу от $3 \cdot 19$ до $3 \cdot 8$. Низкотемпературная предельная температура Дебая, определенная в рамках этого предположения, понижается до $\Theta_D(0) = 160 \text{ K}$. Отметим, что при указанном изменении числа колебательных степеней свободы температура Дебая, определяемая на основе данных о скорости звука, также понизится с 216 до 162 K, так как в соответствующей формуле уменьшается число атомов в единице объема.

Путем подгонки найдено, что экспериментальная зависимость $C_p(T)$ может быть представлена в виде суммы двух дебаевских и одного эйнштейновского вкладов — $C_p(T) = 0.405 C_{D1}(\Theta_{D1} = 160 \text{ K}, T) + 0.53 C_{D2}(\Theta_{D2} = 750 \text{ K}, T) + 0.046 C_E(\Theta_E = 47 \text{ K}, T)$. Рассчитанные значения теплоемкости отличаются не более чем на 3% от измеренных, за исключением области 25–90 K и области T_c (430–452 K), в которых различие возрастает и достигает при 40 и 450 K максимальных значений –15 и +7.5% соответственно (рис. 4, а).

При определении подгоночных параметров разложения учитывались следующие соображения. Низкотемпературная предельная температура Дебая Θ_{D1} определена из соотношения $C_p(T) = (12\pi^4 R s^* / 5 \Theta_{D1}^3) T^3$, выполняемого для кристаллов при $T < 3 \text{ K}$, с учетом того, что эффективное число атомов в формульной единице s^* равно 8. Относительная доля вклада $C_{D1}(\Theta_{D1})$ достаточно ясно определяется величиной низкотемпературной

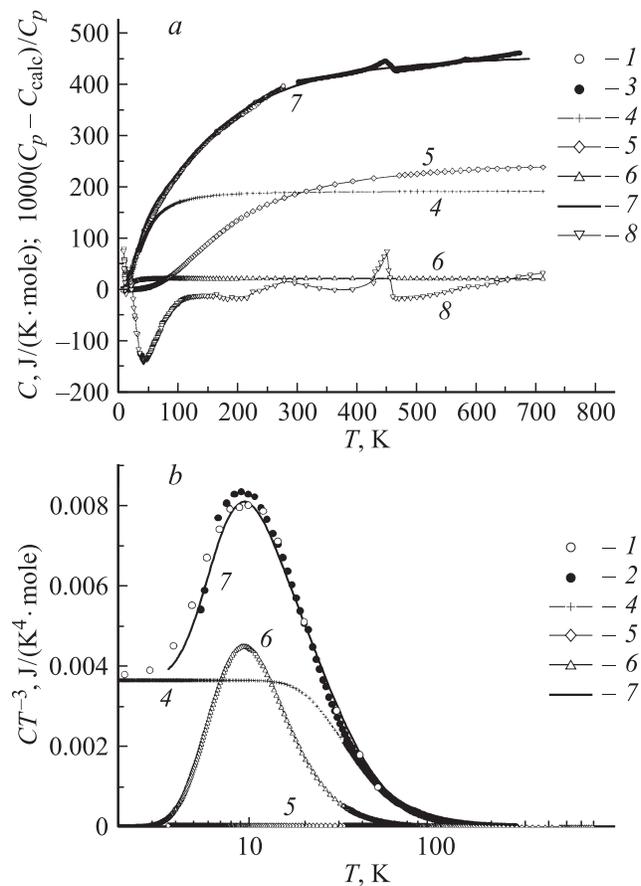


Рис. 4. Температурные зависимости молярной теплоемкости C и относительной разницы $(C_p - C_{\text{calc}})/C_p$ измеренной C_p и рассчитанной $C_{\text{calc}} = C_{D1} + C_{D2} + C_E$ теплоемкостей (а); молярной теплоемкости, деленной на куб температуры CT^{-3} (б). 1, 2, 3 — экспериментальные зависимости по нашим данным, данным [9] и [10] соответственно; 4, 5, 6, 7 — рассчитанные зависимости по формулам $C_{D1} = 0.405 \cdot 3RsD(\Theta_{D1}/T)$ с $\Theta_{D1} = 160 \text{ K}$, $C_{D2} = 0.53 \cdot 3RsD(\Theta_{D2}/T)$ с $\Theta_{D2} = 750 \text{ K}$, $C_E = 0.046 \cdot 2RsE(\Theta_E/T)$ с $\Theta_E = 47 \text{ K}$ и $C_{\text{calc}} = C_{D1} + C_{D2} + C_E$ соответственно; 8 — $1000(C_p - C_{\text{calc}})/C_p$.

полки на зависимости $C_p(T) \cdot T^{-3}$ при $T < 3$ К. Относительный вклад и характеристическая температура эйнштейновского слагаемого определяются величиной и положением пика на зависимости $C_p(T) \cdot T^{-3}$. Высокотемпературная область аппроксимировалась дебаевским членом, оценка характеристической температуры которого проведена на основе данных о приведенной выше температурной зависимости калориметрической температуры Дебая и данных о частотах мод, наблюдаемых в ИК и рамановских спектрах кристаллов [4,17].

Исходя из величин Θ_{D1} , Θ_{D2} , Θ_E , можно заключить, что вклады C_{D1} и C_E определяются низкочастотными колебательными модами кристалла, вклад C_{D2} — высокочастотными модами. Разделение колебательных мод кристаллов $\text{Pb}_5[\text{GeO}_4][\text{Ge}_2\text{O}_7]$ на две группы — низкочастотные и высокочастотные — обусловлено составом и строением кристаллов, оно соответствует данным экспериментальных исследований ИК и рамановских спектров [4,17]. Поскольку силовые постоянные связей Ge–O значительно больше, чем для остальных связей кристаллов, колебательные моды разделяются на две группы: 90 колебательных мод, связанных с внутренними колебаниями тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, и 81 низкочастотная мода, связанные с трансляционными и вращательными колебаниями катионов Pb и тетраэдрических групп $[\text{GeO}_4]$ [17]. Определенная таким образом доля высокочастотных мод в фоннном спектре кристаллов $90/171 = 0.526$ близка к доле C_{D2} вклада в теплоемкость.

Согласно [19–21], зависимость $C_p(T) \cdot T^{-3}$ при замене T на $\nu = 4.928T/1.4388$ является хорошим приближенным образом функции $g(\nu)/\nu^2$ (ν — в cm^{-1}). Отсюда следует, что плотность колебательных состояний при $\nu_0 = 32.5 \text{ cm}^{-1}$ имеет максимум, соответствующий максимуму $C_p T^{-3}$ при 9.5 К. Отклонение реальной плотности колебательных состояний от дебаевской $g_D(\nu) \sim \nu^2$ в области 32.5 cm^{-1} является причиной избыточного роста величины $C_p T^{-3}$ в области 9.5 К. С ростом температуры величина $C_p T^{-3}$ быстро стремится к нулю, поэтому информативность кривой $C_p(T) \cdot T^{-3}$ в высокочастотной области фоннного спектра $g(\nu)$ резко снижается.

Таким образом, анализ температурной зависимости $C_p(T) \cdot T^{-3}$ дает возможность реконструировать грубую форму фоннного спектра кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. В результате такого анализа фоннный спектр кристаллов представлен в виде линейной комбинации трех членов — двух дебаевских и одного эйнштейновского. Это представление является лишь сглаженной моделью реального фоннного спектра рассматриваемых кристаллов, который, очевидно, имеет существенно более сложную частотную зависимость. Однако, использование найденной модели позволяет качественно описать поведение теплоемкости в широком интервале температур.

Список литературы

- [1] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Монокристаллы с сегнетоэлектрическими и родственными свойствами в системе PbO–GeO₂ и возможные области их применения. НИИТЭХИМ, М. (1981). 70 с.
- [2] H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Kiyomada, K. Sugii, N. Niizeki. J. Appl. Phys. **43**, 12, 4907 (1972).
- [3] W. Eysel, R.W. Wolfe, R.E. Newnham. J. Amer. Ceram. Soc. **56**, 3, 185 (1973).
- [4] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Кристаллография **26**, 2, 349 (1981).
- [5] C.R. Jones, N. Show, A.W. Vere. Electronics Lett. **8**, 14, 346 (1972).
- [6] R. Watton, C. Smith, G.R. Jones. Ferroelectrics **14**, 719 (1976).
- [7] T. Li, S.T. Hsu. Integrated Ferroelectrics **34**, 1–4, 1495 (2001).
- [8] S. Mendricks, X. Yue, R. Pankrath, H. Hesse, D. Kip. Appl. Phys.: Lasers and Optics **68**, 5, 887 (1999).
- [9] С.А. Иванов, С.А. Черней, В.П. Михальченко, С.Г. Тарасов, Ю.Н. Веневцев. ФТТ **21**, 9, 2545 (1979).
- [10] E. Gmelin, G. Burns. Phys. Rev., **38B**, 1, 442 (1988).
- [11] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Физматлит, М. (1995). 305 с.
- [12] W.N. Lawless. Phys. Rev. **14B**, 1, 134 (1976).
- [13] K. Morikawa, T. Atake, M. Wada, T. Yamaguchi. J. Phys. Soc. Japan **67**, 6, 1994 (1998).
- [14] М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, М. (1958). 488 с.
- [15] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [16] G.R. Barsch, L.J. Bomczar, R.E. Newnham. Phys. Stat. Sol. **29a**, 241 (1975).
- [17] D.J. Lockwood, H.J. Hosea, W. Taylor. J. Phys. C **13**, 8, 1539 (1980).
- [18] Y. Ohmachi, N. Uchida. J. Appl. Phys. **43**, 8, 3583 (1972).
- [19] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **26**, 551 (1954).
- [20] R.G. Chambers. Proc. Phys. Soc. **78**, 941 (1961).
- [21] A. Junod, T. Jarlbord, J. Muller. Phys. Rev. **26B**, 3, 1568 (1983).