

## Аномальна поведінка теплопровідності власних сегнетоелектриків в околі точки Ліфшиця

О.О. Бокотей, Ю.М. Височанський

Науково - дослідний інститут хімії та фізики твердого тіла,  
Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул.Волошина, 54

Проаналізована температурна залежність коефіцієнта теплопровідності сегнетоелектричних кристалів сімейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Показано, що зміна теплопровідності цих кристалів при наближенні до температури фазових переходів (ФП) в суттєвій мірі визначається температурною залежністю групової швидкості короткохвильових акустичних фононів. Така залежність зумовлена "відштовхуванням" дисперсійних гілок м'яких оптичних та акустичних фононів при ФП у власних сегнетоелектриках поблизу точки Ліфшиця на діаграмі станів.

Аналіз температурної залежності фононної теплопровідності кристалів в околі структурних фазових переходів ускладнений внаслідок специфіки граткового ангармонізму в конкретних системах [1]. Для сегнетоелектриків сімейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  наявна сукупність даних про їхні термодинамічні та динамічні властивості [2], що сприяє опису механізмів теплового опору в залежності від температури та хімічного складу кристалів. В роботі [3-5] досліджені температурні залежності коефіцієнта теплопровідності  $\lambda(T)$  цих кристалів та виконаний їх традиційний аналіз в наближенні суперпозиції обернених часів релаксації для різних механізмів розсіювання. Однак аномалії  $\lambda(T)$  в околі ФП потребують подальшого дослідження. Важливо врахувати близькість переходів до точки Ліфшиця на діаграмі станів [2]. Ця особливість проявляється через сильну взаємодію плоскої дисперсійної гілки м'яких оптичних фононів з акустичними фононами, що підтвердили експерименти по когерентному непружному розсіюванню теплових нейтронів в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  [6,7]. Однак динаміка ФП в цих кристалах ускладнена наявністю релаксаційної складової, що спостерігається у вигляді «центрального піку» в спектрах розсіювання світла та нейтронів [2,6,7]. Калориметричні [8] та рентгеноструктурні [9] дослідження свідчать, що пов'язані з нестабільністю м'якої оптичної моди переходи типу зміщення в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  також характеризуються складовою порядок-безпорядок в параелектричній фазі катіони

$\text{Sn}^{2+}$  займають розупорядковано позиції, що задаються двомінімумним потенціальним рельєфом. Таким чином, квазігармонічні моделі очевидно недостатні для досить повного опису механізмів теплового опору кристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Змішаний характер ФП, тобто прояв характерних особливостей для переходів обох типів - типу зміщення та типу порядок-безпорядок, дає підстави враховувати при аналізі теплопереносу як важливу роль взаємодії віток оптичних та акустичних фононів, так і наявність додаткового механізму розсіювання, зумовленого розупорядкуванням в катіонній підгратці кристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . В цій роботі проаналізуємо прояв у вигляді аномалій  $\lambda(T)$  сильної взаємодії фононних гілок, зумовленої близькістю ФП у досліджуваних власних сегнетоелектриках до точки Ліфшиця.

Температурна поведінка коефіцієнта теплопровідності монокристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та твердих розчинів на їх основі досліджувалась на автоматизованій установці ТАУ-2 з стабілізацією температури біля 1 мК та похибкою вимірювань біля 1-2 % [3-5]. Співставлені аномалії на температурних залежностях коефіцієнта теплопровідності в околі ФП, які мають різний характер і відбуваються при різних температурах (в масштабі температури Дебая  $\Theta_D$ ). На рис. 1 проілюстровано таке співставлення залежностей  $\lambda(T)$  для напрямку [100] для кристалів потрійних сполук із системи  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ , а також для скла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  та для твердих розчинів. Усі залежності на площині  $\lambda - T$  розміщені в

межах області, що знаходиться нижче кривої  $\lambda(T)$  для кристалу  $Pb_2P_2S_6$ , та вище кривої  $\lambda(T)$  для скла  $Sn_2P_2Se_6$ . Остання крива характеризує мінімально можливе значення теплопровідності для сполук досліджуваного типу, оскільки в склі довжина вільного пробігу короткохвильових фононів обмежується розміром зони структурної кореляції, що близький по величині до 5-10 Å. При високій температурі ( $T > 400$  K) залежності  $\lambda(T)$  для всіх досліджуваних кристалів і скла наближаються до значення  $0.5 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ .

Цей факт є безпосереднім свідченням про те, що температурна залежність коефіцієнта теплопровідності кристалів типу  $Sn_2P_2S_6$  при  $T > 2\Theta_D$  відхиляється від закону Ейкена внаслідок зменшення середньої довжини вільного

пробігу  $l$  теплонесучих фононів до мінімальної величини. В наближенні Дебая можемо вважати [1]:  $l = 1/3 (C_p v_{\text{сер}} l)$ , де  $C_p$  - ізобарична теплоємність кристалу. Як відомо,  $l = v_{\text{сер}} \tau$ , де  $\tau$  і  $v_{\text{сер}}$  - середні значення часу життя та групової швидкості фононів. Згідно спектроскопічних даних для кристалів типу  $Sn_2P_2S_6$  при  $T \sim 300 - 400$  K  $\tau \sim 10^{-12}$  сек, тобто спостерігаються характерні для фононів значення  $\tau$ . Для досліджуваних кристалів наявні низькоенергетичні плоскі гілки оптичних фононів. Цей факт зумовлює суттєву роль лінійної взаємодії короткохвильових оптичних фононів з акустичними фононами. "Відштовхування" дисперсійних фононних гілок є причиною малого значення  $v_{\text{сер}}$  для фононів, що вносять основний вклад у

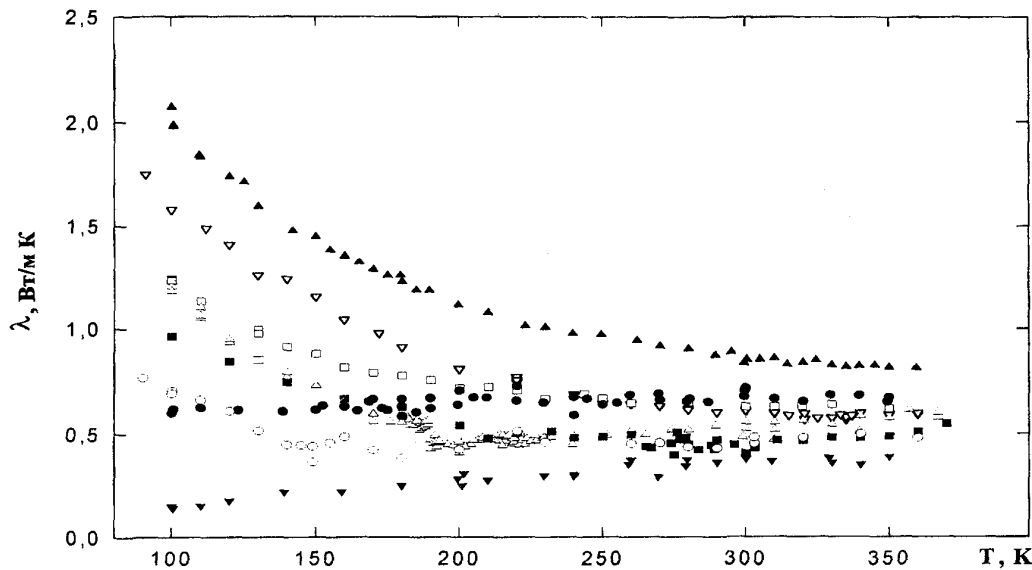


Рис. 1. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності кристалів системи  $Sn(Pb)_2P_2S(Se)_6$  в напрямку [100]:  $Pb_2P_2S_6$  -  $\blacktriangle$ ,  $Sn_2P_2S_6$  -  $\blacktriangledown$ ,  $Pb_2P_2Se_6$  -  $\blacksquare$ ,  $Sn_2P_2Se_6$  -  $\blacktriangleleft$ ,  $(Pb_{0,38} Sn_{0,62})_2P_2S_6$  -  $\bullet$ ,  $Sn_2P_2Se_6$  (скло) -  $\blacktriangledown$ ,  $Sn_2P_2(Se_{0,3}S_{0,7})_6$  -  $\blacksquare$ ,  $(Pb_{0,2}Sn_{0,8})_2P_2Se_6$  -  $\blacksquare$ .

перенесення тепла. Зменшення  $v_{\text{сер}}$  дає можливість пояснити наявність мінімальних значень для  $l$ .

Із співставлення залежностей  $\lambda(T)$  (Рис. 1) також слідує такий важливий висновок: в околі температур ФП для всіх кристалів коефіцієнт теплопровідності змен-

шується до мінімальної величини  $\approx 0.5 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ . Таким чином яскраво проявляється зростання ангармонізму кристалічної ґратки, зумовлене структурним ФП. Порівняємо, наприклад, залежності  $\lambda(T)$  для кристалу  $Pb_2P_2Se_6$ , в якому відсутні ФП, та кристалу  $(Pb_{0,2}Sn_{0,8})_2P_2Se_6$  з ФП другого ро-

ду із параелектричної в неспівмірну фазу при  $T_i \sim 160$  К. Відношення цих залежностей (Рис. 2) ілюструє суттєве зменшення теплопровідності кристалів при наближенні температури до точки ФП. Значні аномалії  $\lambda(T)$  спостерігаються також при ФП другого роду із параелектричної фази в сегнетофазу ( $T_0$ ) для  $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_2P_2S_6$  (Рис. 3), та при ФП другого роду ( $T_i$ ) в околі точки Ліфшиця для  $Sn_2P_2(Se_{0.3}S_{0.7})_6$  (Рис. 4).

Спільні риси аномалій теплопровідності при ФП в досліджуваних кристалах слідує:

- аномалії охоплюють широкий температурний інтервал, тобто зумовлений ФП ангармонізм динаміки кристалічної гратки суттєво проявляється при  $|T_0(T_i) - T| \sim T_0(T_i)$ ;
- зумовлене фазовими переходами зменшення  $\lambda(T)$  майже лінійно залежить від  $|T_0(T_i) - T|$ . Цей факт корелює з температурною залежністю частоти м'якої оптичної моди:  $\omega^2 \sim |T_0(T_i) - T|$ .

Наявність широкого мінімуму на температурній залежності коефіцієнта теплопровідності в околі температури структур-

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2}(\omega_a^2 + \omega_o^2) \pm \frac{1}{2} \cdot \sqrt{(\omega_a^2 - \omega_o^2)^2 + \frac{4 \cdot a^2 q^2}{\rho \cdot m}} \quad (1)$$

де  $\omega_a = \sqrt{\frac{c}{\rho}}$  - частота акустичних фононів,

$\omega_o = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$  - частота оптичного фонона,  $\alpha =$

$\alpha_T(T - T_0)$ ,  $c$  - пружний модуль,  $\rho$  - густина,  $m$  - ефективна маса атомів сегнетоактивної підгратки кристалу,  $a$  - постійна взаємодії оптичного та акустичного фононів.

Температурна залежність групової швидкості фононів з "нижньої" гілки  $\omega_-(q)$  отримана з наведеного вище співвідношення як  $v_{гр} = d\omega_-/dq$ . Для оцінки залежності  $v_{гр}(T)$  використані характерні для кристалу  $Sn_2P_2S_6$  параметри [1]:  $c \sim 3 \cdot 10^{10}$  Н м<sup>-2</sup>;  $m \sim 10^{-24}$  кг;  $\rho = 3.9 \cdot 10^3$  кг м<sup>-3</sup>;  $\alpha_T \approx 1.6 \cdot 10^6$  Дж м Кл<sup>-2</sup>К<sup>-1</sup>;  $a \sim 10^8$  м<sup>-1</sup> сек<sup>-4</sup> кг<sup>2</sup>. Розрахована температурна залежність групової швидкості фононів з вітки  $\omega_-(q)$  при

ного ФП типу зміщення можна пояснити як результат суттєвого зниження середнього значення групової швидкості теплоносучих акустичних фононів при  $T \rightarrow T_0(T_i)$ . Результати досліджень [6,7] динаміки гратки кристалів  $Sn_2P_2S_6$  і  $Sn_2P_2Se_6$  методом когерентного розсіювання теплових нейтронів підтверджують можливість саме такої причини зростання теплового опору в цих матеріалах. Адже для вказаних сегнетоелектриків наявна досить плоска м'яка оптична гілка. При  $T \rightarrow T_0(T_i)$  її частота зменшується у всій області хвильових векторів - від 0 до  $q_{max}$ . Внаслідок взаємодії оптичної гілки фононів з акустичними останні трансформуються і отримують більш "пологу" форму. При цьому зменшується групова швидкість короткохвильових акустичних фононів  $v_{сер}$ .

Для ілюстрації можливості виникнення суттєвої температурної залежності  $v_{сер}$  може бути застосована модель Дворжака [10], що описує лінійну взаємодію оптичної та акустичної гілок фононів. Частоти взаємодіючих мод

$q = 0.3q_{max}$  (Рис.5) підтверджує припущення про зменшення середнього значення швидкості  $v_{сер}$  короткохвильових акустичних фононів при  $T \rightarrow T_0$ .

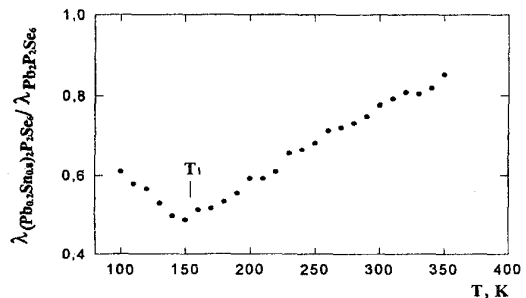


Рис.2. Зумовлена наявністю фазового переходу аномальна частина залежності  $\lambda(T)$  для кристалу  $(Pb_{0.2}Sn_{0.8})_2P_2Se_6$

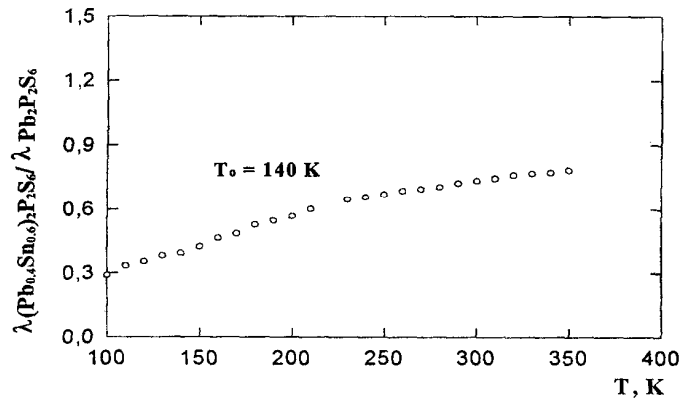


Рис. 3. Зумовлена наявністю фазового переходу аномальна частина залежності  $\lambda(T)$  для кристалу  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_2\text{P}_2\text{S}_6$

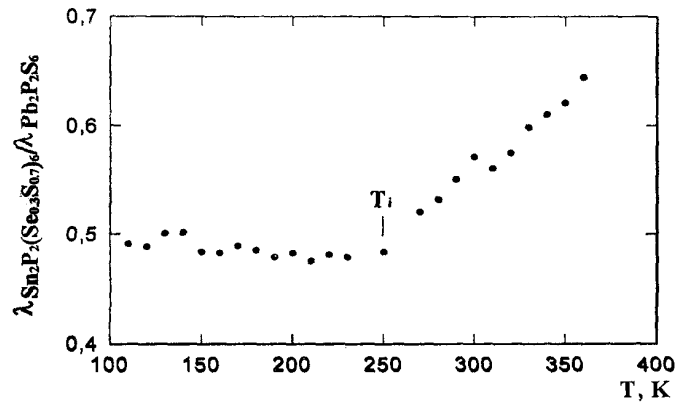


Рис. 4. Зумовлена наявністю фазового переходу аномальна частина залежності  $\lambda(T)$  для кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_2$

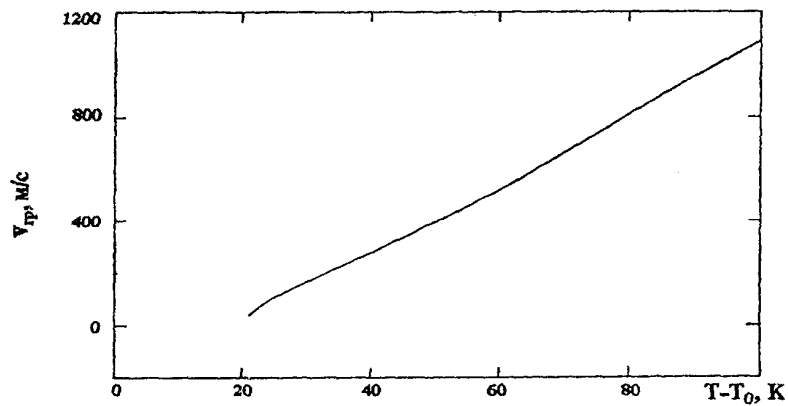


Рис.5. Температурна залежність групової швидкості акустичних фононів, розрахована з використанням співвідношення (1).

Таким чином, зі співставлення результатів досліджень кінетичних і термодинамічних властивостей, а також динаміки ґратки кристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  слідує, що спостережувані аномалії коефіцієнта фоннової теплопровідності при фазових переходах з різним характером (з параелектричної в сегнетоелектричну, або неспівмірну фазу) в основному визначаються суттєвою температурною залежністю середнього значення групової швидкості короткохвильових акустичних фононів, яка зумовлена лінійною взаємодією гілок акустичних фононів з м'якою оптичною гілкою, частота

якої зменшується при наближенні температури кристалу до  $T_0$  чи  $T_1$ .

Наявність ефективної лінійної взаємодії акустичних фононних гілок з плоскою гілкою м'яких оптичних фононів пов'язана з близькістю фазових переходів у досліджуваних сполуках до точки Ліфшица на діаграмі станів. Для більш повного опису теплопровідності кристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  необхідний розвиток моделі фононного транспорту, яка б враховувала взаємодію фононів з релаксаційною динамікою катіонів олова.

#### ЛІТЕРАТУРА.

1. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М., "Мир", 1979, 276 с.
2. Высоканский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоэлектрики семейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Свойства в окрестности точки Лифшица. Львів, 1994, 261 с.
3. Аль - Шуфи К., Ризак В. М., Ризак И. М., Приц И. П., Высоканский Ю.М., Сливка В.Ю. Теплопроводность сегнетоэлектрика  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в интервале температур 4.2 - 370 К. ФТТ, 1993, т. 35, N 8, с. 2122 - 2127.
4. Rizak V.M., Al-Shoufi K., Rizak I.M., Bokotey A.A., Vysochanskii Yu.M., Slivka V.Yu. Thermal conduction of  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  - like compounds. *Ferroelectrics*, 1997, v.192, p. 167-175.
5. Rizak V.M., Al-Shoufi K., Rizak I.M., Vysochanskii Yu.M., Slivka V.Yu. On the origin of the anomalies in the temperature dependences of thermal conduction in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  - like crystals at the phase transitions. *Ferroelectrics*, 1997, v. 192, p. 177-185.
6. Eijt S.W.H., Currat R., Lorenzo I. E., Saint - Gregoire P., Katano S., Janssen T., Hennion B., Vysochanskii Yu.M. Soft modes and phonon interactions in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  studied by means neutron scattering. *Eur. Phys.: Condens. Matter.*, 1998, v. 10, p. 4811- 4844.
7. Eijt S.W.H., Currat R., Lorenzo I. E., Saint - Gregoire P., Hennion B., Vysochanskii Yu.M. Soft modes and phonon interactions in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  studied by means neutron scattering. *Eur. Phys. I.B.*, 1998, v. 5, p. 169-178.
8. Morija K., Kuniyoshi H., Tashita K., Ozaki Y., Yano S., Matsko T. Ferroelectric phase transitions in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  and  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  crystals. *I. Phys. Soc. Jap.*, 1998, v. 67, №10, p. 3505-3511.
9. Israel R., de Gelder R., Smits I.M.M., Beurskent P.T., Eijt S.W.H., Rasing Th., van Kempen H., Maior M.M., Motrja S.F. Crystal structures of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  in the ferroelectric and paraelectric phase. *Z. für Kristallographie*, 1998, v. 213, p. 34-41.
10. Dvorak V. Mixing of acoustic and soft optic modes in ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$ . *Phys. Rev.*, 1968, v. 167, N 2, p. 525 - 528.