

**УЖГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

**АЛЬ-ШУФИ КЕНДЖ**

УДК 537.226.4

**ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ  
СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКОВ  
 $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$**

**01.04.10 – ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ  
И ДИЭЛЕКТРИКОВ**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК**

Ужгород 1994



## Диссертация-рукопись

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников  
Ужгородского государственного университета.

Научный руководитель : доктор физико - математических  
наук, профессор Высочанский В.М.

Официальные оппоненты: доктор физико - математических  
наук, профессор Кикинеші А.А.  
кандидат физико-математических  
наук, с.н.с. Кориневский Н.А.

Ведущая организация : Киевский политехнический институт.

Защита состоится 16 июня 1994г. в 14<sup>00</sup> часов на  
заседании специализированного совета К 068.07.02. при Ужгород-  
ском государственном университете по адресу: 294000, г. Ужгород,  
ул. Підгірна, 46 , Большая физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Ужгородского государственного университета, г. Ужгород,  
ул. Замкова, 7.

Автореферат разослан 12 мая 1994г.

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

Ученый секретарь  
специализированного совета,

доктор физико-математических  
наук, профессор

Д.И. Блещан

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Тепловые транспортные свойства твердых тел представляют возможность получить полную информацию о колебательных возбуждениях решетки, механизмах фонон-фононных взаимодействий, влиянии дефектности кристаллической структуры на решеточный ангармонизм. Взаимосвязь между неравновесными тепловыми свойствами и особенностями фононных спектров кристаллов, их температурным изменением ярко проявляется посредством аномалий в окрестности структурных фазовых переходов. Определяющиеся динамикой решетки микроскопические механизмы перестройки структуры и критические аномалии термодинамических функций могут быть сопоставлены для фазовых переходов различной природы. Актуальным является соотнесение данных о динамических и термодинамических свойствах кристаллов со сведениями о температурных зависимостях коэффициента теплопроводности. Такая возможность предоставляется на примере исследований теплопроводности монокристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников из системы  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ , на концентрационной фазовой диаграмме которых имеются фазовые переходы различной природы [1].

**Цель работы** заключалась в:

- исследовании температурных зависимостей коэффициента теплопроводности монокристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  по разным кристаллографическим направлениям в широком температурном интервале, включающем точки фазовых переходов между параэлектрической, сегнетоэлектрической и несоответствующей фазам;
- измерении температурных зависимостей электропроводности монокристаллов типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и определении вклада носителей заряда в перенос тепла;

- исследовании теплопроводности стекла и твердого раствора, а также влияния внешнего постоянного электрического поля и установлении вкладов дефектов, разупорядочения структуры, доменных стенок в тепловое сопротивление образцов;

- моделировании аномалий коэффициента теплопроводности в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода при учете вкладов в тепловое сопротивление неупругого и квазиупругого рассеяния акустических фононов на критических оптических фононах, вклада мягких фононов в перенос тепла с использованием данных о температурных изменениях фононного спектра кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

#### Научная новизна:

Исследованы температурные зависимости коэффициентов фоновой теплопроводности  $\lambda$  кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  по разным кристаллографическим направлениям. Установлено, что они удовлетворяют закону Эйнена ( $\lambda \sim 1/T$ ) в температурном интервале  $12 \text{ K} < T < 2\theta_D$  ( $\theta_D$  — температура Дебая соответствующего соединения). Показано, что величина  $\lambda$  пропорциональна энергии диссоциации кристаллов и обратно пропорциональна суммарной массе атомов в элементарной ячейке структуры. Обнаружены низкие значения  $\lambda$  при  $T > 2\theta_D$  и слабая его зависимость от температуры для этих соединений, определяющиеся предельно малой величиной длины свободного пробега  $l$  коротковолновых акустических фононов, сравнимой с размерами элементарной ячейки. Показано, что это явление обусловлено малой средней групповой скоростью таких фононов из-за сильного линейного взаимодействия акустических дисперсионных ветвей с низколежащими оптическими при типичном среднем времени жизни коротковолновых акустических фононов, определяющемся трехфононными процессами

переброса. Определен вклад носителей заряда в теплопроводность исследованных полупроводниковых кристаллов, составляющий около доли процента от общей теплопроводности при комнатной температуре.

Обнаружен в области низких температур на зависимости  $\lambda(T)$  кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  "фононный горб" с максимумом возле  $T_m = 11\text{K}$ , наличие которого обусловлено рассеянием теплоносущих акустических фононов на дефектах кристаллической структуры. Установлено, что для стекла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при  $T > 2\theta_D$  коэффициент теплопроводности совпадает по величине ( $0.5 \text{ Вт/мК}$ ) с его значением в кристалле этого соединения, подтверждая соизмеримость средней длины свободного пробега теплоносущих фононов при высоких температурах с размерами элементарной ячейки. При охлаждении теплопроводность стекла монотонно уменьшается вследствие понижения его теплоемкости при ограниченной средней длине свободного пробега коротковолновых фононов размером зоны структурной корреляции в разупорядоченной структуре. Показано, что температурное изменение теплопроводности кристаллов твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_2\text{P}_2\text{S}_6$  подобно наблюдаемому в стекле вследствие эффективного рассеяния коротковолновых акустических фононов на неэквивалентных взаимозамещаемых атомах катионной подрешетки.

Установлено, что вид аномалий на температурных зависимостях коэффициентов теплопроводности при различных типах фазовых переходов ( $\Phi\Pi$  второго рода из пара- в сегнетофазу для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\Phi\Pi$  первого рода из несоизмеримой в сегнетофазу для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ) определяется соотношением аномалий теплоемкости и скорости звука при предельно малой средней длине свободного пробега теплоносущих фононов. Обнаружен эффект индуцированного спонтанной поляризацией изменения анизотропии теплопроводности сегне-

тофазы  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

**Защищаемые положения:**

- I. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности монокристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и изоструктурных аналогов удовлетворяет следующему из модели Дебая закону Эйнена при  $T < 2\theta_D$  ( $\theta_D$  — температура Дебая), а при  $T > 2\theta_D$  слабо зависит от температуры, то есть наблюдается отчетливое отклонение от такой модели твердого тела в согласии с особенностями фононных спектров.
- II. Для монокристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  влияние дефектов на теплопроводность проявляется лишь в области меньших от  $\theta_D$  температур; в стекле на основе соединения из этого семейства структурное разупорядочение влияет на теплопроводность и ее изменение вплоть до  $2\theta_D$ ; для кристаллов твердого раствора разупорядочение взаимозамещаемых атомов металла в катионной подрешетки предельно уменьшает среднюю длину свободного пробега теплонесущих акустических фононов и обуславливает подобный наблюдаемому в стекле вид температурной зависимости коэффициента теплопроводности.
- III. Аномалии температурных зависимостей коэффициента теплопроводности сегнетоэлектриков  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  в окрестности фазовых переходов, происходящих при больших от  $2\theta_D$  температурах, не проявляют рост теплового сопротивления за счет неупругого и квазиупругого рассеяния акустических фононов мягкими оптическими фононами, не содержат непосредственного вклада последних в теплоперенос, не зависят от природы фазовых переходов и в основном определяются соотношением аномалий теплоемкости и скорости звука. Температурное изменение анизотропии теплопроводности в сегнетофазе связано со спонтанной поляризацией.

Практическая ценность работы состоит в том, что полученные

данные о температурной зависимости коэффициентов теплопроводности, анизотропии теплопроводности, влиянии дефектности структуры на тепловое сопротивление для монокристаллов соединений типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , твердого раствора и стекла на их основе могут быть использованы при разработке конструкций пьезоэлектрических приемников теплового излучения, гидроакустических приемников, низкотемпературных емкостных термометров на основе исследованных сегнетоэлектриков.

Апробация работы: Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: Всесоюзной конференции по физике сегнетоэластиков, г. Ужгород, 1991; Международном семинаре по физике сегнетоэлектриков - полупроводников, г. Ростов-на-Дону, 1993; The eighth international meeting on ferroelectricity, IMFS-Gaithersburg, Maryland, U.S.A. - 1993;

XIII конференции по физике сегнетоэлектриков, г. Тверь, 1992; I Украинской научной конференции молодых ученых и специалистов, Ужгород, 1992; конференциях молодых ученых Ужгородского госуниверситета 1991-1994 гг.

#### Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и содержит 168 страниц машинописного текста, 62 рисунка и список литературных источников, включающий 108 наименований.

#### Содержание работы:

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цели работы, перечислены положения выносимые на защиту, показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, приведены сведения об апробации работы, публикациях,

объеме и структуре работы.

Первая глава содержит сведения об общей теории теплопроводности диэлектриков и полупроводников. Приведены обзор литературных экспериментальных данных о характере температурной зависимости коэффициента теплопроводности сегнетовых электрических кристаллов, имеющих структурные фазовые переходы типа смещения, порядок-беспорядок. Описана методика экспериментальной автоматизированной установки для исследования теплопроводности твердых тел. Установка разработана в НПО ВНИИТРИ и использует метод стационарного продольного теплового потока.

Во второй главе приведены сведения о кристаллической структуре кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и его изоструктурных аналогов. Описаны физические свойства и температурные аномалии основных термодинамических функций кристаллов типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Сопоставляются данные о структурных фазовых переходах в кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Проанализированы имеющиеся экспериментальные и теоретические данные о динамике решетки кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Третья глава содержит результаты исследований температурных зависимостей коэффициента теплопроводности монокристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $(\text{Pb}_{0.38}\text{Sn}_{0.62})_2\text{P}_2\text{S}_6$  вдоль трех кристаллографических направлений и стекла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в широком температурном интервале. Результаты исследования температурного поведения коэффициента теплопроводности кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  приведены на (рис. I). В целом наблюдается одинаковый общий ход температурной зависимости коэффициента теплопроводности по всем направлениям. При температуре  $T = 11 \text{ K}$  обнаружен максимум теплопроводности, в интервале температур  $20 < T < 2\theta_D \text{ K}$   $\lambda(T)$  удовлетворяет закону Зейнера ( $\lambda \sim 1/T$ ), а при  $T > 2\theta_D$  наблюдается отклонение от этого закона, то есть коэффициент тепло-

проводности слабо зависит от температуры. В кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (рис.2,3,) аналогично описывается вид температурной зависимости коэффициента теплопроводности вдоль трех кристаллографических направлений. Причина отклонения температурной зависимости коэффициента теплопроводности от закона Эйнена анализируется в четвертой главе. На рис.4 пока-

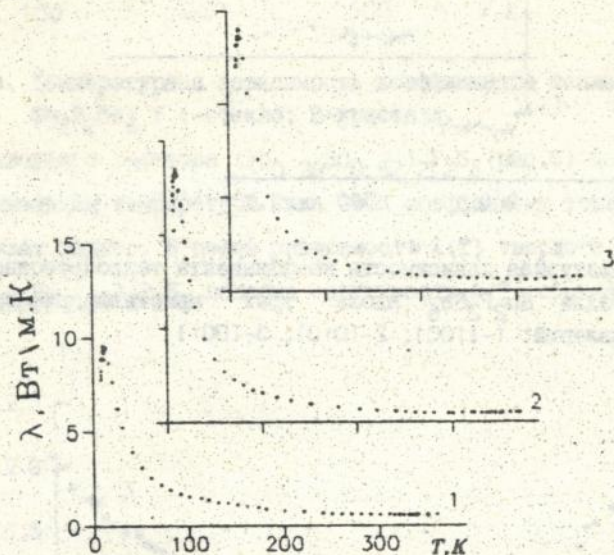


Рис.1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  вдоль трех кристаллографических направлений: 1-[100]; 2-[010]; 3-[001]

заны результаты исследований  $\lambda(T)$  в стекле на основе  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Величина  $\lambda$  в стекле близка к его величине в кристалле при  $T > 2\theta_D$ , что подтверждает слабую температурную зависимость длины свободного пробега фононов 1.

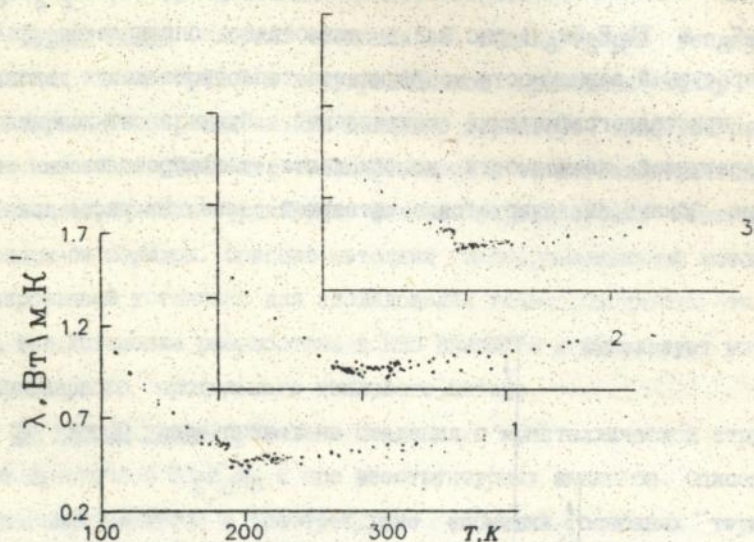


Рис.2. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  вдоль трех кристаллографических направлений: 1-[100]; 2-[010]; 3-[001]

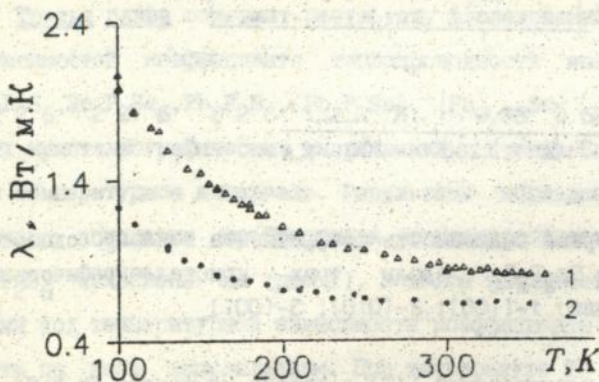


Рис.3. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристаллов: 1-  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ; 2-  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  вдоль направления [100].

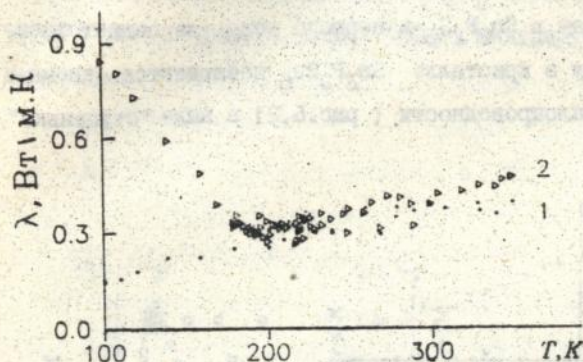


Рис.4. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  : 1-стекло; 2-кристалл.

Для твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.38}\text{Sn}_{0.62})_2\text{P}_2\text{S}_6$  (рис.5) показывает, что с понижением температуры ниже 250K коэффициент теплопроводности начинает падать. В целом зависимость  $\lambda(T)$  твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.38}\text{Sn}_{0.62})_2\text{P}_2\text{S}_6$  подобна зависимости  $\lambda(T)$  стекла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ .

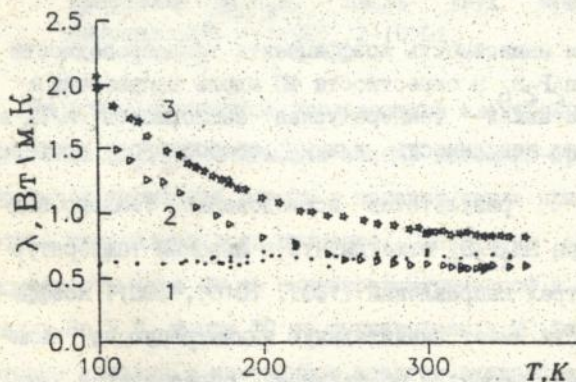


Рис.5. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристаллов: 1- $(\text{Pb}_{0.38}\text{Sn}_{0.62})_2\text{P}_2\text{S}_6$  ; 2- $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ; 3- $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  вдоль направлений [100].

При сегнетоэлектрических фазовых переходах второго рода из сегнетофазы в парафазу в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и первого рода из сегнетофазы в несоизмеримую фазу в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  наблюдаются аномалии коэффициента теплопроводности (рис. 6, 2) в виде "ступеньки".

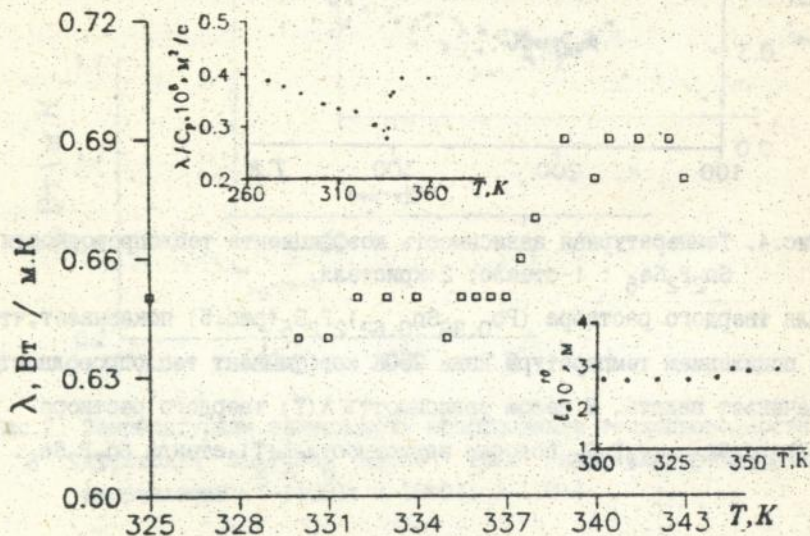


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в окрестности ФП вдоль направления  $[001]$ . На вставках - температурная зависимость  $\lambda/C_p$  и температурная зависимость длины свободного пробега фононов.

На основании результатов исследований теплопроводности кристаллов типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  отметим, что в широком температурном интервале для трех направлений  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  коэффициент теплопроводности имеет значительную анизотропию по величине. Это при условии  $l = \text{const}$ , по-видимому, определяется анизотропией скоростей распространения звука в кристалле. Отметим, что зависимости  $\lambda(T)$  вдоль направлений  $[100]$  и

[010] в сегнетофазе кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  пересекаются при температуре  $T=80$  К (рис.7). Такой эффект индуцируется спонтанной поляризацией.

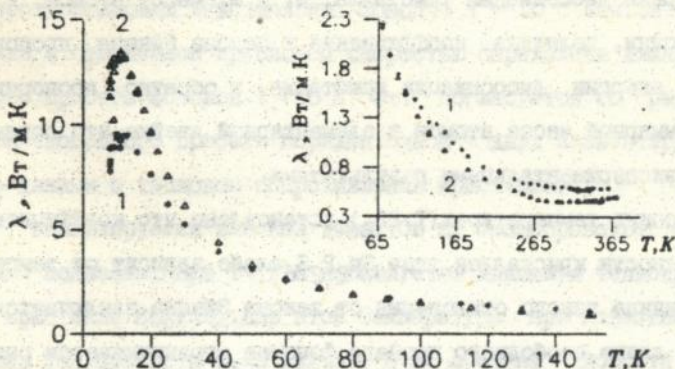


Рис.7. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  вдоль двух кристаллографических направлений: 1-[100]; 2-[010].

На основании данных исследований электропроводности кристаллов типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  с помощью закона Видемана-Франца установлено, что вклад носителей заряда в перенос тепла при комнатной температуре составляет доли процента. Обнаружены аномалии электропроводности: при ФП из сегнетозлектрической в парафазу для кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и при ФП из сегнетофазы в НС фазу для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , которые связаны с изменением энергии активации носителей заряда из-за возникновения спонтанной поляризации.

Четвертая глава содержит анализ полученных экспериментальных результатов. Как видно из рис.1 - 3 при температурах  $T < 2\theta_D$

коэффициент теплопроводности кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и его аналогов удовлетворяет закону Эйнена ( $\lambda \sim 1/T$ ). В этой области согласно формуле [2]:

$$\lambda \sim \frac{U_0^{3/2}}{\sqrt{M_1 + M_2} \cdot \tau_0^2} \times \frac{1}{KT} \quad (1)$$

где  $U_0$  — энергия диссоциации кристалла,  $M_1$  и  $M_2$  — массы атомов,  $\tau_0$  — период цепочки, величина коэффициента в законе Эйнена пропорциональна энергии диссоциации кристалла и обратно пропорциональна суммарной массе атомов в элементарной ячейке что согласуется с экспериментальными результатами.

При высоких температурах ( $T > 2\theta_D$ ) установлено, что коэффициент теплопроводности кристаллов типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  слабо зависит от температуры. Причина такого отклонения от закона Эйнена заключается в том, что длина свободного пробега фононов ограничивается размерами элементарной ячейки. Такое предположение подтверждается тем, что при  $T > 2\theta_D$  температурное поведение теплопроводности монокристалла подобно наблюдаемому в стекле. Согласно соотношению [3]

$$\lambda = \frac{1}{3} C_p \cdot V \cdot l = \frac{1}{3} C_p \cdot V^2 \cdot \tau \quad (2)$$

с использованием экспериментальных значений теплоемкости  $C_p = 240$  Дж/моль К, средней скорости звука  $V = 3 \cdot 10^3$  м/сек и при значении  $\lambda = 1$  Вт/м·К получаем длину свободного пробега фононов  $l$  порядка одной-двух элементарных ячеек. В этом случае согласно [4] тепло передается путем обмен квантами энергии между соседними атомами.

С другой стороны согласно соотношению Ландау-Румера для затухания высокочастотного звука с частотой  $\omega$  при температурах больших дебаевской

$$\Gamma = \omega T/M v^2,$$

где  $M$  — масса элементарной ячейки. Для кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , например, затухание продольного ультразвука вдоль оси  $[010]$   $\alpha = \Gamma/V = 0.8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и ширина линии в спектре МБР для продольного акустических фононов с  $q \parallel Y$  равна  $0.1 \text{ см}^{-1}$ . При этом, с использованием известных данных  $V = 3 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$  для  $q = 0.1 q_{\text{max}}$  ( $q_{\text{max}} = q_{\text{ЗБ}} = 10^8 \text{ см}^{-1}$ ) определено  $\Gamma \approx 10^{12} \text{ Гц}$ , то есть время жизни коротковолновых акустических фононов  $\tau \approx 10^{-12} \text{ сек}$ . За такие времена с отмеченной групповой скоростью определена длина свободного пробега фононов  $l \approx 10 \text{ \AA}$ . Это согласуется со средней длиной свободного пробега порядка одной — двух элементарных ячеек по данным о тепловом сопротивлении кристаллов.

Анализируется влияние дефектов на теплопроводность. Как выше было показано, при  $T = 11\text{К}$  наблюдается максимум теплопроводности в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Для этой температуры при известных значениях теплоемкости  $C_p = 9 \text{ Дж/моль К}$  и средней скорости звука  $V = 2500 \text{ м/сек}$  определено значение длины свободного пробега фононов  $l = 0.258 \text{ мкм}$ . Такая величина  $l$  обусловлена рассеянием фононов на дефектах с концентрацией  $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Также отметим, что  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при  $T < T_0 = 337\text{К}$  находится в сегнетоэлектрической фазе и здесь возможно влияние на теплоперенос рассеяние фононов на доменных стенках. Однако размеры доменов уже при комнатной температуре достигают десятки микрон. Это позволяет предполагать, что рассеяние фононов на доменных стенках не является преобладающим механизмом в тепловом сопротивлении при низких температурах. Исследования температурной зависимости коэффициента теплопроводности монокристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  подтверждают этот вывод. Таким образом, отсутствие экспоненциального участка на  $\lambda(T)$  для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  связано с рассеянием фононов на дефектах.

Особого внимания заслуживает тот факт, что при высоких тем-

пературах ( $T > 2\theta_D$ ) теплопроводность стекла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  близка к теплопроводности кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Это подтверждает вывод о том, что для кристаллов из системы  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при  $T > 2\theta_D$  длина свободного пробега фононов близка к размерам элементарной ячейки. В кристалле твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.38}\text{Sn}_{0.62})_2\text{P}_2\text{S}_6$  вследствие значительной неэквивалентности ионных радиусов и масс взаимозамещаемых катионов  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  имеется заметная неэквивалентность соседних элементарных ячеек. Однако сохраняется трансляционная периодичность анионной подрешетки. По этой причине коротковолновые фононы из акустических ветвей имеют ограниченную размерами элементарной ячейки длину свободного пробега во всем температурном интервале, даже при  $T < \theta_D$ .

Таким образом, температурное изменение теплопроводности в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при низких температурах определяется рассеянием фононов на дефектах. При увеличении структурного беспорядочения в твердом растворе  $(\text{Pb}_{0.38}\text{Sn}_{0.62})_2\text{P}_2\text{S}_6$  и стекле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  этот механизм становится преобладающим во всем температурном интервале.

Проведено численное моделирование процессов переноса тепла сегнетоэлектрического кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в окрестности ФП второго рода. Как хорошо известно [3], коэффициент теплопроводности определяется соотношением

$$\lambda = \frac{1}{2\pi^2 v} \int_0^{\omega_{\max}} \hbar \omega^3 \tau_0 \frac{(\hbar\omega/kT^2) \exp(\hbar\omega/kT)}{[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^2} d\omega \quad (4)$$

где  $\tau_0$  — время релаксации,  $\omega_{\max} = \omega_D = kv_D/\hbar$ . В приближении времени релаксации, влияние возникающих в области структурного ФП дополнительных механизмов рассеяния фононов может быть

учтено добавлением в полное транспортное время релаксации  $\tau_0$  соответствующих компонент  $\tau_1$ , соответствующих 1-тому механизму рассеяния фононов:

$$\tau_0^{-1} = \sum_1 \tau_1^{-1} \quad (5)$$

Для моделирования температурной зависимости коэффициента теплопроводности необходимо учитывать, по крайней мере три фактора: уменьшение времени жизни акустических теплоносущих фононов за счет неупругого рассеяния на критических фононах из мягкой оптической ветви; уменьшение времени жизни акустических теплоносущих фононов за счет их квазиупругого рассеяния вследствие наличия центрального пика; вклад в теплоперенос от мягких оптических фононов вследствие увеличения их групповой скорости в окрестности ФП. Показано, что первые два механизма приводят к минимуму, а рост групповой скорости оптических фононов из мягкой ветви обуславливает максимум теплопроводности при ФП. На эксперименте для кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  вдоль трех кристаллографических направлений при ФП наблюдается аномалия в виде "ступеньки"

Близость ФП к точке Лифшица обуславливает малость дисперсии мягкой оптической моды, что в свою очередь приводит к низким значениям групповой скорости акустических фононов. В результате при типичных временах жизни фононов длина свободного пробега фононов предельно коротка - порядка размеров элементарной ячейки. Таким образом, дополнительные механизмы рассеяния фононов уже не могут проявляться в уменьшении их длины свободного пробега, что исключает возможность проявления минимума на зависимости  $\lambda(T)$  при ФП.

С другой стороны, хотя в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  реализуется ФП типа смешения, мягкая мода при  $T_0$  сглаживается не полностью - она

"тормозится" из-за взаимодействия с релаксационными возбуждениями, проявляющимися посредством центрального пика. Следовательно, групповая скорость оптических фононов из мягкой ветви очевидно при  $T \rightarrow T_0$  существенно не возрастает. Таким образом, отсутствуют причины проявления максимума на зависимости  $\lambda(T)$  в окрестности  $T_0$ .

В итоге, температурное поведение теплопроводности кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при сегнетоэлектрическом ФП задается условием  $\lambda = \text{const}$  и определяется соотношением температурных аномалий теплоемкости и средней скорости звука (рис.6). Установлено, что аномалии  $\lambda(T)$  при ФП из парафазы в несоразмерную и из НС в сегнетоэлектрическую фазу кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  обусловлены температурным поведением удельной теплоемкости и средней скорости звука.

В заключение диссертации сформулированы основные результаты работы:

1. Измерены температурные зависимости коэффициента теплопроводности  $\lambda$  монокристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  вдоль трех кристаллографических направлений. Они удовлетворяют закону Эйнена ( $\lambda \sim 1/T$ ) в интервале температур  $12\text{K} < T < 2\theta_D$  ( $\theta_D$  — температура Дебая соответствующего соединения), при этом величина коэффициента теплопроводности пропорциональна энергии диссоциации кристаллов и обратно пропорциональна суммарной массе атомов в элементарной ячейке структуры.
2. Для кристаллов семейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при  $T > 2\theta_D$  коэффициент теплопроводности принимает низкие значения ( $\lambda < 1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ) и слабо зависит от температуры из-за соразмерности средней длины свободного пробега теплонесущих коротковолновых акустических фононов с размерами элементарной ячейки, что обусловлено малой

- средней групповой скоростью таких фононов.
3. На температурной зависимости  $\lambda(T)$  кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при низких температурах отсутствует экспоненциальный участок из-за низкого значения  $\theta_D$ . При  $T \approx 11\text{K}$  наблюдается максимум теплопроводности, обусловленный рассеянием теплоносущих акустических фононов на дефектах кристаллической структуры.
  4. Величина коэффициента теплопроводности стекла на основе  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при  $T > 2\theta_D$  близка к его значению для монокристаллов этого соединения и монотонно уменьшается при понижении температуры. Зависимость  $\lambda(T)$  для монокристаллов твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.38}\text{Sn}_{0.62})\text{P}_2\text{S}_6$  подобна наблюдаемой для стекла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  и коррелирует с температурным изменением теплоемкости. Отмеченные особенности теплопереноса обусловлены ограничением длины свободного пробега теплоносущих фононов размером зоны структурной корреляции в стекле и эффективным рассеянием на существенно отличающихся атомах катионной подрешетки в твердом растворе.
  5. В окрестности  $\Phi\text{II}$  второго рода из параэлектрической в сегнетофазу для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\Phi\text{I}$  первого рода из несоизмерной в сегнетофазу для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  обнаружены аномалии на температурных зависимостях коэффициентов теплопроводности определяющиеся соотношением аномалий удельной теплоемкости и скорости звука.
  6. Проведено численное моделирование аномалий теплопроводности в окрестности сегнетозлектрического  $\Phi\text{II}$  второго рода с использованием параметров фононного спектра кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и при учете неупругого и квазиупругого рассеяния акустических фононов на мягких оптических фононах, а также вклада последних в перенос тепла.
  7. В сегнетозлектрической фазе кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  обнаружено

индуцированное спонтанной поляризацией температурное изменение анизотропии теплопроводности, определяющееся характером изменений групповых скоростей акустических фононов по различным кристаллографическим направлениям.


8. Данные измерений электропроводности кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в широком температурном интервале отражают ее активационный характер с энергией активации  $U=0,79\text{В}$ . Аномалии электропроводности при фазовых переходах связаны с возникновением спонтанной поляризации. Определенный с помощью соотношения Видемана-Франца вклад носителей заряда в теплопроводность полупроводниковых кристаллов типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при комнатной температуре составляет доли процента от величины общей теплопроводности.

#### ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Высочанский Д.М., Сливка В.Д. "Точка Лифшица на диаграммах состояний сегнетоэлектриков" УФН, 1992, т.162, N.2, с.139.
2. Конторова Т.А. "О тепловом расширении и теплопроводности некоторых кристаллов". ЖТФ, I 956, т. XXVI, N.9, с.2021.
3. Берман Р. "Теплопроводность твердых тел", М., "Мир", 1979, 276с.
4. Коффе А.Е. // ФТТ, 1959, т. I, N. I, с.160.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Температурное поведение теплопроводности кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  со структурным фазовым переходом/ К.Аль-Шуфи, В.М.Ризак, И.М.Ризак, А.А.Сейковская// В сб.: тезисы докладов 5

- Всесоюзной школы-семинара по физике сегнетовластиков. Ужгород, 1991. - С.115.
2. Температурное поведение теплопроводности монокристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в интервале температур 6-360 К. /К.Аль-Шуфи, В.М.Ризак, И.М.Ризак, А.А.Сейковская//В сб.: тезисы докладов 6 научной конференции молодых ученых и аспирантов.- Ужгород, 1991. - С.46.
  3. Анизотропия теплопроводности сегнетовэлектрика  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в интервале температур 4.2-370 К. / К.Аль-Шуфи, И.М.Ризак, В.М.Ризак, Ю.М.Высочанский, И.П.Приц //В сб.: тезисы докладов XIII конференции по физике сегнетовэлектриков. -г.Тверь, 1992. - Т.2., - С.20.
  4. Теплопроводность монокристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в интервале температур 4.2-370 К /К.Аль-Шуфи, И.М.Ризак, В.М.Ризак // В сб.: тези доповідей I Української наукової конференції молодих вчених і спеціалістів. - м.Ужгород, 1992. - С.86 - 88.
  5. Теплопроводность сегнетовэлектрика  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в интервал температур 4.2-370 К. /К.Аль-Шуфи, В.М.Ризак, И.М.Ризак, И.П.Приц, Ю.М.Высочанский, В.Ю.Сливка // ФТТ. - 1993. Т.35, №8, С.2122 - 2127.
  6. Heat conductivity of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  ferroelectric crystals and its isostructural analogs / V.M.Rizak, K.Al-Shufi, I.M.Rizak et al. //The eighth international meeting on ferroelectricity. IMP8-Gaithersburg, Maryland, U.S.A. - 1993. - P.219.
  7. Теплопроводность сегнетовэлектриков-полупроводников. /К.Аль-Шуфи, В.М.Ризак, И.М.Ризак, Ю.М.Высочанский // Тезисы докладов международного семинара по физике сегнетовэлектриков-полупроводников. Ростов-на-Дону, 1993. - С.39.
- 





AB 30.146

**AB 30.146**