

Р.М. Біланич, А.А. Когутич, Р.М. Євич, С.І. Перечинський

Квазіпружне розсіювання світла і перенесення тепла в кристалах $Pb_2P_2S_6$

Ужгородський національний університет, Науково-дослідний інститут фізики і хімії твердого тіла, вул. Волошина, 54, м. Ужгород, Закарпатська область, 88000, e-mail: bilanychrostik@yandex.ru

За допомогою аналізу центрального піку в спектрах мандельштам-бріллюєнівського розсіювання (МБР) світла досліджено квазіпружне релєєвське розсіювання у кристалах $Pb_2P_2S_6$. Виявлено розходження емпіричних і розрахованих (в термінах термодинамічної теорії) даних для півширини спектральних ліній при низьких температурах, пов'язане з кросовером від гідродинамічного режиму до режиму без зіткнень. Для розглядуваних об'єктів експериментально отримано температурні залежності часу релаксації, середньої групової швидкості та довжини вільного пробігу короткохвильових фононів, що переносять тепло.

Ключові слова: квазіпружне розсіювання, параметр Грюнайзена, час релаксації, довжина вільного пробігу.

Стаття постуила до редакції 12.07.2013; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Кристали $Sn_2P_2S_6$, $Pb_2P_2S_6$ і тверді розчини на їх основі цікаві з точки зору експериментальних досліджень завдяки можливості їхнього широкого практичного застосування в піро- і п'єзоелектричних перетворювачах, теплових і акустичних приймачах, адже мають хорошу піроелектричну добротність і п'єзоелектричну чутливість, а також виступають як перспективні інструменти динамічної голографії. Так як ці об'єкти можуть бути застосовані в акустооптиці, то важливим питанням є дослідження в них релєєвського розсіювання, перенесення тепла і оцінка ангармонічності сил, що діють між їх атомами і молекулами. Тому в даній статті ми розглядаємо центральний пік (незміщену компоненту) в спектрах мандельштам-бріллюєнівського розсіювання (МБР), який може бути представлений як суперпозиція квазіпружної і пружної компоненти, оцінюємо параметр Грюнайзена як міру ангармонізму коливачів ґратки, а також аналізуємо основні характеристики переносу тепла в кристалах $Pb_2P_2S_6$.

I. Дослідження квазіпружного розсіювання світла

Основними механізмами квазіпружного розсіювання світла є флуктуації ентропії, флуктуації густини фононів, сильно затухаючі м'які моди, домішки, дефекти і ін. Так як в реальних кристалах

до появи центрального піку можуть одночасно призводити декілька з цих механізмів, виявити який з них вносить основний вклад є досить важкою задачею. В даному параграфі спробуємо проаналізувати незміщену релєєвську компоненту і пояснити температурну залежність її півширини Γ_R .

Півширину релєєвського розсіювання отримано розкладом на спектральні контури незміщеної компоненти в спектрах МБР, один з яких, для прикладу, представлений на рис. 1. Квазіпружна релєєвська компонента описується формою Лоренца і представлена на рис. 2 штрих пунктирною лінією. Пружна компонента (пунктирна лінія) описується гаусівською кривою – це апаратна функція (див. рис. 2). Спектри релєєвського і МБР отримувались за допомогою методики, описаної в [1]. Півширина апаратної функції для інтерферометра, що використовувався при дослідженнях, становить $0,067 \text{ см}^{-1}$.

Півширину спектральної лінії квазіпружного релєєвського розсіювання також можна розрахувати з термодинамічної теорії [2], яка передбачає незміщену компоненту лоренцевої форми:

$$\Gamma_R = D_{th} q^2, \quad (1)$$

де q – хвильовий вектор фононів, D_{th} – коефіцієнт температуропровідності. Виходячи з означення D_{th} , можна записати

$$\Gamma_R = \frac{c}{rC_V} q^2. \quad (2)$$

Тут C_V – теплоємність, c – коефіцієнт теплопровідності, r – густина. Всі ці величини і їх температурні залежності є для кристалів $Pb_2P_2S_6$ визначеними [3-6], тому ми розрахували півширини спектральних ліній квазіпружного розсіювання для напрямків $q \parallel [010]$ та $q \parallel [001]$, і, побудувавши їх температурну залежність, порівняли їх з даними, отриманими з досліджень МБР світла в цих кристалах (рис. 3). Також для розглядуваних кристалів ми оцінили поведінку температуропровідності при зміні температури (рис. 4). З розрахованих залежностей видно, що при зменшенні температури спектральна півширина квазіпружного розсіювання збільшується.

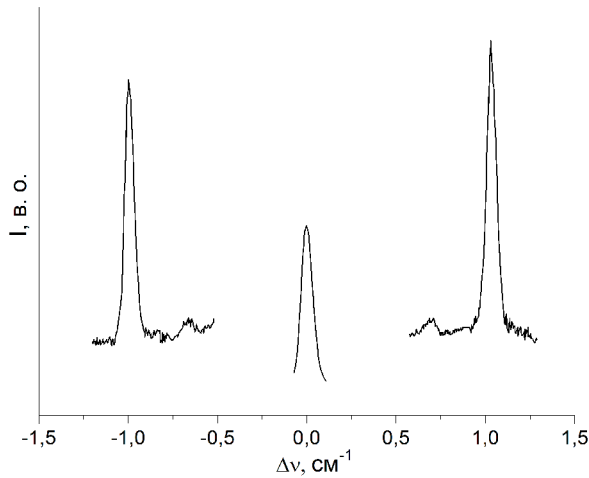


Рис. 1. Спектр МБР кристалу $Pb_2P_2S_6$, отриманий в 180° геометрії розсіювання світла при температурі 292.4 K для поширення акустичної хвилі в напрямку $q \parallel Z(X X)-Z$.

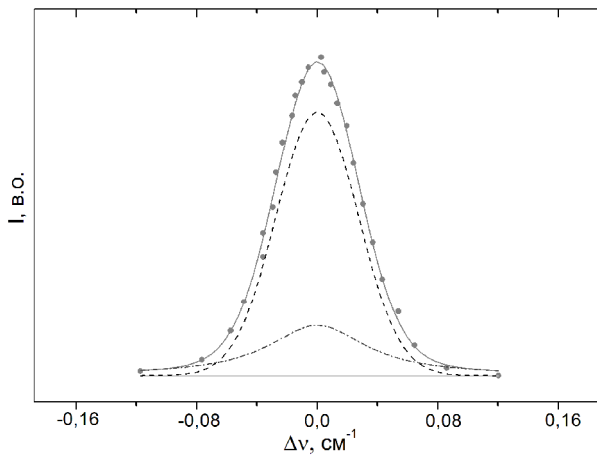


Рис. 2. Розклад центрального піку розсіювання світла на спектральні лінії в кристалі $Pb_2P_2S_6$ при 156 K для поширення акустичної хвилі в напрямку $q \parallel Z(X X)-Z$. Пружна компонента (функція роздільної здатності пристрою, яка має форму гаусівської кривої) позначена пунктирною лінією. Лоренціан (квазіпружна релеївська компонента) позначений штрих пунктирною лінією. Суцільна лінія – загальна апроксимаційна крива.

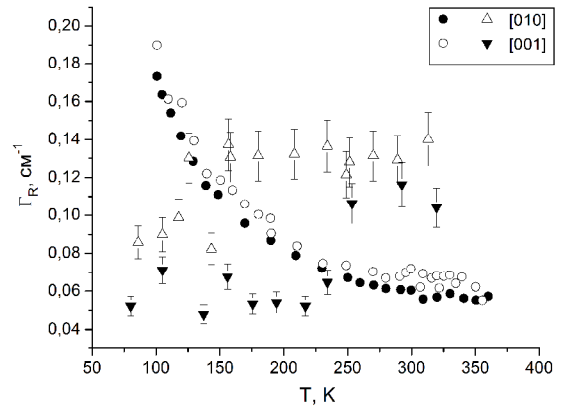


Рис. 3. Оцінка температурної залежності півширини квазіпружного розсіювання для $q \parallel [010]$ (\circ – розраховано згідно формули (2), Δ – з експерименту) і $q \parallel [001]$ (\bullet – розраховано згідно формули (2), \blacktriangledown – з експерименту) в кристалі $Pb_2P_2S_6$.

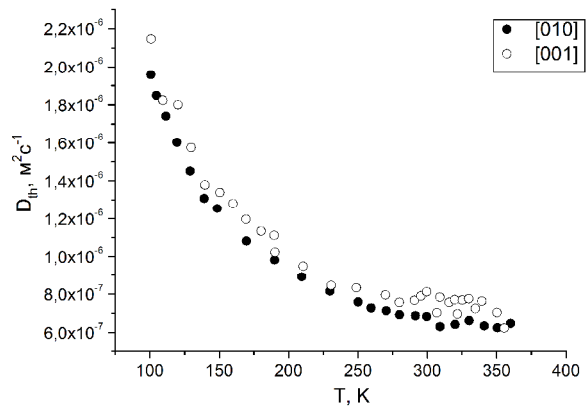


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнта температуропровідності для $Pb_2P_2S_6$.

Експеримент показує зменшення відповідної півширини при низьких температурах. Очевидно, таке розходження пов'язане з кросовером від гідродинамічного режиму до режиму без зіткнень [2]. Відхилення отриманих нами залежностей від розрахованих при більш високих температурах можна пояснити флуктуаційним вкладом. Також потрібно відмітити, що для обох розглядуваних напрямків є наявна деяка різниця між експериментально отриманими величинами Γ_R вище 200 K, яка виникає за рахунок сильної анізотропії досліджуваних кристалів.

II. Параметр Грюнайзена і характеристики перенесення тепла

Параметр Грюнайзена є однією з важливих характеристик динаміки кристалічної ґратки. Він відображає особливості і характер розподілу фононного спектру, входить у рівняння стану і є мірою ангармонічності сил, які діють в кристалі.

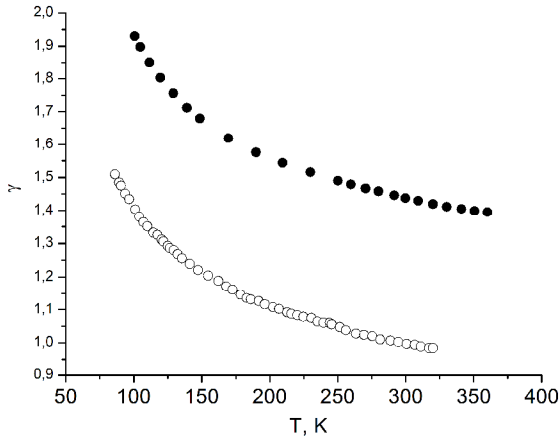


Рис. 5. Температурна залежність термодинамічних параметрів Грюнайзена для кристалів $Pb_2P_2S_6$ (●) та $Pb_2P_2S_6$ (○).

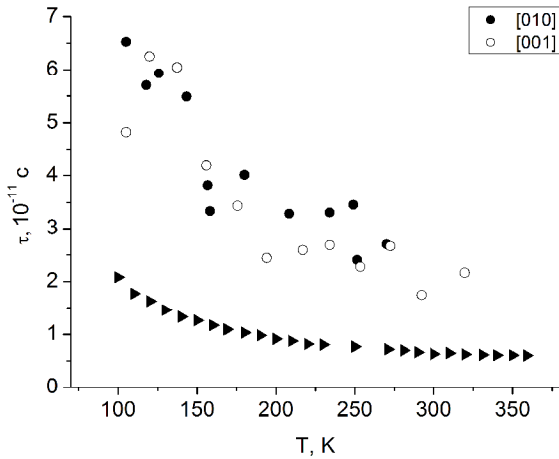


Рис. 6. Час релаксації (середній час вільного пробігу) теплонесучих фононів $Pb_2P_2S_6$. ▶ – розраховано в роботі [5].

Величину параметра Грюнайзена ми розраховували згідно термодинамічного співвідношення [7]:

$$g = \frac{\beta B_s V}{C_V}, \quad (3)$$

де β – коефіцієнт об'ємного теплового розширення, V – молярний об'єм, B_s – адіабатичний модуль об'ємного стиснення. Відповідні характеристики для сполуки $Pb_2P_2S_6$ також добре відомі [3-6]. Розрахунки показують монотонне зменшення величини термодинамічного параметра Грюнайзена з ростом температури. При цьому він залишається додатним у всьому інтервалі температур. Також для порівняння ми розраховували термодинамічний параметр Грюнайзена для кристалів $Pb_2P_2Se_6$. Його температурна поведінка виявилась абсолютно подібною до залежності $\gamma(T)$ для $Pb_2P_2S_6$ (див. рис. 5). Зростання параметру Грюнайзена із пониженням температури може вказувати на посилення ангармонізму міжатомних зв'язків в досліджуваних об'єктах.

Розглядаючи теорію Ахієзера для взаємодії акустичних фононів з теплонесучими фононами [8] і

враховуючи, що $\Gamma_R = \frac{1}{3} \bar{u} \bar{l} q^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{\bar{u}}{u_{Br}} \right) w_{Br}^2 t$,

можна отримати вирази для розрахунку часу життя τ , середньої групової швидкості \bar{u} та середньої довжини вільного пробігу \bar{l} останніх:

$$t = \frac{3 \rho m u^2 \Gamma_{Br}}{C_V g^2 w_{Br}^2 T}, \quad (4)$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3 u_{Br}^2 \Gamma_R}{w_{Br}^2 t} = \frac{C_V g^2 \Gamma_R T}{\rho m \Gamma_{Br}}, \quad (5)$$

$$\bar{l} = \bar{u} t. \quad (6)$$

Раніше в роботах [3, 4] на основі співставлення даних про температурну залежність теплоємності C_p і швидкості ультразвуку було показано, що для розглядуваних кристалів при температурі близькій до 300 К, \bar{l} становить біля 10 Å. У роботі [9] автор припускає, що така мала величина середньої довжини вільного пробігу при високих температурах зумовлена відносно малою груповою швидкістю теплонесучих короткохвильових акустичних фононів. У роботі [10] в широкому температурному інтервалі детально висвітлено особливості перенесення тепла в кристалах $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$. Щодо $Pb_2P_2S_6$, то є відповідні дані в роботі [5]. Однак автором представлена температурна залежність довжини вільного пробігу лише при високих температурах, при чому середня групова швидкість теплонесучих фононів отримана з використанням результатів розрахунків у моделі жорстких іонів. В даній роботі ми представляємо і обговорюємо особливості перенесення тепла для $Pb_2P_2S_6$ від порівняно високих (≈ 320 К) і до низьких температур (100 К). Важливим є те, що отримані експериментально із спектрів розсіювання Релея і МБР температурні залежності величин t , \bar{l} і \bar{u} з використанням співвідношень (4) - (6), можна безпосередньо порівняти з відповідними даними роботи [5].

Часи релаксації теплонесучих фононів для кристалу $Pb_2P_2S_6$, розраховані з допомогою виразу (4) для двох кристалографічних напрямків [010] і [001], приблизно рівні 10^{-12} с, і при нагріванні зменшуються (рис. 6). Порівнюючи цей результат з даними роботи [5], бачимо подібну температурну залежність. Причиною того, що отримані нами часи життя теплонесучих фононів є по величині трохи більші за відповідні часи в [5], може бути завищене при розрахунках автором відповідної праці значення середньої групової швидкості теплонесучих фононів, адже у значній області хвильових векторів спостерігається складна залежність $w(q)$ [11].

Температурні залежності середніх значень групових швидкостей і довжин вільного пробігу теплонесучих акустичних фононів у напрямках $q \parallel [010]$ і $q \parallel [001]$, розрахованих з допомогою (5) і (6), представлені на рис. 7 і рис. 8, відповідно.

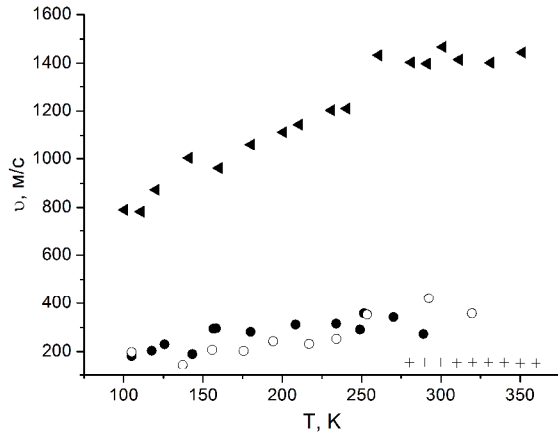


Рис. 7. Середня групова швидкість теплонесучих короткохвильових фононів кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для напрямків [010] (●) і [001] (○). Для порівняння приведені дані для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (+) і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (▲), розраховані в [5].

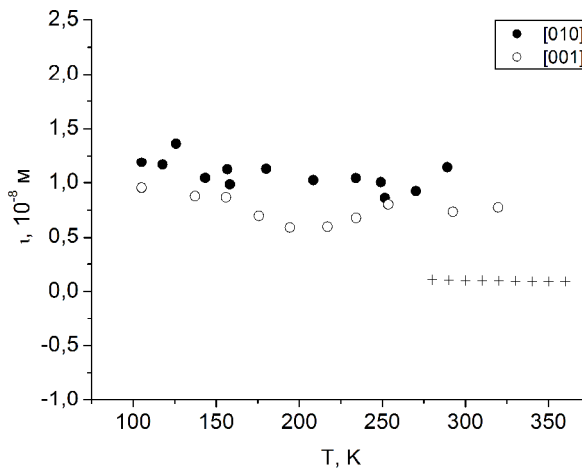


Рис. 8. Довжини вільного пробігу теплонесучих фононів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для порівняння приведені дані для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (+), розраховані в [5].

Розраховані в [5] залежності $\bar{v}(T)$ і $\bar{l}(T)$ для порівняння також приведені на цих рисунках символами +. Також на рис. 7 для наочності ми відобразили залежність $\bar{v}(T)$ кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [5]. При охолодженні середні значення групових

швидкостей зменшується як для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, так і у випадку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Причому величини \bar{v} в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у кілька разів більші ніж у $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при відповідних температурах. Довжина вільного пробігу короткохвильових фононів із ростом температури зменшується, тобто є наявною «класична» поведінка для залежності $\bar{l}(T)$, як і для більшості твердих тіл [12]. Причому зменшення величини \bar{l} з T відбувається повільно, що більш характерно для склоподібних речовин.

Висновки

Експериментально одержані дані по релєвському розсіюванню світла в кристалах $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ показують зменшення спектральної півширини квазіпружного розсіювання при низьких температурах. Розраховані відповідно до термодинамічної теорії півширини навпаки збільшуються з пониженням температури. Таке розходження пов'язане з кросовером від гідродинамічного режиму до режиму без зіткнень. Розходження розрахованих величин Γ_R з експериментом при високих температурах пояснюється флуктуаційними вкладками. З розрахунків отримано термодинамічний параметр порядку для досліджуваних кристалів, який з ростом температури монотонно зменшується і залишається додатним у всьому інтервалі температур.

Виходячи з теорії Ахієзера і враховуючи експериментальні дані по релєвському і мандельштам-бріллоєнівському розсіюванню, розраховано часи релаксації, середні значення групових швидкостей і довжин вільного пробігу теплонесучих фононів досліджуваних кристалів. Отримані результати узгоджуються з наявними в літературі і дають більш поглиблену інформацію про перенесення тепла в кристалах $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Біланіч Р.М. - молодший науковий співробітник;
Євич Р.М. - кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;
Козутич А.А. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Перечинський С.І. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] A.A. Kogutich, R.M. Єvich, R.M. Bilanich, S.I. Perechins'kij, *Naukovij visnik UzhNU. Serija Fizika* 22, 25 (2008).
- [2] A. Koreeda, T. Nagano, S. Ohno, S. Saikan, *Phys. Rev. B*, 73(2), 024303-1 (2006).
- [3] I.M. Rizak. *Dinamika reshетки i termodinamicheskie svojstva segnetoelektricheskikh kristallov (PbySny-1)2P2(SexS1-x)6: Dis. ... kand. fiz.- mat. nauk: 01.04.10 (Uzhgorod: UzhGU, 1992).*
- [4] [V.M. Rizak, K. Al'-Shoufi, I.M. Rizak, A.A. Bokotey, Yu. M. Vysochanskii, V. Yu. Slivka, *Ferroelectrics* 192(1), 167 (1997).
- [5] O.O. Bokotey. *Javishha perenesennja i dinamiki rratki pri fazovih perehodah v segnetoelektrikah-apivprovidnikah tipu Sn2P2S6: Dis. ... kand. fiz.- mat. nauk: 01.04.10 (Uzhgorod: UzhDU, 1996).*
- [6] O.G. Slivka *Barichni efekti ta polikritichni javishha segnetoaktivnih napivprovidnikah grupi A2IVB2VC6VI iz nespivmirmimi fazami, (avtoref. dok. dis., Grazhda, L'viv, 2003).*
- [7] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid state physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).

- [8] A.I. Akhiezer, On the sound absorption in solids, *J. Phys. USSR* 1, 277 (1939).
- [9] K. Al'-Shufi, *Teploprovodnost' segnetopoluprovodnikov Sn(Pb)2P2(Se)6*: Dis. ... kand. fiz.- mat. nauk: 01.04.10 (Uzhgorod: UzhGU, 1996).
- [10] A.A. Kogutich. *Nepruzhne rozsijuvannja svitla ta akustichni vlastivosti segnetoelektrichnih kristaliv Sn2P2(SexS1-x)6*: Dis. ... kand. fiz.- mat. nauk: 01.04.10 (Uzhgorod: UzhNU, 2010).
- [11] S. W.H. Eijt, R. Currat, J. E. Lorenzo, P. Saint-Grégoire, B. Hennion and Yu. M. Vysochanskii, *Eur. Phys. J. B.* 5, 169 (1998).
- [12] V.S. Oskotskij, I.A. Smirnov, *Defekty v kristallah i teploprovodnost'* (Nauka, Lenigrad, 1972).

R.M. Bilanych, A.A. Kohutych, R.M. Yevych, S.I. Perechinskii

Quasielastic Light Scattering and Heat Transfer in $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Crystals

By analyzing of the central peak on Brillouin light scattering spectra, quasielastic scattering light of $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals was investigated. It was found the differences between empirical and calculated (in terms of thermodynamic theory) data for the half-width of the spectral lines at low temperatures, which is associated with a crossover from the hydrodynamic regime to the regime without collisions. For objects under consideration, the temperature dependence of the relaxation time, the average group velocity and the mean free path of short-phonons that carry heat were experimentally obtained.

Key words: quasielastic scattering, Grüneisen parameter, relaxation time, mean free path.