ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 538.911

М.Н. Дядюк
Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор В.И. Алтухов

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА $T_c(x)$ И ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ A^4B^6 И ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $A_{1-x}B_xC$

В рамках вибронной теории сегнетоэлектрических фазовых переходов, обусловленных электрон-фононным взаимодействием, получены критерии возникновения таких переходов и рассчитаны их основные характеристики. Рассмотрено поведение температуры фазового перехода от состава $T_c(x)$ и проводимости $\sigma_x(T)$ от температуры соединений A^4B^6 и их твердых растворов. Результаты расчетов согласуются с данными опытов.

Вибронная теория, сегнетоэлектрики, электрон-фононное взаимодействие, мягкая мода, электронный спектр, температура перехода $T_c(x)$, аномалии проводимости.

Within the framework of the vibronic theory of ferroelectric phase transitions caused by electron-phonon interaction the criteria of such transitions are obtained and their main characteristics are calculated. The paper considers the behavior of the phase transition temperature of the composition $T_c(x)$ and conductivity $\sigma_x(T)$ of the temperature A^4B^6 compounds and their solid solutions. The calculation results agree with the experimental data.

Vibronic theory, ferroelectrics, electron-phonon interaction, soft mode, electronic spectrum, transition temperature T_c (x), conduction anomalies.

1. Модель структурного (вибронного) фазового перехода. Согласно вибронной теории, сегнетоэлектрические фазовые переходы обусловлены электронно-фоновым межзонным взаимодействием [11] – [13]. Это взаимодействие вызывает появление спонтанной поляризации, мягких режимов и соответствующей диэлектрической «катастрофы», т.е. оно является причиной сегнетоэлектрических фазовых переходов. В частности, проводимость сегнетоэлектриков – полупроводников типа A^4B^6 и их твердых растворов – в целом резко уменьшается вблизи температуры структурного фазового перехода T_c. При этом кривая электросопротивления $\rho(T)$ соединений A^4B^6 при $T \to T_c$ имеет вид плавного несимметричного максимума, испытывает скачок (при $T \to T_c$) или имеет точку разрыва второго рода ($\rho \to \infty$ при $T \to T_c$). Помимо этого в растворах $A_{1-x}B_xC$ само положение температуры перехода T_c сильно зависит от состава x. Вибронная теория успешно применяется к типичным широкозонным ($BaTiO_3$) и к узкозонным типа (Pb, Sn)Te сегнетоэлектрикам [13] – [14].

Исходный электрон-фононный Гамильтониан системы типа A^4B^6 с межзонным взаимодействием $V_{\sigma\sigma'}(q)$ выберем в виде:

$$H = \sum_{\sigma,\kappa} \varepsilon_\sigma(\kappa) a^+_{\sigma\kappa} a_{\sigma\kappa} + \frac{1}{2}\sum_q (M^{-1} P_q P_{-q} + M\omega_q^2 y_q y_{-q}) + \\ + N_0^{-1/2} \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_{\kappa,q}^{q} V_{\sigma\sigma'}(q) a^+_{\sigma\kappa} a_{\sigma'\kappa-q} y_q .$$

Здесь $\varepsilon_\sigma(k)$ – «первоначальный» электронный спектр зоны σ (k – волновой вектор); y_q – нормальные координаты; P_q – сопряженные импульсы колебаний с «первоначальными» частотами ω_q; M – приведенные массы соответствующих активных колебаний; $V_{\sigma\sigma'}$ – константы электрон фононного взаимодействия; N_0 – количество ячеек в кристалле.

Для описания зависимости $T_c(x)$ и $\sigma_x(T)$ рассмотрим, согласно вибронной теории фазового перехода, свободную энергию Гельмгольца F. В модели фазового перехода с межзонным электрон-фононным (вибронным) взаимодействием с частотой активного оптического фонона ω_q (мягкая мода $\boldsymbol{\Omega}_0 \to 0$ при $T \to T_c$) и для волнового вектора $\vec{q} = 0$ свободная энергия F принимает вид [13]:

$$F = \sum_i \left\{ n_i \mu - k_b T \sum_k \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E_i(k)}{k_b T}\right)\right]\right\} + \\ + \frac{M}{2}\sum_q \omega_q^2 y_q y_{-q}, \qquad (1)$$

$$n_i = k_b T \frac{\partial}{\partial \mu}\left\{ \sum_k \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E_i(k)}{k_b T}\right)\right]\right\}.$$

Здесь n_i – число электронов в перенормированной зоне $E_i(k)$; μ – химический потенциал; $\boldsymbol{\Omega}_q$ – частота перенормированного мягкого оптического фонона.

Равновесные значения смещений атомов y_q ($y_0 = \eta$ параметр порядка при $q = 0$) определяются замкнутой системой уравнений для минимума свободной энергии F при заданном полном числе свободных электронов N

$$\frac{\partial F}{\partial \mu} = 0, \qquad \sum_i n_i(\mu) = N, \tag{2}$$

где N – число электронов в активных зонах системы.

Из (1) и (2) находим следующую систему уравнений для определения спонтанных искажений решетки:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{V^2(q)}{N_0 M\omega_q^2}\sum_k\left\{\begin{aligned}&\frac{1}{\hat{\Delta}_{1k}}\left[f_1(k,\mu)-f_2(k,\mu)\right]+\\&+\frac{1}{\hat{\Delta}_{2k}}\left[f_3(k,\mu)-f_4(k,\mu)\right]\end{aligned}\right\}=1\\ &\sum_i n_i(\mu)=N\end{aligned}\right\}, \tag{3}$$

где

$$\hat{\Delta}_{1,2,k} = \frac{1}{2}\left[E_{2,4}(k,q,y_{q0}) - E_{1,3}(k,q,y_{q0})\right],$$

$$f_v(k,\mu) = \left[1+\exp\left(\frac{E_v(k,q,y_{q0}-\mu)}{k_bT}\right)\right]^{-1}.$$

Согласно (2), (3) получаем, что межзонное электрон-фононное взаимодействие индуцирует структурный фазовый переход, при условии

$$\frac{V^2(q)}{N_0 M\omega_q^2}\sum_k\left[\frac{1}{\varepsilon_2(k+q)-\varepsilon_1(k)}+\frac{1}{\varepsilon_2(k)-\varepsilon_1(k+q)}\right]>1. \tag{4}$$

В случае трехмерного электронного спектра

$$\varepsilon_1(k) = -\frac{\hbar^2k^2}{2m_p},$$

$$\varepsilon_2(k) = -\frac{\hbar^2}{2m_n}(k-k_p)^2 + \Delta(x), \tag{5}$$

для исходной системы полупроводник и диэлектрик $\Delta \neq 0$ и для полуметалла, где $\Delta = 0$. В итоге критерий (4) принимает вид [3], [13]:

$$\frac{6\bar{V}(q_0)}{M\omega_q^2E_0}\left(1-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\Delta}{E_0}}\operatorname{arctg}\sqrt{\frac{E_0}{\Delta}}-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\Delta+E_{q0}}{E_0}}\operatorname{arctg}\sqrt{\frac{E_0}{\Delta+E_{q0}}}\right)>1. \tag{6}$$

2. Мягкая мода и температура фазового перехода $T_c(x)$. Из условий (6) при $q_0 = 0$ видно, что для появления сегнетоэлектрического структурного фазового перехода при $\Delta \neq 0$ необходимо достаточно сильное междолинное вибронное взаимодействие. В случае постоянной плотности состояний и большой щели $\Delta = \Delta(x)$ для частоты перенормированной мягкой моды находим

$$M\hat{\Omega}_q^2 = M\omega_q^2(1-\hat{\tau}_q) + \sum_{q'}\left[A(q,q') + B_e(q,q')\right]\coth\frac{h\omega_{q'}}{2k_bT}, \tag{7}$$

$$\hat{\tau}_q = \frac{\bar{V}^2(q)}{M\omega_q^2E_0}\ln\frac{(\Delta+E_0)(\Delta+E_0+E_q)}{\Delta(E_q+\Delta)}.$$

Далее в пределе высоких температур согласно (7) получаем:

$$\sum_{q'}\left[A(q,q') + B_e(q,q')\right]\coth\frac{h\omega_{q'}}{2k_bT} \approx \bar{A}(q)k_bT$$

и соответствующие температуры фазовых переходов (температуры Кюри) равны [3], [13]:

$$T_{c1,2} = \frac{\omega_{0,q_b}^2}{k_b\bar{A}(q_{1,2})}(\hat{\tau}_{1,2}-1), \tag{8}$$

где $q_1 = 0$, $q_2 = q_b$.

3. Расчет температуры структурного фазового перехода в твердых растворах $A_{1-x}B_xC$. Ниже дано объяснение наблюдаемому на опыте сильному возрастанию температуры структурного фазового перехода $T_c(x)$ от –60 до 220 °К с увеличением состава x ($0 \le x \le x_0 << 1$) компоненты B в твердых растворах типа $A_{1-x}B_xC$ [5] – [8]. В простой двухзонной модели сегнетоэлектрика-полупроводника фазовый переход при $T = T_c$ связывают с межзонным электрон-фононным взаимодействием $V(q)$ [3], [13], импульс которого q совпадает с импульсом активного оптического фонона частоты ω_q (мягкая мода $\omega_0 \to 0$ при $q = 0$ *и* $T = T_c$). В этой модели, в случае изотропного трехмерного электронного спектра (9) с шириной зоны проводимости E_0 и запрещенной зоной $\Delta(x)$, интегрируя по $d\bar{k}$, с учетом $q_0 = 0$, для температуры фазового перехода $T_c(x)$ при $Eq_0 = 0$ и $\Delta = \Delta(x)$ согласно (8), (6) получаем:

$$T_c(x) = \frac{M\omega_0^2}{k_b\bar{A}_0(0)}(\hat{\tau}-1), \tag{9}$$

$$\hat{\tau} = \hat{\tau}\left(1-\frac{\Delta(x)}{E_0}arctg\sqrt{\frac{E_0}{\Delta(x)}}\right),$$

$$\tau = \frac{6\bar{V}^2(0)}{M\omega_0^2E_0}. \tag{9a}$$

Здесь $\overline{A}(0) = \overline{A}(q \to 0)$ – перенормированная постоянная фонон-фононного взаимодействия, M – приведенная масса атомов решетки, k_b – постоянная Больцмана. На опыте известно, что в растворах $Pb_{1-x}Ge_xTe$ щель $\Delta(x)$ линейно убывает с ростом x, так что можно положить $\Delta(x) = \varepsilon_q - ax$ и согласно (9) получаем нелинейную при $x \to 0$ зависимость $T_c = T_c(x)$. Однако в области реальных значений параметров $\overline{V}^2(0) = 1{,}125 \acute{Y} \hat{A}^2 \grave{A}^{-1}$, $E_0 = 17{,}45\ \acute{Y} \hat{A}$, $mw_0^2 = 0{,}5\ \acute{Y} \hat{A} \grave{A}^{-2}$, и $\overline{A}(0) = 0{,}25 A^{-2}$ при $a = 2$ нелинейность $T(x)$ согласно (9) слабо выражена. Вместе с тем формула (9) при указанных параметрах системы обеспечивает рост $T_c(x)$ от –20 до 220 или 300 (при $a = 3$) при изменении x в области $0 \le x \le 0{,}1$, что согласуется в целом с экспериментом.

4. Аномалии проводимости $\sigma_x(T)$ соединений A^4B^6 (GeTe, SnTe) и их твердых растворов. Рассмотрим температурную зависимость электрической проводимости в случае реального многодолинного спектра соединений типа A^4B^6. При этом проводимость $\sigma_{\alpha\beta}(T)$ полупроводника, например, GeTe, определяется суммой вкладов отдельных долин [3], [4]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T) = \sum_{i=1}^{4} \sigma^i_{\alpha\beta}(T),$$

расположенных соответственно на осях $[111], [11\bar{1}], [1\bar{1}1], [\bar{1}11]$. Тензор проводимости i-й долины имеет вид:

$$\sigma^i_{\alpha\beta}(T) = 2e^2 \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_i}{\partial \varepsilon} \right) v^i_\alpha(\varepsilon) v^i_\beta(\varepsilon) \tau^i_{\alpha\beta}(\varepsilon, q_i^F) q_i(\varepsilon) d\varepsilon,$$

$$f_i(x) = \left[\exp\left(x - \eta_i + 1 \right) \right]^{-1},$$

где $f_i(x)$ – функция распределения электронов.

В электрон-фононной (или вибронной) модели структурного фазового перехода обратное время релаксации электронов в i-й долине сегнетоэлектрика полупроводника можно представить в виде [9], [10]:

$$\tau_{ai}^{-1} = \left(kTM_{di}^{1,5} / \hbar^4 \rho\pi \right) \left[\left| \tilde{V}_{ac} \right|^2 I_c + \left| \tilde{V}_{aj} \right|^2 Ij \right] \times \times \left(2\varepsilon \left(1 + \varepsilon / \varepsilon^n_{gi} \right)^{0,5} \left(1 + 2\varepsilon / \varepsilon^n_{gi} \right) \right). \quad (10)$$

Здесь I_c и I_j – интегралы столкновений, ρ – плотность, $\left| \tilde{V}_{ac} \right|^2$, $\left| \tilde{V}_{aj} \right|^2$ – коэффициенты электрон-фононного взаимодействия, $\hbar$ – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана. M_{di} – эффективная масса плотности состояний, ε_i – энергия носителей в i-й долине в модели симметричных зон, $\varepsilon^n_{gi}(x) = 2\varepsilon_i - \Delta(x)$ – ширина запрещенной зоны i-ой долины ниже температуры T_c структурного фазового перехода, $\Delta(x)$ – затравочная щель между валентной зоной и зоной проводимости. Изменение состава $x = 0{,}5 + y$ для малых y задается через $\varepsilon^n_{gi}(x)$ в виде $\varepsilon^n_{gi}(x) = \varepsilon_{gi}(0)(1 - \nu y)$ с разумным для GeTe значением ν=10 [15]. Тем самым получаем электросопротивление $\rho(T)$ около T_c как функцию различного управляемого состава для соединений типа $Ge_{1-x}Sn_xTe$.

Аномальный интеграл столкновений I_c в (10) имеет вид [1], [2]:

$$I_c = \left(2 / \alpha\gamma \right) \left[\ln(1 + \sqrt{\gamma / rt}) - \sqrt{\gamma} / (\sqrt{\gamma} + \sqrt{rt}) \right],$$

где

$$t = \left| T - T_c \right| \left(r = 2 \text{ при } T < T_c \text{ и } r = 1 \text{ при } T > T_c \right).$$

Значения $\alpha = 0{,}3 \cdot 10^{24} K^{-1} c^2$ и $\gamma = 83\ K$ найдены для SnTe из условия наилучшего согласия с экспериментом.

5. Выводы. Формулы (9), (9а) обеспечивают рост $T_c(x)$ от –20 до 220 или 300 (при $a = 3$) для области $0 \le x \le 0{,}1$, что согласуется с экспериментом. С помощью полученных соотношений для $\sigma_x(T)$ рассчитана аномальная температурная зависимость электросопротивления соединений типа A_4B_6.

При скоростях релаксации $\tau_c^{-1} > 10^{12} c^{-1}$ зависимость $\rho(T)$ вблизи T_c имеет вид излома как в SnTe. При $\tau_c^{-1} > 10^{12} c^{-1}$ и относительно большом междолинном расщеплении аномалия сопротивления около T_c имеет вид плавного не симметричного максимума (GeTe). Согласно полученным результатам, температурная полуширина аномалии проводимости $\Delta T \approx \gamma / 9r$ крайне слабо (через η_n) зависит от T_c и значительно увеличивается с ростом концентрации носителей. Для характерных в SnTe значений γ = = 100 K, получаем $\Delta T \approx 10\ K$. Это значение ΔT, а также слабая зависимость ΔT от T_c подтверждается на опыте для $Ge_{1-x}Sn_xTe$. Результаты расчетов согласуются с данными опытов.

Литература

1. *Алтухов, В.И.* Модели особенностей теплового сопротивления кристаллов с фазовыми переходами и дефектами / В.И. Алтухов, Б.А. Казаров, Н.В. Баландина // Изв. Самар. НЦ РАН. – 2007. – № 3. – 640 – 646.

2. *Алтухов, В.И.* Рассеяние фононов на точесных дефектах структуры, комплексах-наночастицах и типичные особенности теплового сопротивления реальных кристаллов и сегнетоэлектриков / В.И. Алтухов, А.Т. Ростова, Б.А. Казаров // Нано-и микросистемная техника. – 2006. – № 3. – С. 19 – 25 (I ч.); № 4. – С. 14 – 20 (II ч.)

3. *Алтухов, В.И.* Теория аномальной проводимости сегнетоэлектриков-полупроводников A_4B_6 / В.И. Алтухов // ФТТ. – 1983. – Т. 26. – Вып. II. – С. 3426 – 3430.

4. *Ансельм, А.И.* Введение в теорию полупроводников / А.И. Ансельм. – М., 1978.

5. *Грузинов, Б.Ф.* Физика и техника полупроводников / [Б.Ф. Грузинов и др.]. – 1976. – № 10. – Вып. 3. – С. 497 – 503.

6. *Коржуев, М.А.* Физика и техника полупроводников / М.А. Коржуев, Л.В. Аракчеева. – 1978. – № 12. – Вып. 11. – С. 2192 – 2196.

7. *Коржуев, М.А.* Физика и техника полупроводников / М.А. Коржуев, Л.Е. Шелимова, Н.Х. Абрикосов. – 1977. – № 11. – Вып. 2. – С. 296 – 302.

8. *Новикова, С.И.* Физика твердого тела / [С.И. Новикова и др.]. – 1973. – № 15. – Вып. 11. – С. 3407 – 3411.

9. *Katayama, S.* Solid State Commun. / S. Katayama. – 1976. – № 4; 19. – P. 381 – 383.

10. *Katayama, S.* Phys. Rev. / S. Katayama, D.L. Mills. – 1980. – B22. – № 1. – P. 336 – 352.

11. *Kristoffeland, N.* Phys.stat.sol. / N. Kristoffeland, P. Konsin. – 1967. – 21. – K39; 1968. – 28, 731.

12. *Kristoffel, N.* Ferroelectrics / N. Kristoffeland, P. Konsin. – 1973. – 6, 3.

13. *Konsin, P.* Phys.stat.sol. (b) / P. Konsin. – 1976. – 76, 487.

14. *Kobayashi, K.L.I.* Solid State Commun. / [K.L.I. Kobayashi and etc.]. – 1975. – 17. – P. 875 – 878.

15. *Munemura, G.* Solid State Commun. / G. Munemura, A. Morita. – 1978. – 28. – № 3. – P. 273 – 275.

16. *Takaoka, S.* Phys. Rev. / S. Takaoka, K. Murase. – 1979. – B20. – № 7. – P. 2823 – 2833.

УДК 538.911

И.С. Касьяненко

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор В.И. Алтухов

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

На основе представления о мягкой моде предложена микроскопическая модель аномального температурного поведения теплофизических свойств сегнетокерамики на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС). Результаты расчетов температурной зависимости коэффициентов теплопроводности и теплового расширения для сегнетокерамики ПКР-8 согласуются с данными опытов.

Коэффициент теплопроводности, коэффициент теплового расширения, аномальное поведение, мягкая мода, фазовый переход, сегнетокерамика.

Based on the concept of soft mode the paper presents a microscopic model of the anomalous temperature behavior of the thermal properties of ferroelectric on the basis of solid solutions of lead zirconate titanate (PZT). The results of calculations of the temperature dependence of thermal conductivity and thermal expansion for ferroelectric ceramics RCC-8 are consistent with the experimental data.

Thermal conductivity, thermal expansion coefficient, abnormal behavior, soft mode, phase transition, ferroelectric ceramics.

1. Введение. В работе, исходя из представления о роли мягкой моды $\omega_M(T)$ в сегнетоэлектрическом фазовом переходе, проведены расчеты и дана интерпретация аномального поведения коэффициентов теплопроводности и теплового расширения около температуры фазового перехода T_C сегнетокерамики на основе ЦТС. Сегнетокерамики на основе твердых растворов $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ЦТС) со структурой типа перовскита обладают уникальными физическими свойствами и благодаря возможности их варьирования за счет изменения химического состава находят широкое применение в технике. К тому же рассматриваемая пьезокерамика относится к важному классу сегнеэлекстрических систем с разупорядоченными структурами, в которых могут реализоваться размытые фазовые переходы. Механизмы таких переходов в неоднородных и многокомпонентных системах являются сложными и недостаточно выясненными, что приводит к значительным трудностям при их описании. Недавно в [5], [6] были получены новые экспериментальные данные по теплофизическим свойствам пьезокерамики на основе твердых растворов ЦТС (ПКР-8 и ПРК-7М) в области температур 300 – 800 °К и было обнаружено аномальное поведение коэффициентов теплопроводности λ и теплового расширения α около сегнетоэлектрического фазового перехода при температуре T_C равной 600 и 460 °К для систем ПКР-8 и ПРК-7М соответственно.

В данном сообщении с учетом представления о мягкой моде $\omega_M(T)$ [1], [2], [13], предложена микроскопическая модель температурного поведения коэффициентов теплопроводности и теплового расширения в широкой области температур от 0 до 900 °К. Для сегнетокерамики ПКР-8 расчеты согласуются с данными опытов. Несмотря на ряд использованных приближений, данные расчетов качественно и количественно согласуются с экспериментом и с единых позиций мягкой моды объясняют аномальное поведение $\lambda(T)$ и $\alpha(T)$ около $T_C = 600$ К для ПКР-8.