

Низкотемпературная теплоемкость монокристаллов оксигалогенидов висмута

В.В. Бунда, С.А. Бунда

Закарпатский государственный университет, ул. Заньковецкой, 89-А, г. Ужгород, 88015, Украина
E-mail: viktor.bunda@upjs.sk

М. Кайнакова, А. Фегер

*Центр физики низких температур университета им. П.Й. Шафарика
парк Ангелинум, 9, Кошице, 04154, Словакия*
E-mail: alexander.feher@upjs.sk

Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*
E-mail: syrkin@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 14 мая 2010 г., после переработки 28 июля 2010 г.

Проведены измерения низкотемпературной зависимости теплоемкости слоистых кристаллов тетрагональных оксигалогенидов висмута, полученных методом химических газотранспортных реакций. Установлено дебаевское поведение теплоемкости в области температур ниже 4 К. Определены предельные значения температур Дебая θ_D при $T \rightarrow 0$ К соответственно для монокристаллов BiOCl (205 К), BiOBr (168 К) и BiOI (146 К). Получены линейные зависимости энтропии и температуры Дебая исследуемых соединений от соответствующих корреляционных параметров. Малые значения температуры Дебая при достаточно высоких значениях верхней границы фононного спектра данных соединений могут быть обусловлены высокой плотностью фононных состояний в области низких частот и существенным отклонением их фононного спектра от дебаевского в диапазоне частот выше 10 см^{-1} .

Проведено виміри низькотемпературних залежностей питомої теплоємності шаруватих кристалів тетрагональних оксигалогенідів вісмуту, що отримані методом хімічних газотранспортних реакцій. Установлено дебаївську поведінку теплоємності при температурах, нижчих за 4 К. Визначено граничні значення температур Дебая θ_D при $T \rightarrow 0$ К відповідно для монокристалів BiOCl (205 К), BiOBr (168 К) та BiOI (146 К). Одержано лінійні залежності ентропії утворення та температури Дебая досліджуваних сполук від відповідних кореляційних параметрів. Малі значення температури Дебая при достатньо високих значеннях верхньої границі фононного спектра даних сполук можуть бути обумовлені високими значеннями густини фононних станів при низьких частотах та суттєвим відхиленням їхнього фононного спектра від дебаївського у діапазоні частот вище ніж 10 см^{-1} .

PACS: **65.40.-b** Термические свойства кристаллических тел;
63.22.Np Слоистые системы.

Ключевые слова: слоистые кристаллы, фононный спектр, теплоемкость, температура Дебая, семейство матлокита, оксигалогениды висмута.

Введение

Характерной особенностью слоистых кристаллов является наличие слабой (ван-дер-ваальсовой) связи между атомами, лежащими в соседних слоях. Поэтому

в подобных структурах влияние дальнего порядка в направлении слабой связи в значительной мере ослаблено, и данные вещества могут проявлять свойства, присущие как обычным трехмерным кристаллам, так и структурам меньшей размерности [1].

Среди широкого класса сложных квазинизкоразмерных (цепочечных и слоистых) соединений особенно выделяется группа веществ типа $AV_1B_2C_3$, включающая три отдельные подгруппы. Первая подгруппа — это ромбические кристаллы SbSI и его аналоги с характерным цепочечным строением. Вторая подгруппа — это гексагональные кристаллы BiTeI и остальные теллуридогалогениды, которые имеют слоистое строение. Третья подгруппа — это класс изоструктурных тетрагональных слоистых кристаллов семейства матлокита (структурный тип PbFCl; пространственная группа $D_{4h}^7 - P_4^1mm$; $Z = 2$), которые включают оксигалогениды висмута (BiOX; X = Cl, Br, I), лантаноидов (LnOX; Ln — лантаноид) и некоторых актиноидов (AnOX; An — актиноид), фторгалогенидов (MeFX) и гидрогалогенидов (MeHX) металлов (Me) II и IV групп [2,3].

Соединения тетрагональных оксигалогенидов нашли применение в современной фотоэлектронике в качестве фотоэлектрических анализаторов линейно поляризованного излучения, рентгеновских люминесцентных экранов, интерференционных фильтров отсечки в широком (0,3–1,5 мкм) спектральном диапазоне, обыкновенных и антистоксовских люминофоров [2,4].

Отметим, что, несмотря на ярко выраженную слоистую структуру, анизотропия упругих модулей оксигалогенидов переходных металлов невелика [5]. Вместе с тем поведение их колебательных характеристик, в частности низкотемпературной теплоемкости, существенно отличается от аналогичных характеристик «обычных» трехмерных кристаллов, у которых отношение постоянных решетки c/a мало отличается от единицы. Слоистые структуры (не обязательно квазидвумерные и обладающие сильной анизотропией упругих свойств), которые сформированы слоями различных атомов, т.е. имеют вдоль оси c большой период решетки, принято называть *многослойными кристаллами* (см., например, [6,7]).

Квазичастичные спектры таких соединений обладают рядом интересных особенностей. Например, если период решетки хотя бы вдоль одного из кристаллографических направлений существенно превышает характерный радиус межатомного взаимодействия, то влияние регулярности кристаллической структуры на характер квазичастичных возбуждений в таких системах будет ослаблено и в спектральных характеристиках проявятся черты, свойственные неупорядоченным соединениям. В частности, для спектров будут характерны малодисперсионные (то есть *квазилокализованные*) моды, и распространение возбуждений в таких многоатомных кристаллах будет затруднено по сравнению с кристаллами, содержащими в элементарной ячейке один или два атома [7–9]. Кроме того, в многоатомных решетках, даже таких, макроскопические ха-

рактеристики которых не отличаются заметной анизотропией, взаимодействие между отдельными атомами может быть сильно анизотропным, а из-за «заторможенности» взаимодействий в веществах данного класса такая *локальная анизотропия* будет заметно проявляться в колебательных характеристиках [10].

Благодаря слоистому строению монокристаллы оксигалогенидов висмута характеризуются значительной анизотропией электронных спектров и локальной анизотропией колебательных характеристик. Они являются хорошими модельными средами для изучения разнообразных физических свойств многослойных соединений.

Методика эксперимента

Образцы BiOX были получены следующим образом. Порошкообразный оксигалогенид висмута (стартовый материал для выращивания монокристаллов BiOX) синтезировали гидролизом соответствующего галогенида BiX_3 в присутствии паров дистиллированной воды. Полученный продукт нагревали в вакууме до температур 380–700 °C и плавно охлаждали до комнатной температуры. Полученные продукты были BiOCl, BiOBr и BiOI [2].

Монокристаллы оксигалогенидов висмута выращивали методом химических газотранспортных реакций в замкнутом объеме. В качестве транспортного агента использовали водяной пар. Основная реакция химического транспорта протекает согласно следующему уравнению: $BiX_3 + H_2O \rightarrow BiOX + 2HX \uparrow$. Чистота кристаллов составила 99,999%. Полученные кристаллы идентифицировали с помощью рентгеноструктурного анализа (метод Ритвелда). Расчетные значения постоянных решетки составили соответственно $a = 3,887 \text{ \AA}$ и $c = 7,354 \text{ \AA}$ для BiOCl; $a = 3,915 \text{ \AA}$ и $c = 8,076 \text{ \AA}$ для BiOBr; $a = 3,984 \text{ \AA}$ и $c = 9,128 \text{ \AA}$ для BiOI. Измеренные значения плотности образцов находятся в удовлетворительном согласии с расчетными значениями (две формульные единицы BiOX в кристаллической ячейке). Анализ лауэграмм и исследования в поляризованном свете показали, что полученные нами монокристаллы оксигалогенидов висмута кристаллизуются в тетрагональной $D_{4h}^7 - P_4^1mm$ сингонии, характерной для соединений семейства матлокита. Они имеют типичные размеры $8 \times 8 \times 2 \text{ мм}$, обладают слоистой структурой и высоким оптическим совершенством.

Температурно-полевые измерения теплоемкости при постоянном давлении C_p проведены на монокристаллических образцах BiOX (X = Cl, Br, I) размерами $4 \times 4 \times 0,2 \text{ мм}$. Измерения проводились в адиабатических условиях в температурном интервале 2–300 К и диапазоне магнитных полей 0–8 Тл с помощью автоматизированной установки PPMS фирмы Quantum Design релаксационным методом в режиме охлаждения и нагревания (Центр физики низких температур уни-

верситета им. П.Й. Шафарика в Кошице, Словакия). Одна точка измерялась в течение 15–25 мин, шаг изменения температуры при переходе от точки к точке составлял 1 К, а в области низких температур — 0,1 К. Относительная ошибка измерений составляет менее 2% и зависит от диапазона температур, в котором проводятся измерения [11–13].

Обсуждение результатов

Полученные температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ монокристаллов BiOCl, BiOBr и BiOI показаны на рис. 1. Указанные кристаллы представляют собой немагнитные соединения. Поэтому теплоемкость как термодинамическая аддитивная величина должна содержать только электронный и фононный вклады, т.е. $C_p(T) = C_e + C_{ph}$. Электронный вклад теплоемкости может быть представлен в виде $C_e = \gamma T$, а низкотемпературный фононный (дебаевский) вклад — в виде $C_{ph} = \beta T^3$, где γ и β — соответствующие константы.

Построение низкотемпературных зависимостей теплоемкости указанных соединений в виде $C_p(T)/T$ от T^2 (см. вставку на рис. 1) дало возможность определить значения γ электронной теплоемкости. Экстраполяция линейных участков $C_p(T)/T$ до значения $T = 0$ К приводит к значениям постоянной Зоммерфельда, близким к нулю ($\gamma = 0$), т.е. электронный вклад практически отсутствует. Этот факт подтверждает, что соединения оксигалогенидов висмута относятся к широкозонным полупроводникам (см. значения ширины запрещенной зоны в табл. 1).

Вставка на рис. 1 указывает на дебаевское поведение теплоемкости кристаллов BiOX в области низких температур (ниже 4 К). Определенные нами предельные значения температуры Дебая θ_D при $T \rightarrow 0$ К составляют соответственно 205 К для BiOCl, 168 К для BiOBr и 146 К для BiOI (см. табл. 1).

Малые значения температур Дебая оксигалогенидов переходных металлов при достаточно высоких значениях верхней границы фононного спектра данных соединений [5] указывают на высокую плотность фононных состояний в области низких частот и существенное отклонение их фононного спектра от дебаевского в частотном диапазоне выше 10 см^{-1} . Дей-

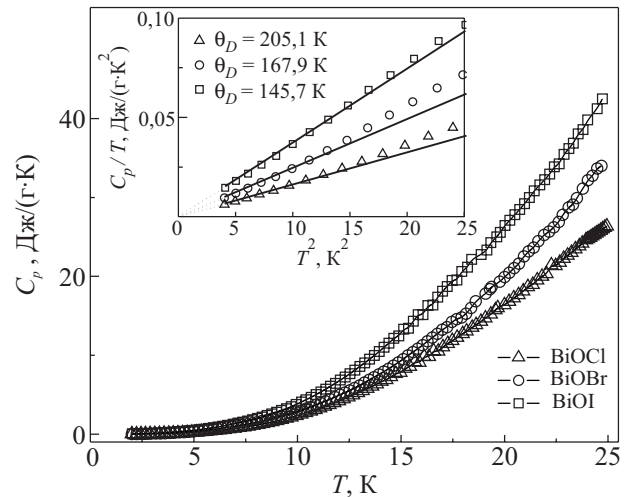


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости монокристаллов оксигалогенидов висмута.

ствительно, приведенные в работе [5] дисперсионные зависимости фононов и упругие модули показывают, что значение дебаевской частоты данных соединений превышает значение верхней границы их акустической зоны. Температурная зависимость дебаевской температуры для соединений, изоструктурных оксигалогениду висмута (BaFCl, BaFBr и BaFI), при низких температурах является аномально сильной [5].

На рис. 2 представлены зависимости температуры Дебая θ_D и энтропии ΔS_{298} изоструктурных монокристаллов оксигалогенидов висмута от молекулярного веса μ_{BiOX} и параметра $\sqrt{\mu_{\text{BiOX}}}$. Установлены линейные корреляции $\theta_D(\sqrt{\mu_{\text{BiOX}}})$ и $\Delta S_{298}(\mu_{\text{BiOX}})$. Указанная зависимость предельной температуры Дебая θ_D при $T \rightarrow 0$ К хорошо описывается соотношением Андерсона [14]

$$\theta_D = 1,27 \frac{h}{k_B} \sqrt{\frac{B r_0}{\mu_{\text{BiOX}}}},$$

где r_0 — равновесный радиус ячейки Вигнера–Зейца; B — модуль упругости; h и k_B — постоянные Планка и Больцмана соответственно. На основе результатов эксперимента мы рассчитали ΔS_{298} — значения энтропии кристаллов BiOX численным интегрированием кривых $C_p(T)$:

Таблица 1. Некоторые кристаллохимические, термодинамические и электронные параметры кристаллов оксигалогенидов висмута.

Вещество	μ_{BiOX} , г/моль	Масса, мг	Постоянные решетки, Å		θ_D , К	ΔS_{298} , Дж/моль·К	$C_p(298 \text{ К})$, Дж/моль·К	E_g , эВ
			a	c				
BiOCl	260,35	$11,0 \pm 0,1$	3,883	7,347	205	101,7	72,2	3,455
BiOBr	304,80	$2,4 \pm 0,1$	3,915	8,076	168	108,6	70,1	2,924
BiOI	351,80	$4,3 \pm 0,1$	3,984	9,128	146	119,5	71,4	1,89

Примечание: μ_{BiOX} — молекулярный вес; a, c — постоянные решетки; θ_D — предельная температура Дебая при $T \rightarrow 0$ К; ΔS_{298} — энтропия кристалла при $T = 298,15$ К; E_g — ширина запрещенной зоны.

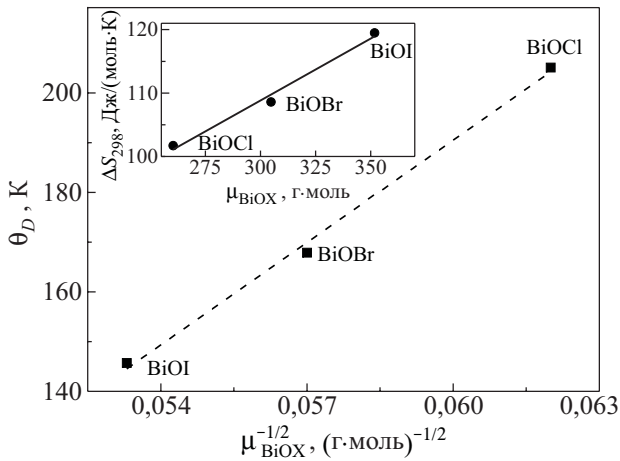


Рис. 2. Корреляционные зависимости температуры Дебая, а также изменения энтропии при образовании изоструктурных кристаллов BiOX.

$$\Delta S_{298} = \int_{T_{\min}}^{298,15} C_p/T dT .$$

При этом энтропия указанных кристаллов линейно увеличивается с увеличением молекулярного веса формульной единицы μ_{BiOX} (рис. 2). Значения энтропии кристаллов составляют 101,7, 108,6 и 119,5 Дж/(моль·К) для BiOCl, BiOBr и BiOI соответственно (см. табл. 1). При этом наблюдается удовлетворительное соответствие с аналогичными параметрами изоструктурных соединений семейства матлокита PbFCl [14,15].

Более адекватное описание колебательных характеристик оксигалогенидов переходных металлов требует проведения расчетов на микроскопическом уровне, которые выходят за рамки данного краткого сообщения. Эти расчеты планируются в ближайшем будущем.

Авторы выражают благодарность М.И. Багатскому за обсуждение результатов работы.

1. А.М. Косевич, *Теория кристаллической решетки*, Изд-во Харьковского государственного университета, Харьков (1988).
2. В.В. Бунда, *Автореф. дисс. к. ф.-м. наук*, Львов (1985).
3. Чан Р. Рао, Дж. Гопалакришнан, *Новые направления в химии твердого тела: структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов*, Изд-во Наука (Сиб. Отделение), Новосибирск (1990).
4. V.V. Bunda and S.O. Bunda, *Phys. Electronic Materials: 2nd International Conference Proceedings*, Kaluga, Russia, May 24–27 (2005), v. 2, p. 134.
5. R. Mittal, S.L. Chaplot, A. Sen, S.N. Achary, and A.K. Tiaji, *Phys. Rev.* **B67**, 134303 (2003).

6. E.S. Syrkin and S.B. Feodosyev, *Fiz. Nizk. Temp.* **17**, 1055 (1991) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **17**, 549 (1991)].
7. A.M. Kosevich, E.S. Syrkin, and S.B. Feodosyev, *Phys. Lett.* **A167**, 94 (1992).
8. S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev A.M. Kosevich, and E.S. Syrkin, *Phys. Low-Dim. Struct.* **10/11**, 209 (1995).
9. И.А. Господарев, А.М. Косевич, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **22**, 593 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 457 (1996)].
10. В.В. Еременко, И.А. Господарев, В.В. Ибулаев, В.А. Сиренко, С.Б. Феодосьев, М.Ю. Шведун, *ФНТ* **32**, 1560 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1028 (2006)].
11. *PPMS Physical Property Measurement System*, Quantum Design (2004).
12. J.C. Lashley, M.F. Hundley, A. Migliori, et al., *Cryogenics* **43**, 369 (2003).
13. P. Svoboda, P. Javorsky, M. Divis, V. Sechovsky, F. Honda, G. Oomi, and A.A. Menovsky, *Phys. Rev.* **B63**, 212408 (2001).
14. O.L. Anderson, in: *Physical Acoustics*, W.P. Mason (ed.), vol. III-B, Academic, New York (1965), p. 43.
15. M. Sieskind, J.P. Lambour, C.H. Steer, and G. Guigue, *Phys. Status Solidi* **A145**, 89 (1994).
16. Y. Dossmann, R. Kuentzler, M. Sieskind, and D. Ayachour, *Solid State Commun.* **72(4)**, 377 (1989).

Low-temperature specific heat of bismuth oxyhalide single crystals

V.V. Bunda, S.A. Bunda, M. Kajřaková, A. Feher, E.S. Syrkin, and S.B. Feodosyev

The low-temperature specific heat of layered bismuth oxyhalide crystals, prepared by the vapor gas transport reaction method, is measured. It is found that at temperatures below 4 K the specific heat is of Debye-like behavior. The values of Debye temperatures for the BiOCl (205 K), BiOBr (168 K) and BiOI (146 K) single crystals, are obtained for the compounds under study. The linear dependences of entropy formation and Debye temperature on corresponding cross-correlation parameters are established. The low values of Debye temperature at rather high values of the upper limit of phonon spectrum can be conditioned by the high density of phonon states at low frequencies and a substantial deviation of their phonon spectrum from the Debye one at frequencies above 10 cm^{-1} .

PACS: **65.40.-b** Thermal properties of crystalline solids;
63.22.Np Layered systems.

Keywords: layered crystals, phonon spectrum, specific heat, Debye temperature, matlockite family, bismuth oxyhalides.