

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ

Н. А. АБДУЛЛАЕВ

Институт физики АН Азербайджанской республики
370143, Баку, пр. Джавида, 33

Построены температурные зависимости параметров Грюнайзена в слоистых кристаллах гексагональной сингонии. Показано, что параметры Грюнайзена, вычисленные теоретически в рамках предложенной И.М.Лифшицем модели сильноанизотропного кристалла, удовлетворительно согласуются с параметрами Грюнайзена, полученными из экспериментальных данных для самого типичного слоистого кристалла – графита. Выявлено, что с уменьшением анизотропии упругих свойств, роль изгибных колебаний в формировании величин параметров Грюнайзена падает.

Параметры Грюнайзена γ являются одними из важнейших характеристик динамики кристаллической решетки. Они входят в уравнение состояния, являются мерой ангармоничности сил, действующих в кристалле, отражают особенности и характер распределения частот фонового спектра и их изменения приложении давления. С помощью параметров Грюнайзена можно связать различные термодинамические величины. Значения параметров Грюнайзена определяют такие физические процессы, как тепловое расширение, теплопроводность, поглощение звука и др. Столь высокая информативность обуславливает несомненный интерес к изучению параметров Грюнайзена

Теория.

Существуют два способа теоретического рассмотрения теплового расширения кристаллов: микроскопический и феноменологический (термодинамический). Согласно термодинамическому методу, тензор коэффициентов теплового расширения связан со свободной энергией F следующим термодинамическим соотношением

$$\alpha = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial p_k \partial T} \quad (1)$$

Расчет коэффициентов теплового расширения в рамках ангармонической модели довольно сложен, поэтому широко используется квазигармоническая модель [1]. Колебания атомов при применении квазигармонической модели считаются гармоническими, но при этом предполагается, что частоты каждой моды зависят от приложенного давления. Поскольку в твердых телах амплитуды колебаний атомов в узлах решетки фактически всегда малы, то предположение о "почти гармоническом" характере колебаний вполне оправдано. Если свободную энергию кристалла, в рамках квазигармонической модели, рассматривать как сумму свободных энергий независимых осцилляторов, каждый из которых соответствует отдельному нормальному колебанию, свободная энергия без учета энергии нулевых колебаний запишется в виде (2):

$$F = kT \sum_j L_n(1 - \exp^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}) \quad (2)$$

тогда согласно (1)

$$\alpha_{ik} = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_j \frac{\hbar \partial \omega_j / \partial p}{\exp \frac{\hbar \omega_j}{kT} - 1} \right) \quad (3)$$

Учитывая (3) для слоистых кристаллов с осевой симметрией (в частности, гексагональной сингонии) коэффициенты линейного расширения примут вид:

$$\begin{aligned} \alpha_{ll} &= \frac{C_V}{V} \left[\frac{C_{33}\gamma_{ll}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} - \frac{C_{13}\gamma_{\perp}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \right] \\ \alpha_{\perp} &= \frac{C_V}{V} \left[\frac{(C_{11} + C_{12})\gamma_{\perp}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} - \frac{2C_{13}\gamma_{ll}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

здесь α_{ll} , α_{\perp} - коэффициенты линейного расширения в плоскости слоёв и перпендикулярно слоям, соответственно; C_{ik} упругие постоянные, γ_{ll} и γ_{\perp} - средневзвешенные параметры Грюнайзена в плоскости слоёв и перпендикулярно слоям, соответственно.

$$\begin{aligned} \gamma_{ll} &= \sum_j \gamma_{ll,j} C_j / \sum_j C_j \\ \gamma_{\perp} &= \sum_j \gamma_{\perp,j} C_j / \sum_j C_j \end{aligned}$$

где

$$\gamma_{ll,j} = -\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln a} \quad \gamma_{\perp,j} = -\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln c},$$

(a и c - параметры кристаллической решетки в плоскости слоёв и перпендикулярно к ним, соответственно), $\gamma_{\perp,j}$ - параметры Грюнайзена для j - той моды, C_j - вклад j - той моды в теплоёмкость,

Из соотношения (4) следует, что поскольку, как правило, C_{ik} , γ , V являются слабыми функциями температуры, то температурный ход коэффициентов теплового расширения будет определяться температурным ходом теплоёмкости. Действительно, многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при низких температурах $\alpha(T) \sim T^3$, а при высоких температурах (выше температуры Дебая) $\alpha = \text{const}$. С другой стороны, особенности в температурном поведении коэффициентов теплового расширения могут быть обусловлены особенностями температурной зависимости параметров Грюнайзена $\gamma(T)$, поскольку C_{ik} и V , как правило, монотонно изменяются с температурой.

Из соотношения (4) также следует, что коэффициент линейного расширения в плоскости слоёв α_{ll} , например, может быть отрицательным по двум причинам. Во-первых, вследствие доминирующей роли второго слагаемого. Сильное расширение перпендикулярно слоям вызывает боковое сжатие (т.н. пуассоновское сжатие). Во-вторых, вследствие отрицательности самого параметра Грюнайзена γ_{ll} . Как правило, модовые параметры Грюнайзена

$$\gamma_{ll,j} = -\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln a}$$

положительны [2]. При увеличении давления атомы в твёрдом теле сближаются, амплитуды их колебаний при том же значении энергии уменьшаются, иначе

увеличивается частота. Однако, как впервые было указано в [3], при выполнении специфических условий, в слоистых кристаллах возможно возникновение отрицательного γ_{II} . Дело в том, что подвергнутый всестороннему растяжению слой нужно рассматривать как мембрану. Растяжение мембранны приводит к увеличению частот поперечных колебаний, т.е. $\partial L_n \omega / \partial L_n a > 0$. Этот, т.н. мембранный эффект приводит к возникновению отрицательных модовых параметров $\gamma_{\text{II,j}}$. В слоистых кристаллах плотность состояний поперечных плоскости слоя акустических колебаний (т.н. изгибных колебаний) при низких температурах велика, чему соответствует большой статистический вес C_j/C . Поскольку именно этой моде колебаний соответствуют отрицательные значения модового параметра Грюнайзена $\gamma_{\text{II,j}}$, то можно ожидать, что и средневзвешенный параметр γ_{II} принимает отрицательные значения.

Соотношение (4) можно записать и как в [4]:

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{II}} &= \frac{V}{C_p} [(C_{11} + C_{12})\alpha_{\text{II}} + C_{13}\alpha_{\perp}] \\ \gamma_{\perp} &= \frac{V}{C_p} [C_{33}\alpha_{\perp} + 2C_{13}\alpha_{\text{II}}]\end{aligned}\quad (5)$$

Учитывая квазинепрерывность спектра и переходя от суммирования в (2) и (3) к интегрированию, с учётом законов дисперсии спектра акустических колебаний слоистого кристалла и их изменений под влиянием давления, приведенных в [3], в различных предельных случаях можно получить аналитический вид температурных зависимостей теплоёмкости $C(T)$ и коэффициентов теплового расширения $\alpha_{\parallel}(T)$, $\alpha_{\perp}(T)$. В частности, для промежуточной области температур $\eta^2 \Theta \ll T \ll \xi\Theta$ (обозначения [3,9] сохранены), удерживая лишь наибольшие относительно ξ и T/Θ члены, вычисления интегралов приводят к следующим температурным зависимостям:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{II}}(T) &= -\frac{\pi^3 N_0 k}{48 \zeta v^2 \rho v^2} \left(\frac{T}{\Theta}\right) \\ \alpha_{\perp}(T) &= \frac{7,2 \pi^2 N_0 k \varphi_1}{32 \zeta^3 v \rho v^2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \\ C(T) &= \frac{\pi^5 N k}{40 \zeta v} \left(\frac{c}{a}\right) \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2\end{aligned}\quad (6)$$

где N и N_0 - число элементарных ячеек в кристалле и единице объёма, соответственно, c и a - параметры элементарной ячейки, здесь

$$\begin{aligned}\eta^2 &= C_{44} / \rho v^2 & \zeta^2 &= C_{33} / \rho v^2 \\ 2 / \rho v^2 &= 1 / C_{11} + 1 / C_{66} & \Theta &= 2 \hbar v \pi^2 / k a\end{aligned}$$

Θ - температура Дебая, v - безразмерный параметр, характеризующий изгибную жёсткость слоя, $v < 1$; $\varphi_1 = dC_{33} / dp$.

Учёт (6) в (5) позволяет определить характер температурных зависимостей параметров Грюнайзена:

$$\gamma(T) = -\frac{A}{T} + B \quad (7)$$

здесь А и В - положительные числа. Используя численные данные параметров из [9] ($dC_{33}/d\rho = 16$, $\nu = 0,47$), можно привести количественные оценки соотношения (7) для одного из типичных представителей слоистых кристаллов - графита. В случае графита в промежуточной области температур $0,7 \text{ K} \ll T \ll 390 \text{ K}$ [9] справедливы соотношения

$$\gamma_{\parallel}(T) = -400K/T + 1,5 \quad \gamma_{\perp}(T) = 3,5 - 10K/T.$$

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим температурное поведение параметров Грюнайзена $\gamma_{\perp}(T)$, $\gamma_{\parallel}(T)$, вычисленных из соотношений (5) в слоистых кристаллах гексагональной сингонии.

На Рис.1а приведены температурные зависимости параметров Грюнайзена $\gamma_{\perp}(T)$, $\gamma_{\parallel}(T)$ для монокристаллов графита без учёта (пунктирная линия) и с учётом (сплошная линия) температурной зависимости упругих постоянных $C_{ik}(T)$. При этом были использованы данные измерений теплоёмкости [5], теплового расширения [6] и упругих постоянных [7].

Как видно из рис.1а температурные зависимости $\gamma_{\parallel}(T)$ и $\gamma_{\perp}(T)$ существенно отличаются. Если $\gamma_{\perp}(T)$ во всём исследованном интервале температур положительна, то $\gamma_{\parallel}(T)$ - отрицательна. Общим является монотонное уменьшение абсолютных величин $\gamma_{\perp}(T)$ и $\gamma_{\parallel}(T)$ по мере увеличения температуры. Это свидетельствует о том, что ангармонизм межатомных сил связи в плоскости слоёв и перпендикулярно им с повышением температуры в графите ослабевает. Из сравнения кривых очевидно, что учёт $C_{ik}(T)$ практически не влияет на характер зависимости $\gamma_{\parallel,\perp}(T)$. Величины же $\gamma_{\parallel}(T)$ уменьшаются на 30%.

На Рис.1в приведены теоретически рассчитанные из соотношений (7) температурные зависимости параметров Грюнайзена. Очевидно хорошее совпадение полученных данных для $\gamma_{\parallel}(T)$.

На Рис.2 приведены температурные зависимости параметров Грюнайзена слоистых кристаллов GaS, GaSe и InSe с использованием данных по их теплоёмкости [8], теплового расширения [9] и величин упругих постоянных [10]. Хорошо заметно, что для всех этих кристаллов характерна область температур $30 \div 50 \text{ K}$, в которых параметр Грюнайзена γ_{\parallel} принимает отрицательные значения. Повидимому, как и в графите, это обусловлено доминирующим вкладом поперечных акустических колебаний, вызванных смещениями атомов в направлении перпендикулярном слоям, распространяющихся в плоскости слоёв. Т.е. проявляется специфический для слоистых кристаллов "мембранный" эффект. При температурах выше 50 K γ_{\parallel} быстро возрастает, что обусловлено ростом вклада мод с положительными значениями модового параметра Грюнайзена $\gamma_{\perp,j}$ и выходит на плато при температурах близких к Дебаевским. Количественные оценки (7) к этим кристаллам неприменимы из-за меньшей анизотропии упругих свойств [9] и невыполнимости допущений, сделанных при получении соотношений (7), однако качественные соображения сохраняются.

Рассмотрим для сравнения известные экспериментальные данные для элементов цинка и кадмия [11]. Элементы цинк и кадмий, также как и вышеисследованные кристаллы, кристаллизуются в гексагональную решётку. Взаимодействие атомов, расположенных в плоскостях, перпендикулярных оси

шестого порядка, более сильное, чем взаимодействие между плоскостями. О сильной анизотропии сил, действующих в кристалле, также свидетельствует значительная анизотропия теплового расширения ($\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel} \sim 6$ при температуре $T \sim \Theta$), наличие области температур при которых α_{\parallel} - отрицательно.

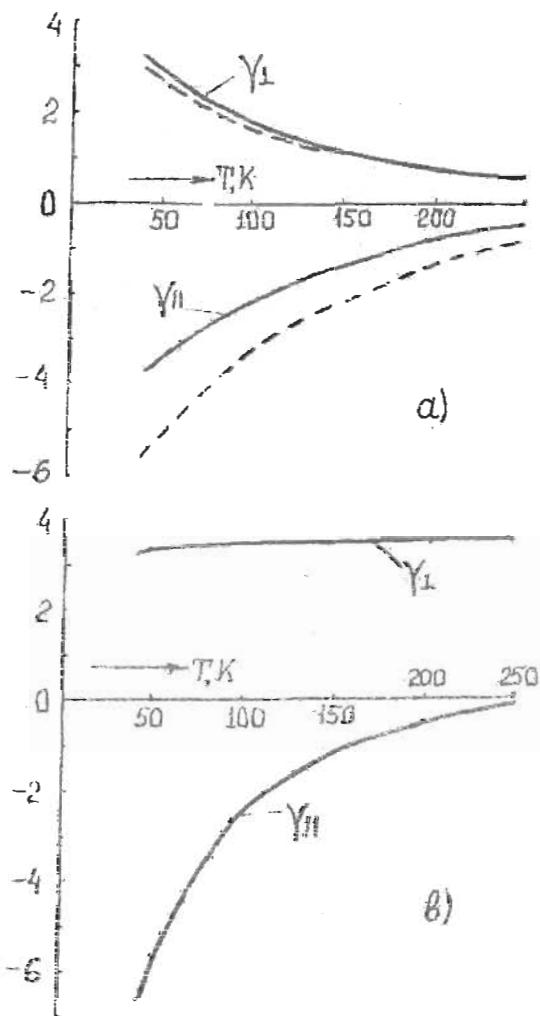


Рис. 1. Температурные зависимости параметров Грюнайзена для графита. а) сплошная линия - с учётом $C_{ik}(T)$,
пунктирная линия - без учёта $C_{ik}(T)$,
*) теоретически рассчитанные из соотношения (7).

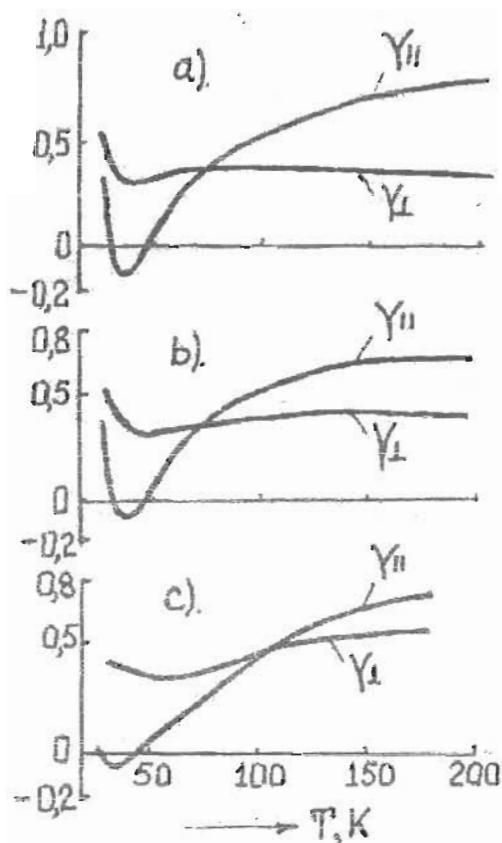


Рис. 2. Температурные зависимости параметров Грюнайзена слоистых кристаллов:
а) GaS,
б) GaSe,
в) InSe

На Рис.3 приведены температурные зависимости параметров Грюнайзена $\gamma_1(T)$ и $\gamma_{11}(T)$ для цинка и кадмия, [11]. Очевидно, что в этих кристаллах вклад мод с отрицательным параметром γ_{11} Грюнайзена γ_{11} проявляется в небольшом уменьшении значения в области температур, при которых α_{\parallel} принимает отрицательные значения. При этом сам параметр γ_{11} остаётся положительным во всём интервале температур. Природа отрицательного теплового расширения в кристаллах цинка и кадмия, очевидно, обусловлена доминирующей ролью второго слагаемого в соотношении (4), т.е. "пьюассоновским" сжатием. Тем более, что

функции $f_1(T) = 6\alpha_{\perp}/T^3$ и $f_2(T) = \alpha_{\parallel}/T^3$, построенные для этих элементов, являются зеркальными отображениями друг друга.

Таким образом, в слоистых кристаллах поперечные акустические колебания,

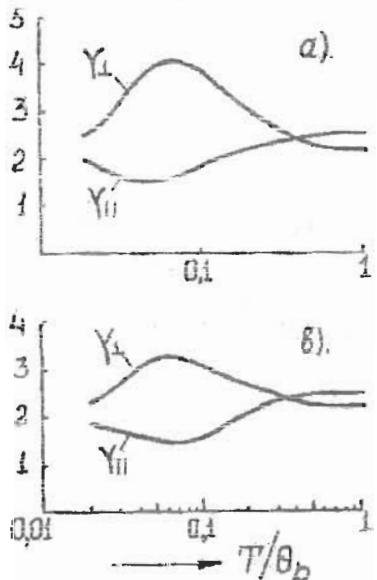


Рис. 3. Температурные зависимости параметров Грюнайзена:

а) кадмия ($\theta_D = 210$ К)

в) цинка ($\theta_D = 320$ К)

распространяющиеся в плоскости слоёв, при которых смещения атомов происходят перпендикулярно плоскости слоёв, играют определяющую роль в температурном поведении параметров Грюнайзена. Этим колебаниям (модам) соответствуют отрицательные значения модовых параметров Грюнайзена $\gamma_{\parallel j}$ (вследствие проявления специфического "мембранныго" эффекта), что может привести в зависимости от степени анизотропии слоистого кристалла к отрицательным средневзвешенным параметрам Грюнайзена γ_{\parallel} .

Отметим также, что из вышеуказанных рисунков следует, что когда задействованы все моды (при температурах близких к дебаевским) в слоистых кристаллах $\gamma_{\parallel} > \gamma_{\perp}$. Т. е. ангармонизм межатомных сил связи больше в направлении сильной связи (в плоскости слоёв). В графике эта тенденция явно прослеживается, поскольку температура Дебая примерно равна 1600К.

Заключение

В литературе сообщается о другом механизме, приводящем к отрицательным параметрам Грюнайзена [12]. Известно, что элементы IV группы периодической таблицы, кристаллизующиеся в кубическую решётку типа алмаза (например, германий, кремний, а-олово), и соединения изоэлектронного ряда германия, кристаллизующиеся в кубическую структуру типа сфалерита (например, InSb, InAs, GaAs, GaSb, AlSb), характеризуются в области низких температур отрицательными коэффициентами теплового расширения, обусловленными отрицательными значениями параметра Грюнайзена [11]. В [12] показано, что особенности фононного спектра германия, построенного на основании нейтронографических исследований, могут привести к отрицательному тепловому расширению. Дело в том, что ветвь поперечных акустических колебаний в германии имеет горизонтальную часть вблизи границы зоны Бриллюэна (аналогичное обнаружено и в кремнии и в а-олово). В связи с этим её можно было в расчётах представить в виде двух частей - дебаевской в начале спектра и эйнштейновской - в конце. Именно эйнштейновская часть поперечных акустических колебаний ответственна, согласно [12], за отрицательные значения параметра Грюнайзена.

Фононные спектры слоистых кристаллов также имеют свои особенности. Однако в противоположность фононным спектрам вышеназванных веществ, в слоистых кристаллах для акустической ветви поперечных колебаний с вектором

смещения, направленным перпендикулярно слою характерна дисперсионная зависимость вида $\omega^2 \sim Aq^2 + Bq^4$ [3], где q - проекция волнового вектора на плоскость слоя; A - величина, определяемая межслоевой сдвиговой упругой постоянной C_{44} , B - величина, характеризующая изгибную жесткость слоев. Такая квадратичная дисперсионная зависимость экспериментально подтверждена в графите [13], GaS [14] и в других слоистых кристаллах.

В заключении хотелось бы подчеркнуть, что прямые измерения модовых параметров Грюнайзена $\gamma(T)$, обычно сопряженные с большими экспериментальными трудностями, предоставили бы существенную информацию о характере фононных спектров в этих кристаллах и их изменениях под влиянием деформаций.

1. Г. Лейбфрид, Г. Людвиг, *Теория ангармонических эффектов в кристаллах* М. Иностр. лит-ра, (1963) 231.
2. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*. М. Наука, (1976) 584.
3. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ*, 22 (1952) 475.
4. T.H.K.Barton, R.W. Munn, *Phil. Mag.*, 15 (1967) 85.
5. W.de Sorbo, W. Tyler, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1660.
6. A.C. Bailey, B. Yates, *J. Appl. Phys.*, 41 (1970) 5088.
7. M.B. Gauster, I.J. Fritz, *J. Appl. Phys.*, 45 (1974) 3309.
8. К. К. Мамедов, М. А. Алджанов, И.Г. Керимов, М.И. Мехтиев, *ФТТ*, 20 (1978) 42 .
9. Г.Л. Беленький, Р.А. Сулайманов, Н.А. Абдуллаев, В.Я.Штейншрайбер, *ФТТ*, 26 (1984) 3560; R.A.Suleymanov, N.A.Abdullaev, *Carbon*, 31 (1993) 1011.
10. M. Gaiulle, M. Fischer, A. Chevy, *Phys. Stat. Sol.(b)*, 119 (1983) 327.
11. С. И. Новикова, *Тепловое расширение твёрдых тел*. М. Наука, (1974) 292.
12. В. С. Оскотский, *ФТТ*, 6 (1964) 1294.
13. R.Nicklow, N Wakabayashi, HG.Smith, *Phys. Rev.B*, 5 (1972) 4951.
14. B M. Powell, S. Iandl, I.L. Brebner, F. Levy, *J. Phys.C: Solid State Phys.* 10 (1977) 3039.

LAYLI KRİSTALLARIN AKUSTİK RƏQSLƏR SPEKTRLƏRİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

N.A.ABDULLAYEV

Heksagonal sinqoniyalı laylı kristallarda Qrünayzen parametrlərin temperatur asılılıqları qurulmuşdur. Köstərilmişdir ki, Lifşitsin teklif etdiyi güclü anizotrop kristallar modeli çərçivəsində nəzəri hesablanmış Qrünayzen parametrləri tipik laylı qrafit kristal üçün təcrübə nəticələrdən alınmış Qrünayzen parametrləri ilə yaxşı uzaşır. Elastik xassələrin anizotropiyasının azalması ilə Qrünayzen parametrlərini kəmiyyətcə formalaşdırın eýilmə rəqslərinin rolunun azalması aşkar edilmişdir.

THE PECULIARITIES OF ACOUSTIC SPECTRA OF LAYER CRYSTALS

N.A.ABDULLAYEV

The temperature dependencies of Gruneisen parameters were built for layered crystals of hexagonal singony. It is shown, that the Gruneisen parameters theoretically calculated in the framework of the Lifshits model of the highly anisotropic crystals and the obtained from the experimental data for the most typical layered crystals-graphite one are satisfactorily agrees. It is revealed, that the role of the bending waves in forming the values of the Gruneisen parameters is reduced with decreasing anisotropy of the elastic properties.