

# Параметры Грюнайзена в слоистых кристаллах

© Н.А. Абдуллаев

Институт физики Академии наук Азербайджана,  
370143 Баку, Азербайджан

(Поступила в Редакцию 25 июля 2000 г.)

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 уменьшается.

Параметры Грюнайзена  $\gamma$  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 фононного спектра и их изменения при приложении давления. С помощью параметров Грюнайзена можно связать различные термодинамические величины. Значения этих параметров определяют такие физические процессы как тепловое расширение, теплопроводность, поглощение звука и др. Столь высокая информативность обуславливает несомненный интерес к изучению параметров Грюнайзена.

## 1. Теория

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

$$\alpha_{ik} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial p_{ik} \partial T}. \quad (1)$$

Расчет коэффициентов теплового расширения в рамках ангармонической модели довольно сложен, поэтому широко используется квазигармоническая модель [1]. Колебания атомов в квазигармонической модели считаются гармоническими, но при этом предполагается, что частоты каждой моды  $\omega_j$  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, то свободная энергия (без учета энергии нулевых колебаний) запишется в виде [2]

$$F = kT \sum_j \text{Ln} (1 - \exp(-\hbar\omega_j/kT)); \quad (2)$$

тогда, согласно (1),

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

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

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

Здесь  $\alpha_{\parallel}$ ,  $\alpha_{\perp}$  — коэффициенты линейного расширения в плоскости слоев и перпендикулярно слоям соответственно,  $C_{ik}$  — упругие постоянные,  $\gamma_{\parallel}$  и  $\gamma_{\perp}$  — средневзвешенные параметры Грюнайзена в плоскости слоев и перпендикулярно слоям соответственно

$$\gamma_{\parallel} = \sum_j \gamma_{\parallel,j} C_j / \sum_j C_j, \quad \gamma_{\perp} = \sum_j \gamma_{\perp,j} C_j / \sum_j C_j,$$

где

$$\gamma_{\parallel,j} = -\frac{\partial \text{Ln} \omega_j}{\partial \text{Ln} a} \quad \gamma_{\perp,j} = -\frac{\partial \text{Ln} \omega_j}{\partial \text{Ln} c}$$

( $a$  и  $c$  — параметры кристаллической решетки в плоскости слоев и перпендикулярно им соответственно,  $\gamma_{\parallel,\perp,j}$  — параметры Грюнайзена для  $j$ -й моды,  $C_j$  — вклад  $j$ -й моды в теплоемкость).

Из соотношения (4) следует, что, поскольку, как правило,  $C_{ik}$ ,  $\gamma$ ,  $V$  являются слабыми функциями температуры, температурный ход коэффициентов теплового расширения будет определяться температурным ходом теплоемкости. Действительно, многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при

низких температурах  $\alpha(T) \sim T^3$ , а при высоких температурах (выше температуры Дебая  $\theta$ )  $\alpha \sim \text{const}$ . 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 например, коэффициент линейного расширения в плоскости слоев  $\alpha_{\parallel}$  может быть отрицательным по двум причинам. Во-первых, вследствие доминирующей роли второго слагаемого: сильное расширение перпендикулярно слоям вызывает боковое сжатие (так называемое пуассоновское сжатие). Во-вторых, вследствие отрицательности самого параметра Грюнайзена  $\gamma_{\parallel}$ .

Как правило, модовые параметры Грюнайзена  $\gamma_{\parallel,j} = -\partial \text{Ln } \omega_j / \partial \text{Ln } a$  положительны [2]. При увеличении давления атомы в твердом теле сближаются, амплитуды их колебаний при том же значении энергии уменьшаются, частота увеличивается. Однако, как впервые было указано в [3], при выполнении специфических условий в слоистых кристаллах возможно возникновение отрицательного  $\gamma_{\parallel}$ . Дело в том, что подвергнутый всестороннему растяжению слой нужно рассматривать как мембрану. Растяжение мембраны приводит к увеличению частот поперечных колебаний, т.е.  $\partial \text{Ln } \omega_j / \partial \text{Ln } a > 0$ . Этот так называемый мембранный эффект приводит к возникновению отрицательных модовых параметров  $\gamma_{\parallel,j}$ . В слоистых кристаллах плотность состояний поперечных плоскости слоя акустических колебаний (так называемых 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  $\gamma_{\parallel,j}$ , можно ожидать, что и средневзвешенный параметр  $\gamma_{\parallel}$  принимает отрицательные значения.

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

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

Учитывая квазинепрерывность спектра и переходя от суммирования в (2) и (3) к интегрированию, с учетом 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 теплоемкости  $C(T)$  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 [3,5] сохранены), удерживая лишь наибольшие относительно  $\xi$  и  $T/\Theta$  члены, можно прийти

к следующим температурным зависимостям:

$$\begin{aligned} \alpha_{\parallel}(T) &= -\frac{\pi^3 N_0 k}{48 \zeta \nu^2 \rho v^2} \left( \frac{T}{\Theta} \right), \\ \alpha_{\perp}(T) &= \frac{7.2 \pi^2 N_0 k \varphi_1}{32 \zeta^3 \nu \rho v^2} \left( \frac{T}{\Theta} \right)^2, \\ C(T) &= \frac{\pi^5 N k}{40 \zeta \nu} \left( \frac{c}{a} \right) \left( \frac{T}{\Theta} \right)^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $N$  и  $N_0$  — число элементарных ячеек в кристалле и единице объема соответственно,

$$\eta^2 = C_{44}/\rho v^2, \quad \zeta^2 = C_{33}/\rho v^2,$$

$$2/\rho v^2 = 1/C_{11} + 1/C_{66}, \quad \Theta = \hbar v \pi / ka,$$

$\nu$  — безразмерный параметр, характеризующий изгибную жесткость слоя ( $\nu < 1$ ),  $\varphi_1 = dC_{33}/dp$ .

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

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

здесь  $A$  и  $B$  — положительные числа. Используя численные значения параметров из [5] ( $dC_{33}/dp = 16$ ,  $\nu = 0.47$ ), можно привести количественные оценки соотношения (7) для одного из типичных представителей слоистых кристаллов — графита. В случае графита в области температур  $0.7 \ll T \ll 390$  К [5] справедливы соотношения

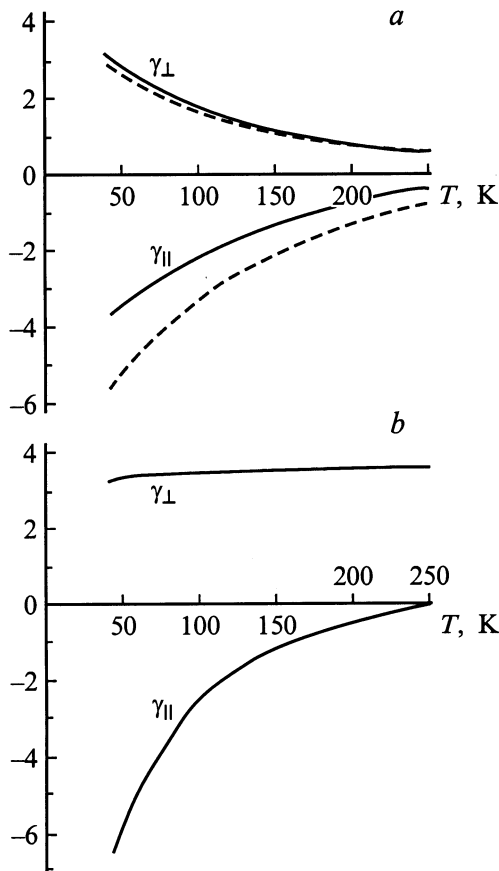
$$\gamma_{\parallel}(T) = -400 \text{ К}/T + 1.5, \quad \gamma_{\perp}(T) = 3.5 - 10 \text{ К}/T.$$

## 2. Обсуждение результатов

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

На рис. 1, а приведены температурные зависимости параметров Грюнайзена  $\gamma_{\perp}(T)$ ,  $\gamma_{\parallel}(T)$  для монокристаллов графита без учета и с учетом температурной зависимости упругих постоянных  $C_{ik}(T)$ . При их вычислении были использованы данные измерений теплоемкости [6], теплового расширения [7] и упругих постоянных [8].

Как видно из рис. 1, а, температурные зависимости  $\gamma_{\parallel}(T)$  и  $\gamma_{\perp}(T)$  существенно отличаются. Если  $\gamma_{\perp}(T)$  во всем 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 слоев и перпендикулярно им с повышением температуры в графите ослабевает. Из сравнения кривых очевидно, что учет  $C_{ik}(T)$  практически не влияет на характер зависимости  $\gamma_{\parallel,\perp}(T)$ . Величины же  $\gamma_{\parallel}(T)$  уменьшаются на 30%.



**Рис. 1.** Температурные зависимости параметров Грюнайзена для графита: *a* — сплошная линия с учетом  $C_{ik}(T)$ , штриховая линия без учета  $C_{ik}(T)$ , *b* — теоретически рассчитанные из соотношения (7).

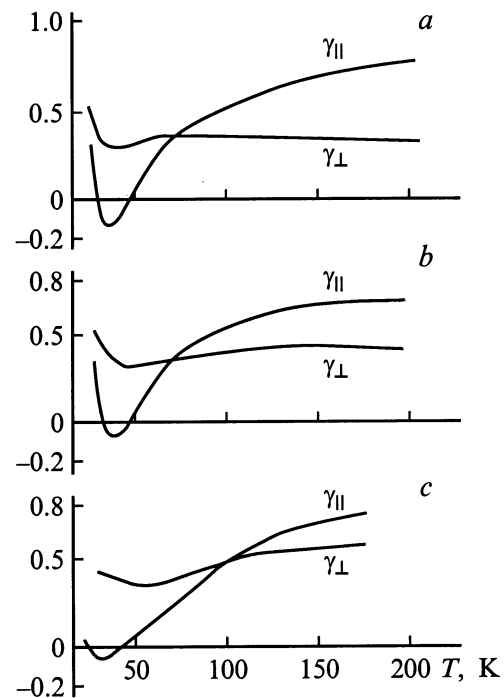
На рис. 1, *b* приведены теоретически рассчитанные из соотношений (7) температурные зависимости параметров Грюнайзена. Очевидно хорошее совпадение полученных данных для  $\gamma_{\parallel}(T)$ .

На рис. 2 приведены температурные зависимости параметров Грюнайзена слоистых кристаллов GaS, GaSe и InSe, вычисленные с использованием данных по их теплоемкости [9], тепловому расширению [5] и величине упругих постоянных [10]. Хорошо заметно, что для всех этих кристаллов имеется область температур в районе 30–50 К, в которой параметр Грюнайзена  $\gamma_{\parallel}$  принимает отрицательные значения. По-видимому, как и в графите, это обусловлено доминирующим вкладом поперечных акустических колебаний, вызванных смещениями атомов в направлении перпендикулярном слоям и распространяющихся в плоскости слоев. Иными словами проявляется специфический для слоистых кристаллов ”мембранный” эффект. При температурах выше 50 К  $\gamma_{\parallel}$  быстро возрастает, что обусловлено ростом вклада мод с положительными значениями модового параметра Грюнайзена  $\gamma_{\parallel,j}$  и выходит на плато при температурах близких к дебаевской. Количественные оценки (7) к этим

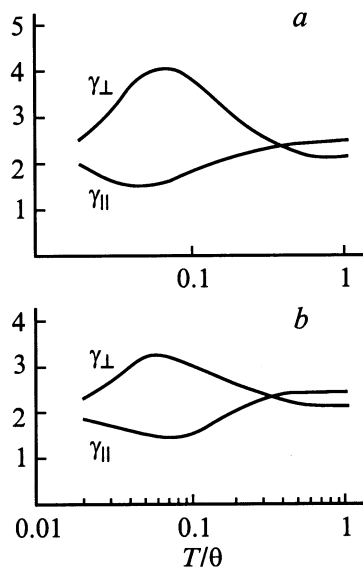
кристаллам неприменимы из-за меньшей анизотропии упругих свойств [5] и невыполнимости допущений, сделанных при получении соотношений (7), однако качественные соображения сохраняются.

Рассмотрим для сравнения известные экспериментальные данные для цинка и кадмия [11]. Элементы цинк и кадмий, также как и исследованные выше кристаллы, кристаллизуются в гексагональную решетку. Взаимодействие атомов, расположенных в плоскостях, перпендикулярных оси шестого порядка, более сильное, чем взаимодействие между плоскостями. О большой анизотропии сил, действующих в кристалле, также свидетельствует значительная анизотропия теплового расширения ( $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel} \sim 6$  при температуре  $T \sim \theta$ ) и наличие области температур, при которых  $\alpha_{\parallel}$  отрицателен.

На рис. 3 приведены температурные зависимости параметров Грюнайзена  $\gamma_{\perp}(T)$  и  $\gamma_{\parallel}(T)$  для цинка и кадмия [11]. Очевидно, что в этих кристаллах вклад мод с отрицательным параметром  $\gamma_{\parallel,j}$  проявляется в небольшом уменьшении значений в области температур, при которых  $\alpha_{\parallel}$  принимает отрицательные значения. При этом сам параметр  $\gamma_{\parallel}$  остается положительным во всем интервале температур. Природа отрицательного теплового расширения в кристаллах цинка и кадмия, очевидно, обусловлена доминирующей ролью второго слагаемого в соотношении (4), т. е. ”пуассоновским” сжатием, тем более что функции  $f_1(T) = 6\alpha_{\parallel}/T^3$  и  $f_2(T) = \alpha_{\perp}/T^3$ , построенные для этих элементов, являются зеркальным отображением друг друга.



**Рис. 2.** Температурные зависимости параметров Грюнайзена слоистых кристаллов: GaS (*a*), GaSe (*b*), InSe (*c*).



**Рис. 3.** Температурные зависимости параметров Грюнайзена: *a* — кадмия ( $\theta = 210$  К), *b* — цинка ( $\theta = 320$  К).

Таким образом, в слоистых кристаллах поперечные акустические колебания, распространяющиеся в плоскости слоев, при которых смещения атомов происходят перпендикулярно плоскости слоев, играют определяющую роль в температурном поведении параметров Грюнайзена. Этим колебаниям (модам) соответствуют отрицательные значения модовых параметров Грюнайзена  $\gamma_{||,j}$  (вследствие проявления специфического "мембранного" эффекта), что при сильной анизотропии слоистого кристалла может привести к отрицательным значениям средневзвешенного параметра Грюнайзена  $\gamma_{||}$ . Отметим также, что из приведенных выше рисунков следует, что когда задействованы все моды (при температурах близких к дебаевской), в слоистых кристаллах  $\gamma_{||} > \gamma_{\perp}$ . Иными словами ангармонизм межатомных сил связи больше в направлении сильной связи (в плоскости слоев). В графите эта тенденция явно прослеживается, поскольку температура Дебая примерно равна 1600 К.

В литературе сообщается о другом механизме, приводящем к отрицательным параметрам Грюнайзена [12]. Известно, что элементы IV группы Периодической таблицы, кристаллизующиеся в кубическую решетку типа алмаза (например, германий, кремний,  $\alpha$ -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  $\alpha$ -олове). В связи с этим ее можно было в расчетах 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 названных выше 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 обнаружена в графите [13], GaS [14] и других слоистых кристаллах.

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

Автор считает своим приятным долгом выразить признательность Р.А. Сулейманову за многочисленные дискуссии.

## Список литературы

- [1] Г. Лейбфрид, Г. Людвиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. ИЛ, М. (1963). 231 с.
- [2] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.
- [3] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **22**, 4, 475 (1952).
- [4] T.H.K. Barron, R.W. Munn. Phil. Mag. **15**, 133, 85 (1967).
- [5] W. de Sorbo, W. Tyler. J. Chem. Phys. **21**, 5, 1660 (1953).
- [6] A.C. Bailey, V. Yates. J. Appl. Phys. **41**, 13, 5088 (1970).
- [7] M.V. Gauster, I.J. Fritz. J. Appl. Phys. **45**, 8, 3309 (1974).
- [8] К.К. Мамедов, М.А. Алджанов, И.Г. Керимов, М.И. Мехтиев. ФТТ **20**, 1, 42 (1978).
- [9] Г.Л. Бельский, Р.А. Сулейманов, Н.А. Абдуллаев, В.Я. Штейншрайбер. ФТТ **26**, 12, 3560 (1984); R.A. Suleymanov, N.A. Abdullaev Carbon. **31**, 7, 1011 (1993).
- [10] M. Gatlulle, M. Fischer, A. Chevy. Phys. Stat. Sol. (b) **119**, 1, 327 (1983).
- [11] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 292 с.
- [12] В.С. Оскотский. ФТТ **6**, 5, 1294 (1964).
- [13] R. Nicklow, N. Wakabayashi, H.G. Smith. Phys. Rev. **B5**, 12, 4951 (1972).
- [14] B.M. Powell, S. Iandl, I.L. Brebner, F. Levy. J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 16, 3039 (1977).