01;05

К вопросу о теплоемкости нанокристаллических веществ

© *С.Ш. Рехвиашвили*

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
E-mail: rsergo@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 мая 2004 г.

В рамках модели Дебая рассмотрена теплоемкость нанокристаллического твердого тела, имеющего фрактальную структуру. Получено выражение для теплоемкости, из которого в частном случае следуют законы Дебая и Дюлонга-Пти. Показано, что при высоких температурах теплоемкость может уменьшаться, а при низких — увеличиваться в зависимости от фрактальной размерности структуры.

В последнее время интерес к низкоразмерным твердотельным структурам значительно вырос. Это связано с перспективами применения этих структур в наноэлектронике, а также с развитием таких методов, как молекулярно-лучевая эпитаксия и зондовая нанолитография.

В работе [1] рассматривался вопрос о теплоемкости нанокристаллического вещества. Было отмечено, что для поликристаллического нанодисперсного материала следует ожидать уменьшения теплоемкости. В расчетах учитывались объемный и поверхностный вклады в энергию. При этом предполагалось, что атомы в объеме и на поверхности совершают колебания с постоянными частотами. Однако с физической точки зрения это предположение можно считать адекватным лишь для достаточно узкого частотного интервала (причем оптического диапазона), что представляется неприемлемым для нанокристаллического вещества.

В данной работе для расчета теплоемкости используется подход, основанный на понятии фрактальной размерности. В рамках предлагаемой модели нанокристаллическое вещество представляется в виде „фрактала, заполненного фононным газом“. Как известно, фрактальная размерность вводится в задаче о покрытии (шарами или кубами) геометрического множества. Это осуществляется с помощью соотношения [2]: $z = \xi^{-D}$, где z — число ячеек, покрывающих множество,

ξ — показатель подобия, равный отношению размера одной ячейки к размеру всего множества, D — фрактальная размерность. С учетом данного определения для числа фононов запишем

$$z = \frac{C}{\lambda^D} = B\omega^D, \tag{1}$$

где λ и ω — длина волны и частота фононов, C и B — некоторые постоянные, зависящие от размеров, структуры и физических свойств вещества. В выражении (1) размерность D изменяется в интервале от 1 до 3. Соответствующая спектральная плотность равна

$$g(\omega) = \frac{dz}{d\omega} = BD\omega^{D-1}. \tag{2}$$

Спектральная плотность должна удовлетворять условию нормировки. Поскольку число разрешенных частот равно числу степеней свободы [3], то условие нормировки в нашем случае запишется в виде

$$\int\limits_0^{\omega_0} g(\omega)d\omega = DN_A, \tag{3}$$

где ω_0 — характеристическая (дебаевская) частота, N_A — постоянная Авогадро. Подставляя (2) в (3), находим

$$\omega_0 = \left(\frac{DN_A}{B}\right)^{1/D}. \tag{4}$$

Используя соотношение (4), из выражения (2) можно исключить константу B. Таким образом, спектральная плотность фононов записывается в окончательном виде

$$g(\omega) = D^2 N_A \frac{\omega^{D-1}}{\omega_0^D}. \tag{5}$$

С учетом (5) и выражения для энергии фононов $E(\omega) = \hbar\omega/(\exp(\hbar\omega/kT) - 1)$ найдем среднюю энергию

$$\langle E\rangle = \int\limits_0^{\omega_0} g(\omega)E(\omega)d\omega = \frac{D^2N_A}{\omega_0^D}\int\limits_0^{\omega_0}\frac{\hbar\omega^D d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \tag{6}$$

Производя замену переменной $x = \hbar\omega/kT$, из (6) получаем

$$\langle E \rangle = D^2 R\theta \left(\frac{T}{\theta}\right)^{D+1} \int\limits_0^{\theta/T} \frac{x^D dx}{\exp(x) - 1}, \tag{7}$$

где $\theta = \hbar\omega_0/k$ — характеристическая температура, R — газовая постоянная. Интеграл, входящий в выражение (7), не выражается через элементарные функции. При высоких температурах $(T \gg \theta)x$ мало, вследствие чего может написать: $\exp(x) \approx 1 + x$. В этом случае из (7) получается следующее выражение для теплоемкости:

$$C_V = DR. \tag{8}$$

Формула (8) представляет собой аналог закона Дюлонга и Пти для фрактала. При низких температурах $(T \ll \theta)$ верхний предел интегрирования в (7) можно заменить бесконечностью. В результате для теплоемкости получим

$$C_V = D^2(D+1)\Gamma(D+1)\xi(D+1)R\left(\frac{T}{\theta}\right)^D, \tag{9}$$

где $\Gamma(D+1)$ — гамма-функция Эйлера, $\xi(D+1)$ — дзета-функция Римана. Формула (9) является аналогом закона Дебая для фрактала. В общем случае из (7) получается следующее выражение для теплоемкости

$$C_V = D^2 R \left(\frac{T}{\theta}\right)^D \int\limits_0^{\theta/T} \frac{x^{D+1}\exp(x)dx}{(\exp(x) - 1)^2}. \tag{10}$$

Легко убедиться, что при $D = 3$ из (7)–(10) получаются классические соотношения модели Дебая [3]. На рис. 1 показаны зависимости теплоемкости от температуры при различных значениях D. Как и следовало ожидать, в широком температурном диапазоне уменьшение размерности системы сопровождается уменьшением теплоемкости, однако при низких температурах $(T < 0,1\theta)$ снижение размерности может приводить и к увеличению теплоемкости. Для подтверждения этого вывода необходимо проведение тщательных экспериментов по измерению теплоемкости в зависимости от фрактальной размерности и температуры.

Изменение кристаллической структуры вещества является фазовым переходом второго рода и может сказываться на теплоемкости. Общая

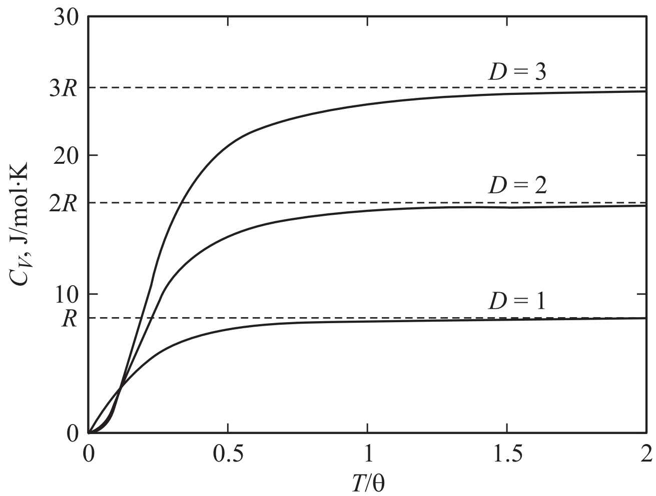

Рис. 1. Зависимость удельной теплоемкости от температуры при различной фрактальной размерности системы.

феноменологическая теория таких переходов связывает их с возникновением некоторого упорядоченного состояния, которое характеризуется специальным параметром, равным нулю в состоянии полного беспорядка и принимающим только положительные значения [4]. В нашем случае упорядочение ассоциируется с понятием фрактала, а в качестве специфического параметра упорядочения выступает показатель D. Можно показать, что уравнение

$$\frac{d\langle E\rangle}{dD} = 0, \tag{11}$$

представляющее собой условие равновесия для данной структуры, имеет нетривиальное решение. Вычисляя производную по D от выражения (7), получаем

$$\int\limits_0^{1/y} \frac{x^D \ln(yx\exp(2/D))}{\exp(x) - 1}\, dx = 0, \tag{12}$$

где $y = T/\theta$. Из уравнения (12) видно, что в зависимости от соотношения между y и D подынтегральное выражение может принимать как

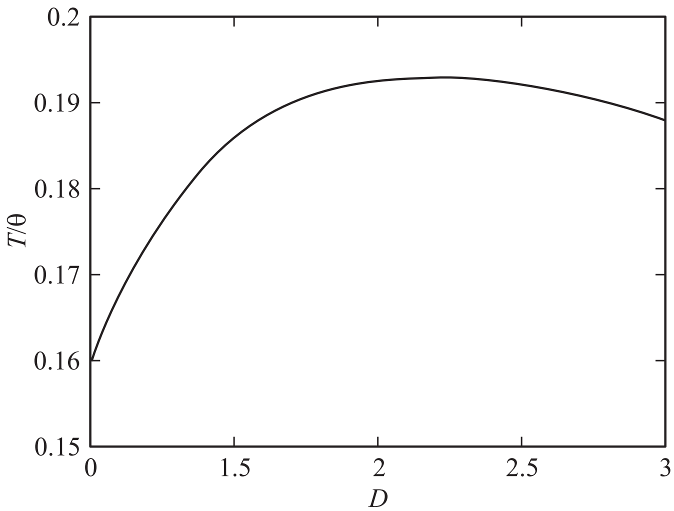

Рис. 2. Зависимость равновесной температуры от фрактальной размерности.

положительные, так и отрицательные значения, что говорит о существовании решения. Решением уравнения (12) является положительная функция $y(D)$. Эта функция, найденная с достаточной точностью численными методами, показана на рис. 2. Ее примечательной особенностью является наличие характерного экстремума, расположенного между значениями фрактальной размерности 2 и 3.

Список литературы

[1] *Малиновская Т.Д., Сачков В.И.* // Изв. вузов. Физика. 2003. № 12. С. 84–86.
[2] *Кронвер Р.М.* Фракталы и хаос в динамических системах. М.: Постмаркет, 2000.
[3] *Брандт Н.Б., Чудинов С.М.* Электроны и фононы в металлах. М.: Изд-во МГУ, 1990.
[4] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976.