

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 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 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 ω_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 α_{\parallel} , α_{\perp} — коэффициенты линейного расширения в плоскости слоев и перпендикулярно слоям соответственно, C_{ik} — упругие постоянные, γ_{\parallel} и γ_{\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} , γ , 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 θ) $\alpha \sim \text{const}$. 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 α_{\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 γ_{\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 γ_{\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 γ_{\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 ξ и T/Θ 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,

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

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

ν — 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, *a* 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, *a*, 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%.

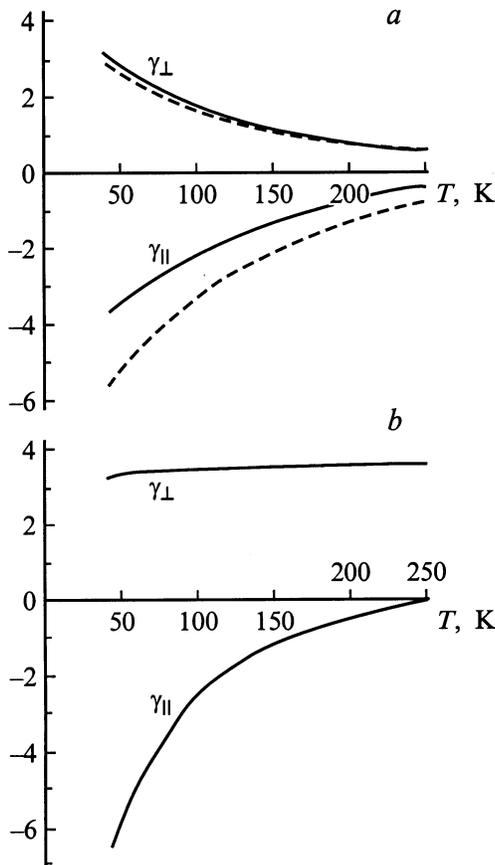


Рис. 1. Температурные зависимости параметров Грюнайзена для графита: *a* — сплошная линия с учетом $C_{ik}(T)$, штриховая линия без учета $C_{ik}(T)$, *b* — теоретически рассчитанные из соотношения (7).

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 γ_{\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 γ_{\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 α_{\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 α_{\parallel} принимает отрицательные значения. При этом сам параметр γ_{\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.

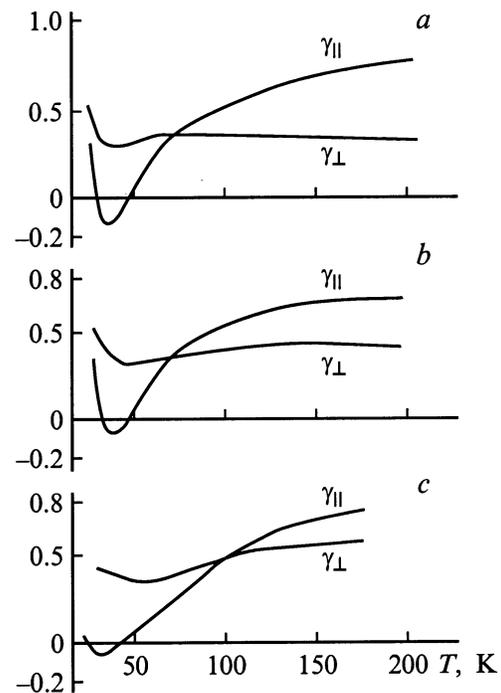


Рис. 2. Температурные зависимости параметров Грюнайзена слоистых кристаллов: GaS (*a*), GaSe (*b*), InSe (*c*).

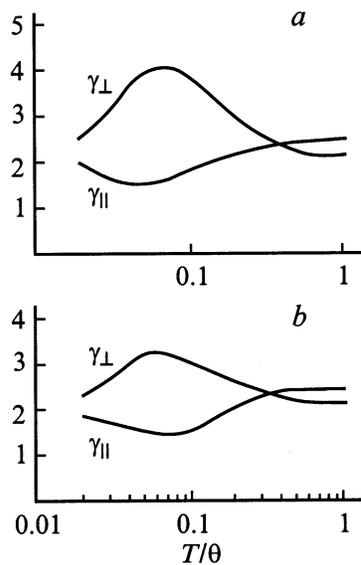


Рис. 3. Температурные зависимости параметров Грюнайзена: *a* — кадмия ($\theta = 210$ К), *b* — цинка ($\theta = 320$ К).

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, α -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 α -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, представили 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).