

## Аномалии упругих свойств слоистых материалов

© Л.А. Кулакова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: L.Kulakova@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 25 января 2001 г.)

С целью выявления особенностей характера сил связи в слоистых материалах проведены акустические исследования в слоистых кристаллах  $KY(MoO_4)_2$  и стеклообразных сплавах  $Si_{20}Te_{80}$  (с включениями нанокристаллитов). Выполнены измерения поглощения и скорости звука, а также пространственного развития спектра акустических потоков в различных направлениях в широком диапазоне частот (14–1800 МГц), интенсивностей (0.04–100 Вт/см<sup>2</sup>) звука и температур (90–300 К). Для измерений использованы акустооптический метод и метод импульсного эха. В результате теоретического анализа полученных данных обнаружены аномально большие значения нелинейных упругих коэффициентов и констант ангармонизма продольных фононных мод, определяемых ангармонизмом сил связи поперек слоев и на границах с нанокристаллами. Показано, что ангармонизм сил связи существенным образом определяет анизотропию механической прочности слоистых кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 95-02-04093-а, 98-02-18305).

Изучение особенностей физических свойств слоистых материалов не теряет своей актуальности по сей день. К числу наиболее удобных естественных объектов изучения относятся слоистые кристаллы, обладающие ярко выраженной анизотропией механической прочности. Наличие такой анизотропии проявляется в тепловых, оптических и других свойствах кристаллов [1] настолько ярко, что позволяет сделать вывод о двумеризации физических явлений в этих кристаллах.

При исследовании влияния механической анизотропии на фотоупругий эффект в слоистых кристаллах GaSe [2] в  $KY(MoO_4)_2$  [3] была обнаружена высокая анизотропия фотоупругости: соответствующие фотоупругие модули отличаются почти на порядок. С другой стороны, авторами [2] было показано, что слоистость структуры кристаллов GaSe приводит к двумеризации экситонной волновой функции.

Вопрос о характере сил связи, определяющем особенности свойств слоистых кристаллов, до сих пор остается не до конца раскрытым. Проведенные ранее исследования упругих свойств таких кристаллов [4,5] показали, что значительная анизотропия механической прочности не обуславливает столь же сильную анизотропию линейных сил связи. Так, отношения упругих модулей (второго порядка) [6], определяемых силами связи, вдоль и поперек слоев в слоистых кристаллах лишь немного отличаются от отношения соответствующих модулей в кристаллах без выраженной анизотропии механической прочности. Для примера можно привести данные таких отношений:  $C_{11}/C_{33} \approx 3$  для ярко выраженного слоистого кристалла GaSe [4] и  $C_{33}/C_{11} \approx 2.3$  для кристаллов Te. На основании этого можно высказать предположение о том, что уменьшение сил связи не является главной причиной значительного уменьшения механической прочности в соответствующих направлениях слоистых кристаллов.

Естественно, возникает вопрос: как в слоистых кристаллах изменяются нелинейные упругие свойства, являющиеся следствием ангармонизма сил связи и определяющие значения упругих модулей третьего порядка [6]. В силу определенных экспериментальных трудностей, связанных со сложностью получения соответствующих кристаллов хорошего качества и достаточного размера, а также трудностей методического характера на данный момент существует ограниченное число работ [5,7,8], посвященных изучению ангармонизма сил связи в слоистых кристаллах. Для вычисления константы Грюнайзена  $\gamma$  [9], характеризующей ангармонизм сил связи, в них использовано изменение скорости ультразвука или смещение линий комбинационного рассеяния под влиянием гидростатического давления. Результаты расчетов по данным таких измерений дают значение  $\gamma$  порядка нескольких единиц для продольных фононных мод, распространяющихся поперек слоев. Однако ввиду характерных для слоистых кристаллов приповерхностных неоднородностей из-за расщепления слоев в процессе приготовления образцов метод с использованием гидростатического давления может давать заметные погрешности. Исследований упругой нелинейности в слоистых кристаллах методом прямых измерений пространственной генерации высших гармоник соответствующей ультразвуковой волны до сих пор не проводилось.

Данная работа посвящена исследованию ангармонизма сил связи в слоистых материалах акустооптическим методом, позволяющим детально проследить пространственное развитие спектра введенной извне ультразвуковой волны, а следовательно, измерить с достаточно высокой степенью точности нелинейные упругие коэффициенты и получить значения констант ангармонизма соответствующих фононных мод. В качестве объекта исследований использованы не только слоистые кристаллы,

но и изотропный сплав с включениями кристаллитов. Проведенными нами исследования показали, что нелинейные упругие свойства на границах с кристаллитами обладают особенностями, характерными для слоистых кристаллов.

## 1. Методика эксперимента

Для исследований использовались слоистые кристаллы  $KY(MoO_4)_2$ . Обладая высокой оптической прозрачностью, однородностью оптических свойств и акустооптической эффективностью [3] в видимой области спектра, эти кристаллы являются прекрасными объектами для изучения нелинейных акустических свойств акустооптическим методом. Кристаллы имеют ромбоэдрическую симметрию ( $D_{2h}$ ) и обладают совершенной спайностью в плоскости  $XZ$  и менее совершенной спайностью в плоскости  $XY$  [10].

В работе были использованы монокристаллы, изготовленные в Институте неорганической химии СО РАН. Оптически однородные образцы размером  $4 \times 4 \times 10$  mm ориентировались вдоль кристаллографических осей. Грани, перпендикулярные слоям, обрабатывались тонкой шлифовкой с последующей оптической полировкой, параллельные слоям — отслаиванием разрушенного слоя.

Стеклообразный изотропный сплав  $Si_{20}Te_{80}$  с включениями нанокристаллитов Те оказался интересным модельным объектом, в котором в роли слоев выступают границы кристаллитов. Стекла  $Si_{20}Te_{80}$  были получены в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН Б.Т. Мелехом. Закалка проводилась в ледяную воду или на воздухе. Рентгеноструктурный анализ показал [11], что в результате указанных способов закалки были получены аморфный сплав и сплав с нанокристаллитами Те (размером  $\approx 100 \text{ \AA}$ ) соответственно. Образцы размером  $4 \times 4 \times 6$  mm приготавливались посредством охлаждаемой резки с последующей тонкой шлифовкой и оптической полировкой.

В акустооптических измерениях использовался метод брэгговской дифракции света на акустической волне. Источником света служил He-Ne-лазер ( $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$  для  $KY(MoO_4)_2$  и  $\lambda = 3.39 \mu\text{m}$  для  $Si_{20}Te_{80}$ ).

В качестве фотоприемников использовались ФЭУ-62 ( $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ ) и охлаждаемый жидким азотом фотодиод на основе InSb ( $\lambda = 3.39 \mu\text{m}$ ).

Звук возбуждался резонансными пьезопреобразователями из ниобата лития и пьезокерамики, приклеиваемыми к соответствующей грани образца посредством склейки Nonaq Stopcock. Использовались как основные частоты преобразователей ( $f = 30$  и  $14$  MHz), так и их высшие гармоники.

Данные о скорости звука получены методом совмещения СВЧ-заполнения последовательных эхоимпульсов [12]. Точность относительных измерений при этом была около 0.01%.

## 2. Результаты и их обсуждение

При исследовании акустических свойств кристаллов  $KY(MoO_4)_2$  было обнаружено [3], что, так же как и в кристаллах GeSe, анизотропия сил связи ( $C_{11}/C_{22} \approx 10/3$ ) мало отличается от обычных кристаллов. Обращают на себя внимание также относительно невысокая анизотропия и небольшая величина поглощения для всех типов волн (рис. 1). Это особенно удивительно как для продольных, так и для сдвиговых волн, распространяющихся в направлении оси  $Y$  (перпендикулярно плоскости основных слоев). Из-за слабой механической прочности между слоями можно было бы ожидать более высокого значения вязкости, а значит, и поглощения упругих волн в этих кристаллах. Однако поглощение звуковых волн не обнаруживает никаких аномалий: количественно и качественно соответствует ахизеровскому поглощению [13]  $\alpha^{\text{anh}} \sim f^2 \bar{\gamma}^2$ , определяемому взаимодействием звука с тепловыми фононами.

Следует остановиться более подробно на результатах исследования поглощения продольного звука, распространяющегося поперек слоев. Данные о поглощении для этой волны, приведенные на рис. 1, получены в условиях очень малой интенсивности ( $P < 0.1 \text{ W/cm}^2$ ) звука. При увеличении интенсивности поглощение начинает расти, видна резкая зависимость коэффициента поглощения от интенсивности звука (рис. 2), а в спектре акустического потока появляются и нарастают высшие гармоники (рис. 3). Картину пространственного развития спектра акустического потока приводим для более низкой частоты ( $f_1 = 390$  MHz), поскольку с понижением частоты возможно наблюдение развития

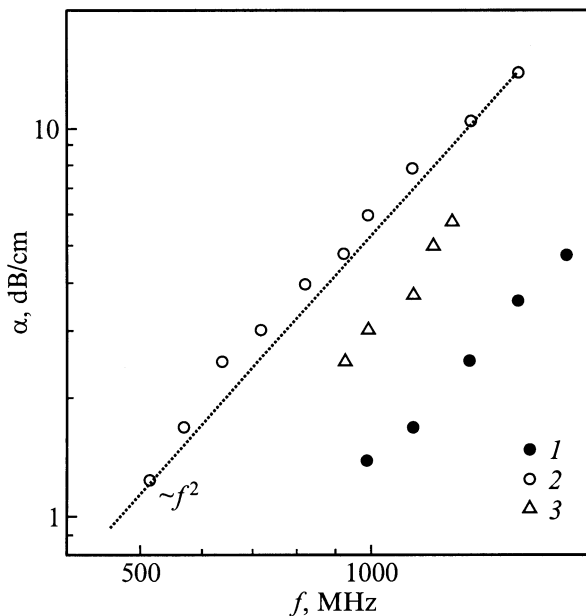
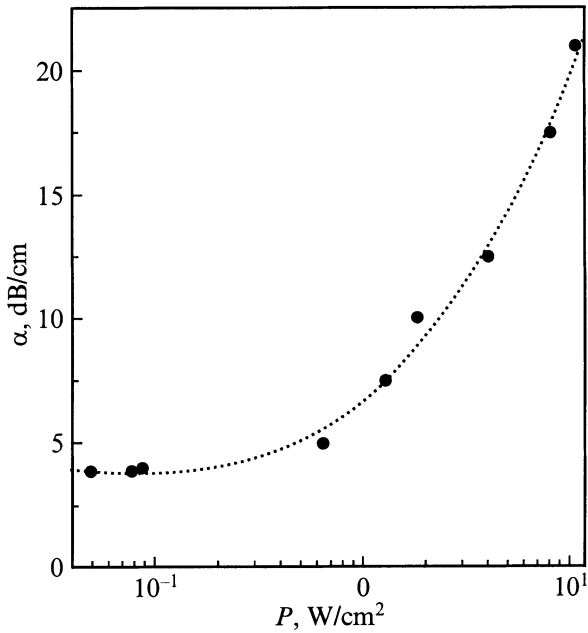
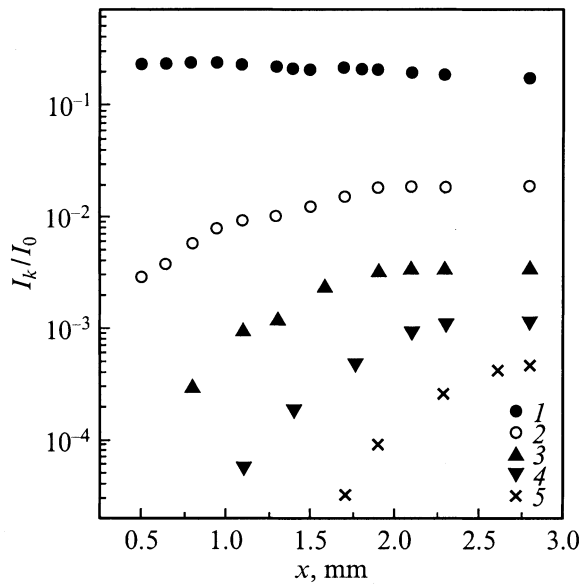


Рис. 1. Частотные зависимости линейных коэффициентов поглощения. 1, 2 — продольные волны в  $X$ - и  $Y$ -направлениях соответственно; 3 — поперечная волна, распространяющаяся вдоль  $Y$ -направления и поляризованная по  $X$ .



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента поглощения от интенсивности звука для продольной волны, распространяющейся поперек слоев (вдоль оси  $Y$ ).  $f = 800$  MHz.

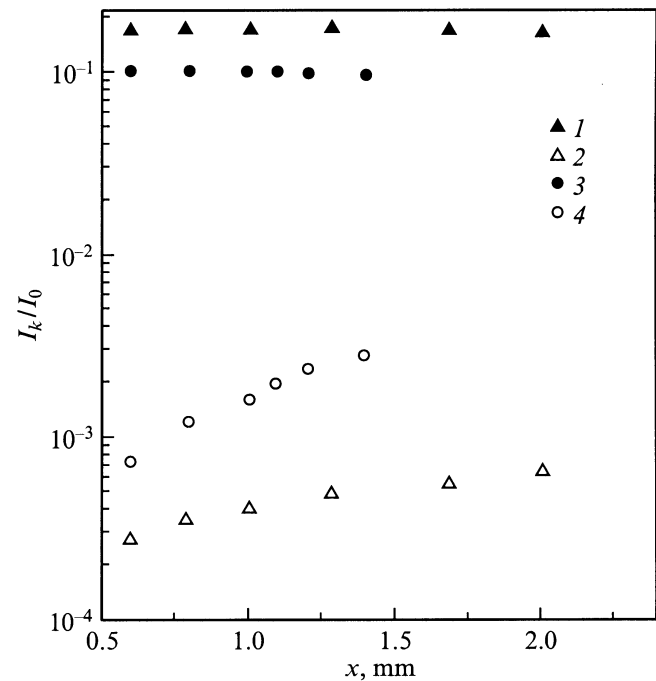


**Рис. 3.** Пространственное развитие спектра акустического потока, распространяющегося поперек слоев (вдоль оси  $Y$ ).  $I_{1-5}$  — соответствующие гармоники.  $f_1 = 390$  MHz.

большого количества гармоник благодаря регистрации большого числа дифракционных порядков. Очевидно, что с увеличением интенсивности звука измеряемый коэффициент поглощения определяется не только решеточным поглощением звука на частоте вводимого сигнала, но и перекачкой энергии в высшие гармоники. Все это указывает на существенно нелинейный режим распространения этого типа волны. В то же время при распро-

странении продольных волн вдоль осей  $Z$  и  $X$  (рис. 4) при более высоких интенсивностях основной волны удается наблюдать генерацию лишь второй гармоники. Резкая анизотропия ангармонизма сил связи наиболее наглядно представлена на рис. 5 при сравнении величины интенсивностей  $P_k$  основных компонент продольных волн, распространяющихся вдоль кристаллографических осей, при которых наблюдается генерация лишь второй гармоники (режим слабой нелинейности). Значения  $P_k$  получены из акустооптических данных об интенсивностях дифрагированного света  $I_k$  с использованием известного соотношения  $I_k = 1/2 I_0 M_2 P_k (\pi d / (\lambda \cos \theta_i^k))^2$  (где  $I_0$  — интенсивность прямо прошедшего света,  $d$  — ширина акустического потока,  $\lambda$  — длина волны света,  $\theta_i^k$  — оптимальный брэгговский угол падения для соответствующей  $k$ -й компоненты,  $M_2$  — параметр акустооптической добротности) и значений  $M_2$  (см. таблицу). Из рис. 5 видно, что вторая гармоника нарастает до заметного уровня в направлении  $Y$  (перпендикулярном основным слоям) уже при интенсивности звука  $P_1^Y \approx 4$  W/cm<sup>2</sup>, в то время как вдоль слоя нарастание второй гармоники обнаруживается лишь при увеличении интенсивности более чем на порядок ( $P_1^X \approx 100$  W/cm<sup>2</sup>).

Данные рис. 5, полученные в условиях слабой нелинейности, когда амплитуда смещения  $u_1$  компоненты основной частоты еще не изменяется из-за перекачки энергии в высшие гармоники, были использованы нами для вычисления нелинейного упругого коэффициента  $\Gamma$  для всех трех кристаллографических направлений. В этом



**Рис. 4.** Пространственное развитие спектра акустических потоков, распространяющихся вдоль основных слоев.  $1, 2$  — вдоль оси  $X$ ;  $3, 4$  — вдоль оси  $Z$ .  $1, 3$  — основные компоненты;  $2, 4$  — вторые гармоники.  $f_1 = 390$  MHz.

Упругие параметры слоистых кристаллов  $KY(MoO_4)_2$ , сплава  $Si_{20}Te_{80}$  и других кристаллов

Материал	$i$	$M_2,$ $10^{-18} \text{ s}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$v_i,$ $10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Gamma_i$	$\gamma_i^i$	$\bar{\gamma}$	$C_{ii},$ $10^{12} \text{ din} \cdot \text{cm}^{-2}$	$C_{iii},$ $10^{12} \text{ din} \cdot \text{cm}^{-2}$
$KY(MoO_4)_2$	1	0.5 [3]	5.08	4	2		1.006	-7
	2	21 [3]	2.87	40	20	1.3	0.321	-13.8
	3	1.93 [3]	3.6	9	4.5		0.505	-5.5
$Si_{20}Te_{80},$ аморфный	1	2800	2.03	3	1.5	1.4	0.027	-1.4
$Si_{20}Te_{80},$ с кристаллитами	1	2800	2.03	30	15	1.4	0.207	-6.8
$LiNbO_3$ [14]	1		6.57	8.1	4.05		2.002	-22
$PbMoO_4$ [14]	3		3.7	13	6.5		0.8	-13

случае с учетом затухания звука, определяемого линейным акустическим поглощением материала, амплитуда смещения второй гармоники  $u_2$  описывается следующим выражением [15]:

$$u_2 = \Gamma k_1^2 u_1^2 [\exp(-2\alpha_1 x) - \exp(-\alpha_2 x)] / 8(\alpha_2 - 2\alpha_1), \quad (1)$$

где  $x$  — расстояние вдоль образца, на котором измеряется нарастание второй гармоники,  $k_1 = 2\pi f_1/v$ ,  $v$  — скорость звука,  $\alpha_1, \alpha_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) — амплитудные коэффициенты поглощения звука на частоте основной компоненты и второй гармоники соответственно. Учитывая малость поглощения в кристаллах  $KY(MoO_4)_2$ , из (1) получаем

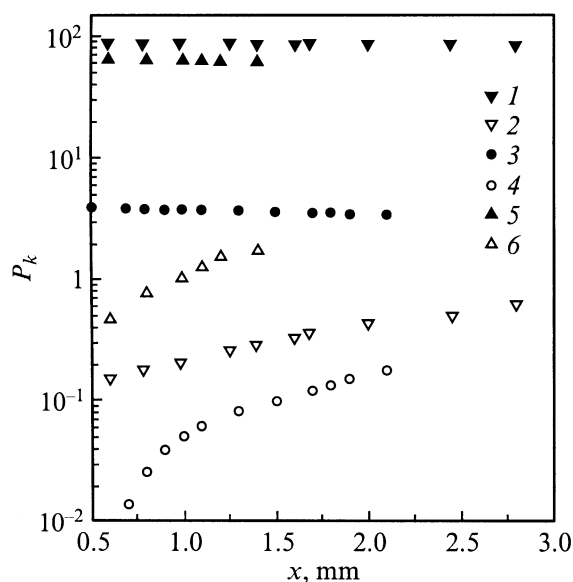
$$u_2 = \Gamma k_1^2 u_1^2 x / 8. \quad (2)$$

При обработке данных рис. 5 для вычисления  $\Gamma$  использовалась не величина  $u_2$ , а ее изменение  $\Delta u_2 = u_2(x) - u_2(x_0)$  на расстоянии  $\Delta x = x - x_0$ , где  $x_0$  — ближайшая точка к началу образца, являющаяся началом отсчета по  $x$ . Это делалось с целью исключения возможных посторонних нелинейных вкладов, которые могут возникать вследствие некоторой ангармоничности входного сигнала. Используемая нами процедура вполне корректна, если эти вклады достаточно малы для того, чтобы не влиять на основную компоненту.

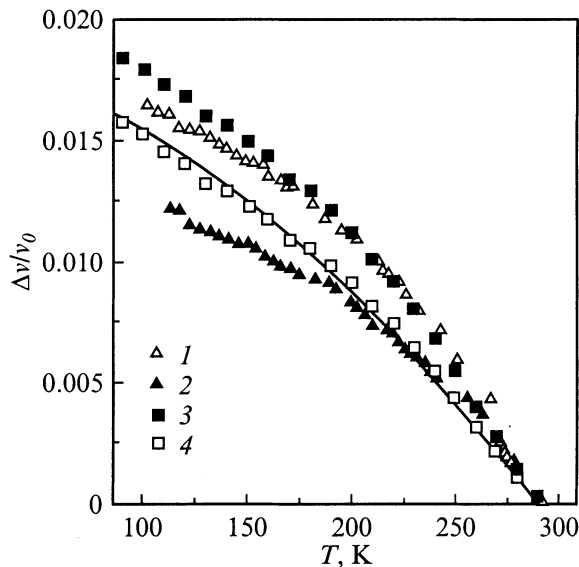
Проведенный нами расчет согласно (2) с использованием данных рис. 5,  $f_1 = 390$  МГц и значений  $v$ , приведенных в таблице, дает аномально большое значение  $\Gamma_x = 40$  в направлении, перпендикулярном основным слоям. Такое значение нелинейного коэффициента по данным [14] не наблюдалось ни в одном из известных материалов. Для сравнения в таблице приведены значения  $\Gamma$  для кристаллов, обладающих наиболее сильной упругой нелинейностью [14]. На порядок меньшее значение нелинейного коэффициента ( $\Gamma_x \approx 4$ ) получено для направления совершенной спайности, в направлении  $Z$  определено некоторое промежуточное значение ( $\Gamma_z \approx 9$ ).

Известно [9, с. 313; 16], что для продольных волн, распространяющихся в направлении кристаллографических осей,  $\Gamma_i = -(3 + C_{iii}/C_{ii})$ ,  $\gamma_i^i = \Gamma_i/2$ . Используя эти соотношения, полученные нами значения  $\Gamma_i$  и упругие модули второго порядка  $C_{ii}$  (см. таблицу), можно вычислить упругие модули  $C_{iii}$  третьего порядка и константы Грюнаизена  $\gamma_i^i$  соответствующих продольных фоновых мод. Результаты вычислений, приведенные в таблице, показывают, что константы ангармонизма  $\gamma_i^i$  продольных фоновых мод, распространяющихся поперек слоя, на порядок выше констант  $\gamma_i^i$ , определяющих ангармонизм внутрислоевых продольных мод.

Как указывалось выше, линейное поглощение звуковых волн качественно и количественно соответствует ахизеровскому поглощению, определяемому взаимодействием звука с тепловыми фононами. С другой стороны,



**Рис. 5.** Генерация второй гармоники вдоль кристаллографических осей в условиях слабой нелинейности. Направления: 1, 2 —  $X$ ; 3, 4 —  $Y$ ; 5, 6 —  $Z$ . 1, 3, 5 — основные компоненты; 2, 4, 6 — вторые гармоники.



**Рис. 6.** Температурная зависимость скорости звука. 1, 2 — поперечные волны, распространяющиеся вдоль оси  $X$ , поляризованные вдоль осей  $Y$  и  $Z$  соответственно; 3 — продольная волна, распространяющаяся вдоль оси  $Y$ ; 4 — изменение скорости продольного звука поперек слоев из-за температурной зависимости упругих модулей второго порядка. Сплошная кривая — расчет согласно (3).

в нем не проявляется обнаруженный нами аномально большой ангармонизм межслоевых сил связи: коэффициенты поглощения соответствующих продольных и поперечных волн имеют величины, характерные для кристаллов с малым решеточным поглощением.

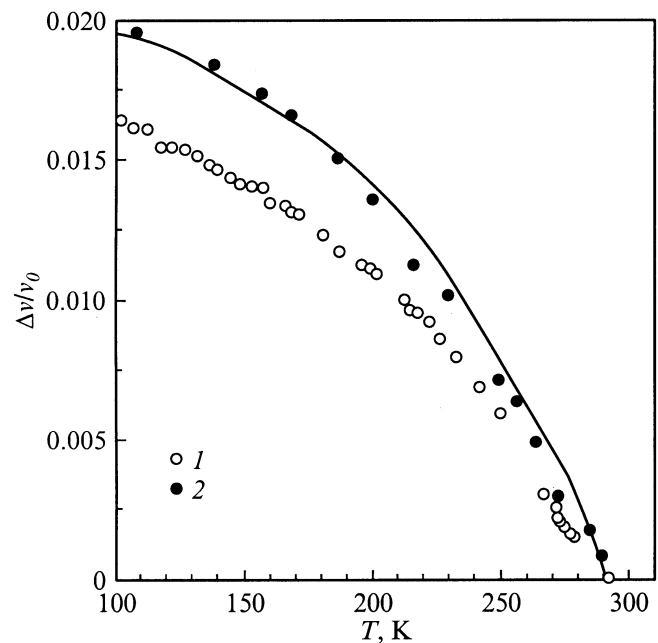
С целью выяснения возможного влияния ангармонизма межслоевых сил связи на скорость звука  $v$  нами были измерены температурные зависимости  $\Delta v/v = (v(T) - v(T_0))/v(T_0)$ ,  $T_0 = 292$  К (рис. 6). Как для поперечных, так и для продольных волн эти зависимости в исследуемых кристаллах имеют довольно традиционный вид. Однако обращает на себя внимание несколько более крутая, чем в случае поперечных волн, зависимость для продольных волн, распространяющихся поперек слоев.

Обычно в кристаллах вклад линейного расширения в измеряемое изменение времени прохождения звука через образец из-за уменьшения его длины с температурой пренебрежимо мал по сравнению с изменением скорости звука вследствие температурной зависимости упругих модулей второго порядка. В нашем случае возможно отклонение от этого правила из-за аномально большого ангармонизма межслоевых сил связи. Действительно, измеренные нами зависимости  $\Delta v(T)/v$  (рис. 7) для поперечных волн с одинаковой деформацией ( $S_{12} = S_{21}$ ), но распространяющихся вдоль ( $X$ -направление,  $S_{12}$ ) и поперек ( $Y$ -направление,  $S_{21}$ ) слоев, отчетливо обнаруживают дополнительный вклад в  $\Delta v(T)/v$  для  $S_{21}$ , который естественно отнести на счет разности линейного расширения поперек и вдоль слоев.

Оценим величину этого вклада. Поскольку величина  $(\Delta v(T)/v)_L$  из-за линейного расширения численно равна относительному изменению длины образца  $\Delta L(T)/L_0$  при охлаждении, учитывая, что коэффициент линейного расширения  $\alpha_L$  изменяется с температурой как теплоемкость  $C_p$  [9], можем записать  $(\Delta v(T)/v)_L = \alpha_L \Delta T = \alpha_L(T_0)(T/T_0)^n(T_0 - T)$ . Суммируя этот вклад с величиной  $\Delta v(T)/v$  для  $S_{12}$  и осуществляя подгонку, получаем хорошее согласие (сплошная кривая на рис. 7) с экспериментальными данными  $\Delta v(T)/v$  для  $S_{21}$  при  $n = 0.7$  и  $\alpha_L(T_0) = 3 \cdot 10^{-5}$  ( $T_0 = 292$  К). Если сделать достаточно естественное предположение, что  $\alpha_L^X \ll \alpha_L^Y$ , то из проделанных оценок следует, во-первых, что  $\alpha_L^Y = 3 \cdot 10^{-5}$  при комнатной температуре, а во-вторых, что в исследуемых кристаллах  $C_p \sim T^{0.7}$ . Очевидно, что вклад  $(\Delta v(T)/v)_L$  одинаков для продольных и поперечных волн, распространяющихся в одном направлении. Поэтому, вычитая вычисленную таким образом величину  $(\Delta v(T)/v)_L$  из данных  $\Delta v(T)/v$  для продольных волн (кривая 3 на рис. 6), получаем температурное изменение скорости продольного звука вследствие температурной зависимости упругих модулей второго порядка из-за ангармонизма фононных мод (кривая 4 на рис. 6). Поскольку такое изменение определяется известным соотношением [17]

$$\frac{(\Delta v)^{\text{anh}}}{v(T_0)} = \frac{\bar{\gamma}^2}{3v^2(T_0)} [T_0 C_p(T_0) - T C_p(T)], \quad (3)$$

мы можем оценить усредненную константу Грюнайзена  $\bar{\gamma}$  фононных мод, взаимодействующих со звуковой вол-



**Рис. 7.** Температурные зависимости скорости поперечных волн (с одинаковыми деформациями): 1, 2 — распространяющиеся вдоль осей  $X$ ,  $Y$  и поляризованных по осям  $Y$ ,  $X$  соответственно. Сплошная кривая — результат суммирования  $\Delta v/v_0$  для  $S_{12}$  и вклада линейного расширения поперек слоев.

ной. Из подгонки согласно (3), используя  $C_p \sim T^{0.7}$  (как следует из наших оценок теплового расширения),  $C_p(T_0) = 0.177 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$ , как в кристаллах GaSe, в предположении независимости  $\bar{\gamma}$  от температуры получаем достаточно традиционное значение для большинства материалов  $\bar{\gamma} \approx 1.3$ . Таким образом, большой ангармонизм сил связи поперек слоев не влияет существенным образом на усредненную константу ангармонизма, и становится понятным небольшая величина поглощения звука, определяемая [17] тем же параметром  $\bar{\gamma}$ .

Исследования акустических свойств в сплавах  $\text{Si}_{20}\text{Te}_{80}$  с различной степенью структурного совершенства показали, что появление кристаллитов в сетке стекла не приводит к изменению поглощения (рис. 8), скорости звука и акустооптической добротности (являющейся рекордно высокой среди ИК-материалов) в пределах погрешности измерений (см. таблицу). Совершенно иная картина в отношении нелинейных упругих свойств.

Для изучения влияния структурных изменений в стеклах  $\text{Si}_{20}\text{Te}_{80}$  на ангармонизм сил связи нами были проведены измерения пространственного (вдоль направления распространения продольной звуковой волны) развития спектра акустического потока в образцах аморфных и с нанокристаллитами. Из результатов измерений, приведенных на рис. 9, видно, что в образцах с нанокристаллитами наблюдается значительное пространственное нарастание второй гармоники (кривые 4, 6), что свидетельствует о наличии существенной упругой нелинейности. Ничего подобного не наблюдается в аморфных образцах (рис. 9): при более высокой интенсивности звука основной частоты на входе (кривая 1) интенсивность второй гармоники (кривая 2) сначала почти не меняется, а затем наблюдается слабый спад. Такая картина объясняется очень незначительным нарастанием второй гармоники, которое компенсируется линейным акустическим поглощением звука на частоте второй гармоники. Используя эти данные, можно вычислить нелинейный упругий коэффициент  $\Gamma$ . Учитывая линейно изменяющееся с частотой в исследуемых стеклах акустическое поглощение (рис. 8), для оценки  $\Gamma$  с достаточной степенью точности можно воспользоваться приближением, следующим из (1) при условии  $(\alpha_1 x)^2 \ll 1$ ,

$$u_2 = \Gamma k_1^2 u_1^2 x (1 - 2\alpha_1 x + 2\alpha_1^2 x^2) / 8. \quad (4)$$

При обработке данных рис. 9 для вычисления  $\Gamma$  использовались вышеприведенные соотношения между  $P_k$  и  $u_k$  и, так же как и выше, по тем же причинам не величина  $u_2$ , а ее изменение  $\Delta u_2 = u_2(x) - u_2(x_0)$  на расстоянии  $\Delta x = x - x_0$ .

Проведенный нами расчет согласно (4) с использованием данных рис. 9,  $f_1 = 90 \text{ MHz}$ ,  $d = 2 \text{ mm}$ ,  $\alpha_1 = 10 \text{ dB/cm}$  и  $(M_2)_{12} = 2800 \cdot 10^{-18} \text{ g}^{-1} \cdot \text{s}^3$  (наши данные для поляризации света, перпендикулярной волновому вектору звука) дает для аморфных образцов традиционное для большинства материалов значение  $\Gamma \approx 3$  и аномально большое значение  $\Gamma \approx 30$  для

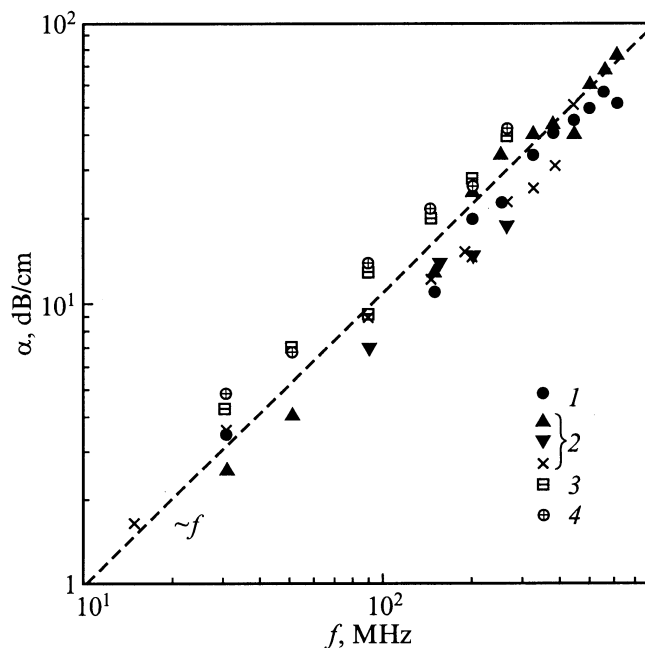


Рис. 8. Частотные зависимости коэффициентов поглощения продольного (1, 2) и поперечного (3, 4) звука. 1, 3 — аморфные образцы; 2, 4 — образцы с нанокристаллитами.

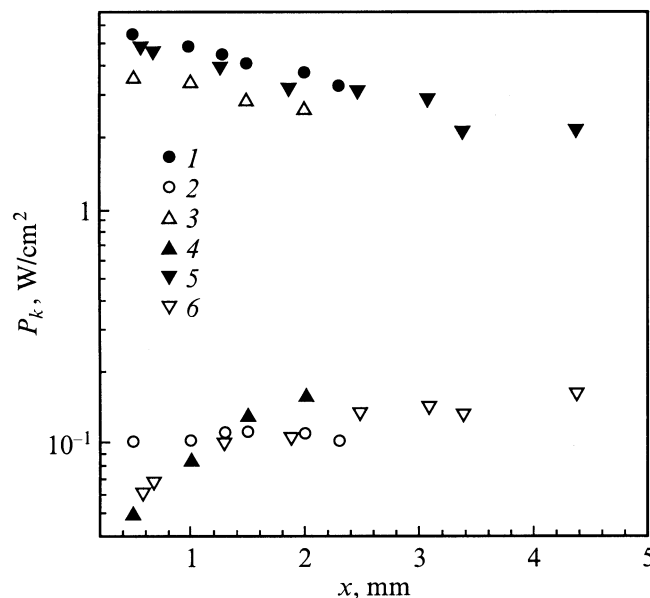
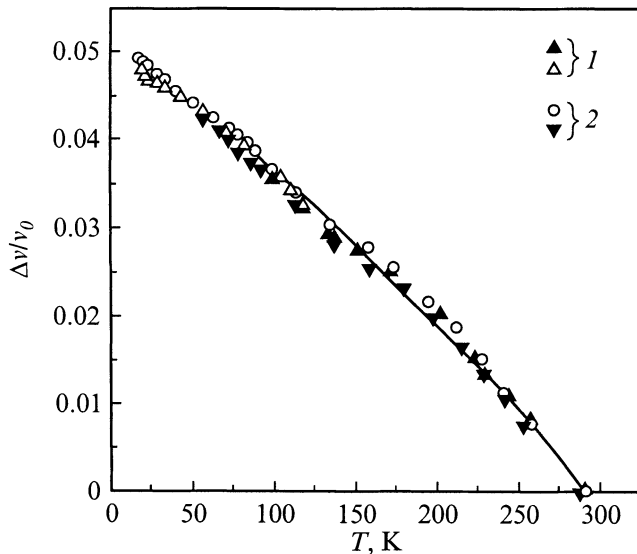


Рис. 9. Изменение интенсивности компонент основной частоты  $P_1$  (1, 3, 5) и второй гармоники  $P_2$  (2, 4, 6) в зависимости от расстояния от входного преобразователя. 1, 2 — аморфные образцы; 3–6 — образцы с кристаллитами.

стекло с нанокристаллитами. Это означает, что  $\gamma_1^n \approx 15$  для нанокристаллических и  $\gamma_1^n = 1.4$  для аморфных образцов.

Исследование температурных зависимостей скорости звука в стеклах  $\text{Si}_{20}\text{Te}_{80}$  показало, что  $\Delta v(T)/v$  (рис. 10) как по порядку величины, так и качественно напоминает зависимость, характерную для кристаллов и обуслов-



**Рис. 10.** Температурная зависимость скорости продольного звука ( $f = 14 \text{ MHz}$ ) в сплаве  $\text{Si}_{20}\text{Te}_{80}$ . 1 — аморфные образцы, 2 — образцы с нанокристаллитами. Сплошная кривая — расчетная зависимость вклада фоновых мод.

ленную ангармонизмом тепловых фоновых мод. Причем появление кристаллитов не меняет ни величины, ни формы этой зависимости. Оценим  $\bar{\gamma}$  из этих данных. Поскольку, согласно оценкам с использованием наших данных о коэффициенте линейного расширения в исследуемом сплаве ( $\alpha_L = 29 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), вклад в измеряемое изменение скорости с температурой из-за теплового расширения образца при охлаждении на порядок меньше наблюдаемого  $\Delta v/v$ , таким вкладом мы пренебрегаем. Расчет согласно (3) с использованием данных [11] о  $C_p(T)$  и в предположении независимости  $\bar{\gamma}$  от температуры представлен сплошной кривой на рис. 10. Причем усредненная постоянная Грюнайзена, полученная из этого расчета имеет величину ( $\bar{\gamma} = 1.45$ ), достаточно характерную для большинства кристаллов и стекол. Сравнивая эти значения  $\bar{\gamma}$  с приведенными выше значениями  $\gamma_i$ , можно утверждать, что  $\gamma_i^a \approx \bar{\gamma} \approx 1.4$  действительно является характеристикой ангармонизма фоновой системы и не зависит существенным образом от исследуемой нами системы нанокристаллитов. Большое значение  $\gamma_i^n \approx 15$ , измеренное нами в нанокристаллических образцах, обусловлено, по нашему мнению, ангармонизмом сил связи на границах нанокристаллитов, который и приводит к генерации второй гармоники звуковой волны, но вклад которого в усредненный параметр Грюнайзена незначителен. Этот результат свидетельствует в пользу аналогичности характера связи на границах нанокристаллитов в аморфных сплавах и между слоями в слоистых кристаллах.

Таким образом, результаты проведенных в данной работе исследований показывают, что резкая анизотропия механической прочности слоистых кристаллов является

следствием необычно высокого ангармонизма сил связи между слоями, определяющего соответствующую аномально большую величину нелинейного упругого коэффициента и константы ангармонизма (Грюнайзена) продольной фоновой моды, распространяющейся поперек слоев.

Следствием большой величины ангармонизма сил связи является также заметный рост коэффициента линейного расширения поперек слоев.

Аналогичные происходящим в слоистых кристаллах изменения нелинейных упругих свойств наблюдаются в аморфном сплаве  $\text{Si}_{20}\text{Te}_{80}$  при появлении в сетке стекла кристаллитов. Характер связи на границе стекло-кристаллит изменяется, возрастает ангармонизм сил связи, проявляющийся в активной генерации второй акустической гармоники. Этот эффект может быть использован с целью диагностики наличия системы кристаллитов в аморфных сплавах.

Большая величина константы ангармонизма продольной фоновой моды, распространяющейся поперек слоев, не изменяет существенным образом константу ангармонизма, усредненную по ансамблю тепловых фононов, ни в слоистых кристаллах, ни в сплаве с кристаллитами.

Автор выражает благодарность А.А. Павлову за предоставленные монокристаллы  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ , Б.Т. Мелеху за изготовление сплава  $\text{Si}_{20}\text{Te}_{80}$  и Ю.В. Илизавскому за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Г.Л. Беленький, В.Б. Стопачинский. УФН **140**, 2, 233 (1983).
- [2] Н.С. Аверкиев, Ю.В. Илизавский, Л.А. Кулакова. ФТТ **38**, 12, 3556; 3570 (1996).
- [3] Л.А. Кулакова. ФТТ **42**, 1, 51 (2000).
- [4] Г.И. Абуталыбов, Ю.В. Илизавский, В.Л. Окулов. ФТТ **28**, 5, 1580 (1986).
- [5] M. Gattule, M. Fisher. Phys. Stat. Sol. (b) **121**, 1, 59 (1984).
- [6] K. Brugger. Phys. Rev. **133**, A1611 (1964).
- [7] Ю.В. Илизавский, В.Л. Окулов, Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская. ФТП **20**, 11, 2115 (1986).
- [8] Е.А. Виноградов, Г.Н. Жижин, Н.Н. Мельник, С.И. Субботин, В.В. Панфилов, К.Р. Аллахвердиев, С.С. Бабаев, Р.Ф. Житарь. ФТТ **22**, 3, 742 (1980).
- [9] У. Мэзон. Физическая акустика. Мир, М. (1968). Т. 3. Ч.Б. 387 с.
- [10] Р.Ф. Клевцов, С.В. Борисов. ДАН СССР **177**, 6, 1333 (1967).
- [11] Л.А. Кулакова, Б.Т. Мелех, Э.З. Яхкин, Н.Ф. Картенко, В.И. Бахарев. ФХС **27**, 3 (2001).
- [12] E. Papadakis. J. Ac. Soc. Am. **12**, 5, 1045 (1967).
- [13] А. Ахизер. ЖЭТФ **8**, 1318 (1938).
- [14] О.Б. Гусев, В.В. Клудзин. Акустооптические измерения. Изд-во ЛГУ, Л. (1987). С. 52.
- [15] E.G. Lean, C.G. Powell. Appl. Phys. Lett. **19**, 9, 356 (1971).
- [16] Л.К. Зарембо, В.А. Красильников. УФН **102**, 4, 549 (1970).
- [17] Ю.В. Илизавский, Л.А. Кулакова, В.В. Тихонов. ФТТ **31**, 8, 153 (1989).