

## О роли изгибных колебаний в процессах теплопереноса в слоистых кристаллах

© Н.А. Абдуллаев, Р.А. Сулейманов, М.А. Алджанов, Л.Н. Алиева

Институт физики Академии наук Азербайджана,  
370143 Баку, Азербайджан

E-mail: farhad@azintex.com

(Поступила в Редакцию 25 октября 2001 г.)

Проанализированы температурные зависимости коэффициента теплопроводности слоистых кристаллов (СК) графита, нитрида бора, сульфида галлия и др. Показано, что специфическая для СК „изгибная“ ветвь колебаний может определять ход кривой теплопроводности лишь в области ее роста. Температурный спад коэффициента теплопроводности не может быть объяснен с учетом только „изгибных“ колебаний, и процессы фонон-фононного взаимодействия становятся эффективными лишь при возбуждении других ветвей акустического спектра.

Еще в 1952 г. И.М. Лифшиц [1] указал на важную роль специфической ветви акустических колебаний, названной им „изгибной“, в тепловых свойствах слоистых кристаллов (СК). В предположении о предельной степени анизотропии СК „изгибная“ ветвь, соответствующая колебаниям, распространяющимся в плоскости слоев со смещениями атомов в направлении, перпендикулярном слоям (в направлении слабой связи), оказывается доминирующей по своему вкладу в тепловые свойства СК. В [1] рассматривались теплоемкость и тепловое расширение гипотетического слоистого кристалла, в котором „межслоевые“ силы значительно слабее „внутрислоевых“. В силу специфического закона дисперсии для „изгибной“ ветви, характеризующегося наличием квадратичного слагаемого (что прямо подтверждено нейтронографическими исследованиями в ряде СК), теплоемкость СК оказывается зависящей от температуры весьма специфически:  $C \sim T^3$  („низкие“ температуры),  $C \sim T^2$  („промежуточные“ температуры),  $C \sim T$  („высокие“ температуры). Области „низких“ „промежуточных“ и „высоких“ температур характерны для каждого конкретного СК и, на пример, в графите соответствуют интервалам  $T < 1$  К,  $10 < T < 80$  К,  $100 < T < 250$  К.

Наиболее ярко специфическая роль „изгибных“ колебаний должна, согласно [1], проявляться в так называемом „мембранном“ эффекте (росте частот „изгибных“ колебаний при растяжении слоев), приводящем к отрицательному тепловому расширению в плоскости слоев.

Экспериментально температурные зависимости теплоемкости изучались во многих слоистых кристаллах, начиная с самого анизотропного среди СК — графита и его структурного аналога нитрида бора. Во многих из них были обнаружены области температур, в которых теплоемкость зависит от температуры в соответствии с предсказанными в [1]. Однако далее не для всех СК можно с уверенностью делать вывод о том, что наблюдавшиеся особенности обусловлены вкладом „изгибных“ волн, поскольку отнюдь не все они могут считаться „сильно анизотропными“. Во всяком случае, за исключением пиролитического графита и нитрида бора,

многие СК (GaSe, InSe, GaTe, PbI<sub>2</sub>, In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> и др.) вряд ли можно отнести к разряду „сильно анизотропных“, поэтому вопрос о роли „изгибных“ волн в каждом конкретном случае требует тщательного анализа [2]. В этой связи весьма ценными оказываются результаты исследований теплового расширения СК, поскольку роль „изгибных“ волн может проявиться не только в специфической температурной зависимости соответствующего коэффициента линейного расширения (КЛТР)  $\alpha_{\parallel}(T)$ , но и в его знаке. В цикле работ [3,4] была изучена роль „изгибных“ волн в тепловом расширении ряда СК — графита, нитрида бора, GaSe, GaS, InSe. В частности, в графите и нитриде бора удалось выделить те области температур, в которых „изгибных“ колебания оказываются доминирующими (именно ввиду отрицательного их вклада в линейное расширение). Так, к примеру, в графите изгибные колебания обуславливают отрицательность  $\alpha_{\parallel}$  в широкой области температур 30–600 К, причем до 200–250 К величина  $\alpha_{\parallel}$  уменьшается. Это соответствует тому, что вклад изгибных колебаний в  $\alpha_{\parallel}$  растет, а выше указанных температур начинает расти вклад других ветвей колебаний с положительными параметрами Грюнайзена, что в итоге приводит к положительным значениям  $\alpha_{\parallel}$  при  $T > 600$  К. Что же касается СК типа GaS, GaSe, InSe, то и в них наблюдаются области отрицательных значений  $\alpha_{\parallel}$ , правда, в значительно менее узком интервале температур, чем в графите — 30–50 К. Качественно этот результат полностью соответствует предсказаниям теории Лифшица, согласно которым существенно меньшая, по сравнению с графитом, анизотропия указанных выше кристаллов должна резко уменьшить роль изгибных колебаний в тепловых свойствах. Однако делать какие-либо расчеты, основанные на [1], с целью выделения областей температур, в которых доминируют те или иные типы колебаний, в том числе „изгибные“, не представляется корректным, ввиду слабой анизотропии кристаллов и неприменимости к ним теории [1]. Тем не менее результаты исследований КЛТР даже в слабоанизотропных СК

представляются весьма важными при изучении других тепловых свойств СК.

Главный вывод, который следует из приведенного выше краткого анализа роли „изгибных“ колебаний в тепловых свойствах СК, заключается в необходимости тщательного рассмотрения всей совокупности имеющихся экспериментальных данных при изучении конкретного физического параметра.

Все сказанное выше базировалось на достаточно богатом экспериментальном материале исследований теплоемкости и теплового расширения СК, что трудно сказать об исследованиях теплопроводности. Соответственно на наш взгляд, отсутствует четкая картина вклада „изгибных“ волн в процессы теплопереноса в СК, хотя эта проблема обсуждалась в ряде работ [5,6]. Главная цель настоящей работы — установить, какова роль „изгибных“ волн в теплопроводности СК, основываясь на всей совокупности данных о возможной роли этих волн в СК.

В нашем недавнем сообщении [7] были приведены результаты экспериментальных исследований теплопроводности GaS и GaSe в области температур 5–300 К. В настоящей работе эти данные совместно с имеющимися в литературе данными о температурной зависимости теплопроводности СК проанализированы для выявления и интерпретации характерных особенностей теплопроводности СК.

## 1. Особенности теплопроводности в графите

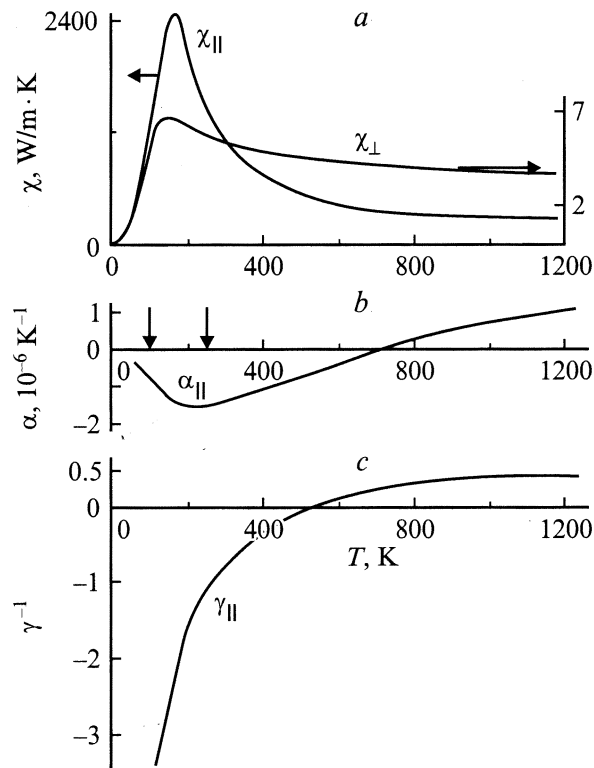
Наиболее подробно теплопроводность экспериментально была изучена в различных сортах графита [8–10]. Остановимся на результатах исследований пиролитического графита и нитрида бора [11,12], отличающихся наиболее высокой степенью анизотропии физических свойств среди всех известных в настоящее время СК. На рис. 1, *a* приведены температурные зависимости коэффициентов теплопроводности графита, измеренные в двух направлениях, параллельном и перпендикулярном слоям.

Экспериментальные данные демонстрируют следующие особенности теплопроводности графита (аналогичное поведение наблюдается и в нитриде бора).

1) Сильная анизотропия теплопроводности — коэффициент теплопроводности в плоскости слоев  $\chi_{\parallel}$  — вблизи максимального значения в ряде образцов в 500–600 раз превышает значение коэффициента теплопроводности перпендикулярно слоям  $\chi_{\perp}$ .

2) В области температур, где теплоемкость  $C \sim T^2$ , температурный рост коэффициента теплопроводности следует в основном закону  $\chi \sim T^{2+x}$ , где  $x$  в различных работах меняется в пределах 0.4–0.7. Этот эффект называется тепловой аномалией.

3) Максимум теплопроводности в  $\chi_{\parallel}(T)$  располагается в высокотемпературной области 200–250 К, а в области



**Рис. 1.** Температурные зависимости в графите коэффициентов теплопроводности в направлениях, параллельном  $\chi_{\parallel}$  и перпендикулярном слоям  $\chi_{\perp}$  (*a*), коэффициента теплового расширения в плоскости слоев  $\alpha_{\parallel}$  (*b*) и параметра Грюнайзена в плоскости слоев  $\gamma_{\parallel}$  (*c*). На кривой *b* стрелками указана область температур, в которых теплоемкость  $C \sim T$ .

за максимумом теплопроводность падает с температурой по экспоненциальному закону в достаточно широкой температурной области ( $T \leq 1000$  К)

$$\chi = a(T/\Theta_i)^n \exp(\Theta_i/bT), \quad (1)$$

где  $\Theta_i$  — характеристическая температура Дебая,  $a, b, n$  — постоянные [13].

Не будем касаться всех особенностей поведения  $\chi$  в графите, а сосредоточимся лишь на тех из них, для объяснения которых привлекались или могут быть привлечены „изгибные“ волны.

Прежде всего, твердо установлено, что перенос тепла в графите осуществляется главным образом посредством волн решетки, а не электронами. Основным подтверждением этого обстоятельства служат многочисленные экспериментальные величины отношения  $\chi/\sigma T \geq 100$ , а также данные измерений теплопроводности графита в поперечном магнитном поле [10].

Анизотропия коэффициентов теплопроводности не может быть объяснена лишь на основе особенностей акустического спектра и необходимо предположить, что теплопроводность в области ее температурного роста лимитируется процессами рассеяния на дефектах. Ха-

рактерной особенностью практически всех СК является существование значительного числа дефектов стыковки слоев, наличие которых приводит к сильному рассеянию фононов (а также и носителей тока [14]) при их движении перпендикулярно слоям, практически не сказываясь на их движении в плоскости слоев. Это и приводит к существенно меньшей длине свободного пробега фононов и носителей тока в направлении, перпендикулярном слоям, и как следствие, к низкой тепло- и электропроводности в этом направлении.

В литературе, по существу, обсуждалась лишь одна модель, объясняющая необычный закон роста  $\chi \sim T^{2+x}$ . Необычность заключается в отличии поведения теплопроводности от температурного роста теплоемкости. Ввиду специфического фононного спектра СК, теплоемкость при низких температурах во многих из них следует закону  $C \sim T^2$  (указанная выше область „промежуточных“ температур) или даже  $C \sim T$  („высокие“ температуры). Определенный вклад в „ускорение“ температурного роста  $\chi$ , согласно [5], может внести квадратичный закон дисперсии, свойственный „изгибным“ волнам. В этом случае общепринятое предположение о постоянстве групповой скорости распространения фононов перестает быть справедливым и она растет с ростом температуры.

На наш взгляд, еще одной возможной причиной ускоренного роста коэффициента теплопроводности в СК может быть специфическое поведение параметра Грюнайзена, свойственное „изгибным“ колебаниям. На рис. 1, с приведены температурные зависимости параметра Грюнайзена  $\gamma_{\parallel}$  для графита, определенные на основе экспериментальных данных о теплоемкости, теплового расширения и упругих постоянных [15–17]. Поскольку длина свободного пробега фононов в случае рассеяния их на дислокациях обратно пропорциональна квадрату параметра Грюнайзена, в случае именно этого механизма рассеяния, наиболее вероятного в указанном температурном интервале, резкое уменьшение по абсолютной величине параметра Грюнайзена  $\gamma_{\parallel}$  с увеличением температуры (согласно работе [18],  $\gamma_{\parallel}(T) = -A/T + B$  для „промежуточной“ области температур) может проявиться в более быстром, чем теплоемкость, температурном росте  $\chi$ .

Необходимо также отметить, что область температур, в которой наблюдается рост  $\chi$ , полностью соответствует области, в которой „изгибные“ колебания играют доминирующую роль как в поведении теплоемкости, так и в поведении теплового расширения. Особенно четко это видно из кривой теплового расширения  $\alpha_{\parallel}(T)$ , на которой после 250–300 К (максимум на  $\chi(T)$ ) начинает сказываться вклад других ветвей колебаний, проявляясь в увеличении значений  $\alpha_{\parallel}$  (рис. 1, b).

Наиболее интересной представляется проблема участия „изгибных“ волн в процессах переброса. Известно [6], что квадратичный закон дисперсии для „изгибных“ волн приводит к возможности участия в процес-

сах фонон-фононного рассеяния фононов одной лишь „изгибной“ ветви. Если такая ситуация действительно реализуется, то процессы переброса приведут к экспоненциальному уменьшению коэффициента теплопроводности ( $\sim \exp(\Theta/bT)$ ) с необычным значением коэффициента „b“, в отличие от обычно наблюдаемого  $b \approx 2$  в СК,  $b \approx 1$  [6]. По мнению авторов [6], это справедливо для графита, нитрида бора,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Детальный анализ экспериментальных данных экспоненциального спада теплопроводности в графите [9,10] показал, что  $b \approx 2$ . Аналогичный результат получен при исследованиях температурной зависимости теплопроводности нитрида бора [12].

Кроме того, согласно [6], область необычного спада теплопроводности ( $c = b = 1$ ) должна соответствовать той температурной области, в которой теплоемкость СК ввиду главного вклада „изгибной“ ветви растет с ростом температуры линейно. В графите эта температурная область находится в пределах 100–250 К [15], что значительно ниже области экспоненциального падения теплопроводности.

Наконец, как было показано выше, „изгибная“ ветвь оказывается доминирующей в тепловых свойствах графита вплоть до температур  $\sim 250$  К, затем становится существенной роль других, в частности, „внутрислоевых“ акустических колебаний.

Таким образом, определяющая роль изгибных колебаний в процессах переброса в графите (и нитриде бора) должна быть подвергнута сомнению. По-видимому, процессы фонон-фононного взаимодействия с участием одних лишь фононов „изгибной“ ветви малоэффективны, хотя и разрешены законами сохранения [6].

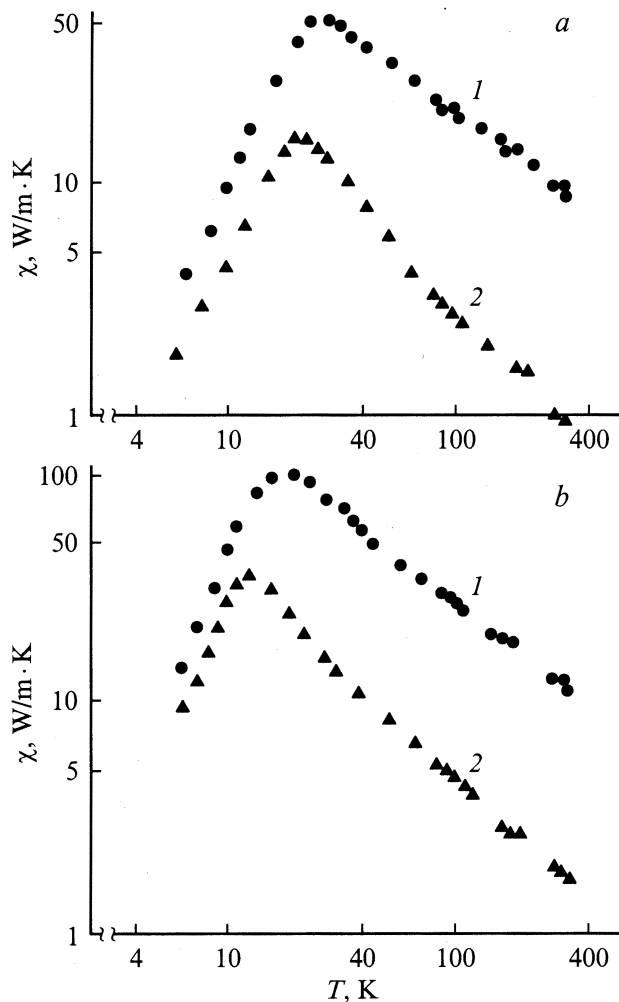
## 2. Теплопроводность GaS и GaSe

На рис. 2 приведены данные температурных исследований коэффициентов теплопроводности СК GaS и GaSe. Теплопроводность измерялась стационарным методом [19]. Погрешность измерений не превышала 5%. Монокристаллические образцы вырезались в форме параллелепипеда с поперечным сечением до  $0.2 \text{ cm}^2$  и длиной 2–3 см.

Как видно из рис. 2, теплопроводность в обоих кристаллах характеризуется следующими особенностями.

1) Теплопроводность анизотропна — теплопроводность  $\chi_{\perp}$  в направлении, перпендикулярном слоям, существенно меньше, чем в плоскости слоев,  $\chi_{\parallel}$ . В то же время анизотропия теплопроводности в GaS и GaSe существенно меньше, чем в графите, и уменьшается по мере уменьшения температуры.

2) Температурные зависимости теплопроводности  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  в области температурного роста подчиняются следующим степенным зависимостям:  $\chi_{\parallel} \sim T^{2.4 \pm 0.1}$  и  $\chi_{\perp} \sim T^{2.1 \pm 0.1}$  в GaS,  $\chi_{\parallel} \sim T^{2.5 \pm 0.1}$  и  $\chi_{\perp} \sim T^{2.2 \pm 0.1}$  в GaSe.



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности слоистых кристаллов. *a* — GaS: в плоскости слоев  $\chi_{\parallel}$  (1), перпендикулярно слоям  $\chi_{\perp}$  (2); *b* — GaSe: в плоскости слоев  $\chi_{\parallel}$  (1), перпендикулярно слоям  $\chi_{\perp}$  (2).

3) В области температурного спада  $\chi$  следует экспоненциальному закону (1) в широком интервале температур.

Анизотропия теплопроводности в GaS и GaSe, как и в случае с графитом, не может быть объяснена в рамках особенностей акустического спектра, а поддается интерпретации лишь с учетом особенностей процессов рассеяния носителей на дефектах, характерных для СК.

Как видно, „необычный“ рост коэффициента теплопроводности свойствен не только графиту, но и GaS и GaSe. Напомним, что механизм, предложенный в [5] для объяснения тепловой аномалии в графите, существенно базируется на квадратичном законе дисперсии для „изгибных“ колебаний. Мы уже отмечали, что ввиду слабой анизотропии GaS и GaSe, говоря о роли „изгибных“ колебаний, необходимо проявлять осторожность. В частности, квадратичный закон дисперсии для поперечных акустических волн, распространяющихся в плоскости слоев в GaSe (а также в InSe, In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>, PbI<sub>2</sub>,

CdI<sub>2</sub> и др.), обнаружен не был, а в GaS [20] отмечалось лишь слабое отклонение от линейности.

Тем не менее во всех перечисленных СК обнаружены области температур, в которых поведение теплоемкости соответствует предсказаниям [1]. Так, например, в GaS области температур, в которых  $C \sim T^2$  и  $C \sim T$ , оказываются в интервале 27–37 и 70–120 К соответственно. Таким образом, области „необычного“ поведения теплоемкости в GaS в отличие от графита, оказываются за максимумом теплопроводности, а область роста теплопроводности соответствует области температур, где  $C(T) \sim T^{2-3}$ . Поэтому, на наш взгляд, разумнее предположить, что никакой тепловой аномалии в GaS не существует. Сказанное полностью относится и к GaSe. Таким образом, температурный рост теплопроводности в СК GaS и GaSe, согласно закону  $\sim T^{2+x}$ , обусловлен соответствующим температурным ростом теплоемкости этих кристаллов.

Рассмотрим теперь температурное поведение теплопроводности GaS и GaSe в области экспоненциального спада, учитывая то, что как упоминалось выше, эта область соответствует области температур, в которых и в GaSe и в GaS (а также в In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> и PbI<sub>2</sub> [6]) теплоемкость растет согласно  $C \sim T^2$  и  $C \sim T$ . Тщательный графический анализ  $\chi_{\parallel}(T)$  в GaS и GaSe с использованием соотношения (1) и данных о температурных зависимостях теплоемкости в этих кристаллах [21,22] выявил, что величина  $\Theta/b$  в случае GaS примерно равна 110, а для GaSe — 65. Поскольку из упомянутых выше работ следует, что температура Дебая для GaS  $\Theta_D \sim 260$  К [21] а GaSe  $\Theta_D \sim 190$  К [22], можно с уверенностью заключить, что величина постоянной  $b$  и в GaS и в GaSe превышает значение 2. Учитывая результаты расчетов авторов [6] о возможности процессов переброса с участием трех фононов, принадлежащих одной лишь „изгибной“ ветви спектра акустических колебаний, согласно которым должно быть  $b \sim 1$ , можно констатировать, как и в случае графита и нитрида бора, малоэффективность подобных процессов в GaS и в GaSe.

Что же касается СК In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> и PbI<sub>2</sub>, которые изучались в [6], то роль „изгибных“ колебаний в этих кристаллах, еще менее анизотропных, чем GaS и GaSe, представляется весьма неочевидной.

Таким образом, анализ результатов исследований теплопроводности слоистых кристаллов совместно с исследованиями теплоемкости и теплового расширения показал, что „изгибные“ колебания, обуславливающие температурное поведение теплоемкости и теплового расширения СК при низких температурах, могут определять ход кривой теплопроводности СК лишь в области ее температурного роста. Эффекты фонон-фононного взаимодействия с участием одних лишь фононов „изгибной“ ветви маловероятны. Даже в самом анизотропном среди СК графите (а также в нитриде бора) процессы переброса становятся эффективными лишь при возбуждении высокочастотных акустических колебаний, соответствующих другим ветвям акустического спектра СК.

## Список литературы

- [1] И.М. Лифшиц. *ЖЭТФ* **22**, 4, 475 (1952).
- [2] Э.Е. Андерс, Б.Я. Сухаревский, Л.С. Шестаченко. *ФНТ* **5**, 7, 783 (1979).
- [3] Г.Л. Беленький, Р.А. Сулейманов, Н.А. Абдуллаев, В.Я. Штейншрайбер. *ФТТ* **26**, 12, 3560 (1984).
- [4] R.A. Suleymanov, N.A. Abdullayev. *Carbon* **31**, 7, 1011 (1993).
- [5] В.Т. Kelly. *Phil. Mag.* **15**, 1005 (1967).
- [6] Э.Е. Андерс, И.В. Волчок, Б.Я. Сухаревский. *ФНТ* **4**, 9, 1202 (1978).
- [7] Н.А. Абдуллаев, М.А. Алджанов, Э.М. Керимова. *ФТТ* **44**, 2, (2002).
- [8] С.А. Klein, M.G. Holland. *Phys. Rev.* **136**, A575 (1964).
- [9] R. Taylor. *Phil. Mag.* **13**, 157 (1966).
- [10] А.И. Лутков, В.И. Волга, Б.К. Дымов, Э.Ю. Лукина, П.В. Тамарин. *Неорган. материалы* **8**, 8, 1409 (1972).
- [11] E.K. Sichel, R.E. Miller, M.S. Adrahams, C.J. Buicocchi. *Phys. Rev.* **B13**, 10, 4607 (1976).
- [12] A. Simpson, A.D. Stuckes. *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.* **4**, 13, 1710 (1971).
- [13] Дж. Займан. *Электроны и фононы. Иностран. лит-ра*, М. (1962).
- [14] Г.Л. Беленький, Н.А. Абдуллаев, В.Н. Зверев, В.Я. Штейншрайбер. *Письма в ЖЭТФ* **47**, 10, 498 (1988).
- [15] W. DeSorbo, W.W. Tyler. *J. Chem. Phys.* **21**, 5, 1660 (1953).
- [16] A.C. Bailey, B. Yates. *J. Appl. Phys.* **41**, 13, 5088 (1970).
- [17] W.B. Gauster, I.J. Fritz. *J. Appl. Phys.* **45**, 8, 3309 (1974).
- [18] Н.А. Абдуллаев. *ФТТ* **43**, 4, 697 (2001).
- [19] М.А. Алджанов, К.К. Мамедов, А.Б. Абдуллаев, С.А. Алиев. *ФТТ* **27**, 284 (1985); М.А. Алджанов, М.Д. Наджафзаде, З.Ю. Сеидов. *ФТТ* **41**, 1, 37 (1999).
- [20] В.М. Powell, S. Iandl, I.L. Brebner, F. Levy. *J. Phys.* **C10**, 16, 3039 (1977).
- [21] К.К. Мамедов, М.А. Алджанов, И.Г. Керимов, М.И. Мехтиев. *ФТТ* **19**, 5, 1471 (1977).
- [22] К.К. Мамедов, М.А. Алджанов, И.Г. Керимов, М.И. Мехтиев. *ФТТ* **20**, 1, 42 (1978).