

Особенности упругих свойств слоистых кристаллов

© Н.А. Абдуллаев

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: anadir@azintex.com

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2005 г.)

Анализируются характерные особенности упругих свойств слоистых кристаллов и их зависимости от температуры и давления. Приводятся присущие слоистым кристаллам гексагональной симметрии соотношения между упругими постоянными. Показано, что аномальное поведение упругих постоянных в области температур фазового перехода соответствующим образом влияет на величины и знак коэффициентов теплового расширения слоистых кристаллов. Из анализа зависимости величин упругих постоянных от давления и температуры выявлено, что ангармонизм сил связи между слоями существенно больше ангармонизма внутрислоевых сил. Оценен вклад теплового расширения в температурное изменение величин упругих постоянных.

PACS: 62.20.Dc, 64.60.-i

1. Введение

Изучение особенностей протекания физических процессов в слоистых кристаллах представляет интерес в связи с перспективами обнаружения в них явлений, присущих низкоразмерным (двумерным) системам. Слоистые кристаллы характеризуются наличием двух видов связей в кристалле. Связь атомов внутри слоя сильная, преимущественно ковалентная с некоторой долей ионной, а между слоями — слабая, типа ван-дер-ваальсовой.

Наиболее типичными представителями кристаллов со слоистым типом кристаллической решетки являются монокристаллы графита и изоструктурные ему монокристаллы нитрида бора. Решетки этих кристаллов наиболее просты, а слои составлены из моноатомных плоскостей, представляющих собой двумерные последовательности правильных шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы. Расстояния между атомами в плоскости слоев значительно меньше, чем межслоевые расстояния. Это характерно для всех слоистых кристаллов, что обуславливает, по-видимому, анизотропию сил связей в этих кристаллах. В графите, например, атомы в слое находятся на расстоянии 1.421 \AA , а расстояния между слоями — 3.35 \AA , в нитриде бора соответственно 1.446 и 3.33 \AA . Структура самого слоя остальных слоистых кристаллов сложнее и составлена из нескольких моноатомных плоскостей. В MoS_2 и PbI_2 , например, слой содержит три моноатомные плоскости (анионы и катионы располагаются в последовательности S—Mo—S в MoS_2 и I—Pb—I в PbI_2). В GaS и InSe слой содержит уже четыре моноатомные плоскости (анионы и катионы располагаются соответственно в последовательности S—Ga—Ga—S в GaS и Se—In—In—Se в InSe). В монокристаллах Bi_2Te_3 слои, так называемые квинтеты, содержат уже пять моноатомных плоскостей (последовательность расположения атомов в слое Te—Bi—Te—Bi—Te). Существуют слоистые кристаллы с

более сложной структурой слоя, TlGaSe_2 и TlInS_2 , которые, например, характеризуются „семиэтажной“ структурой слоя.

Анизотропия сил связей обуславливает специфические особенности фоннных спектров слоистых кристаллов: существование низкочастотных мод, которым соответствует смещение слоев друг относительно друга, как целого; малые скорости распространения акустических мод в направлении слабой связи; квадратичный закон дисперсии, характерный для колебаний, распространяющихся в плоскости слоя с вектором смещения, направленным перпендикулярно слоям (так называемая TA_{\perp} -мода) и др.

Указанные выше особенности приводят к специфической динамике кристаллической решетки слоистых кристаллов, что проявляется в физических явлениях, определяемых фоннной подсистемой, таких как, например теплоемкость [1], тепловое расширение [2] и теплопроводность [3].

2. Упругие постоянные слоистых кристаллов и соотношения между ними

В теории упругости малая деформация твердого тела описывается, как известно, тензором деформации

$$U_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \right), \quad (1)$$

где U_i — компонента вектора смещения.

Внутренние напряжения, возникающие при деформации, описываются тензором напряжений σ_{ik} . Тогда компонента силы, действующей на единицу объема, определяется выражением

$$F_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}. \quad (2)$$

В области действия закона Гука имеем

$$\sigma_{ik} = C_{iklm}U_{lm}, \quad (3)$$

где C_{iklm} — тензор четвертого ранга, называемый тензором упругости, а его компоненты — упругими постоянными.

Требование симметричности тензоров напряжения и деформации приводит к уменьшению числа независимых постоянных до 21. Далее учет симметрии конкретной кристаллической решетки позволяет еще более существенно уменьшить число независимых упругих постоянных. Например, кристаллы с гексагональной симметрией, свойственной многим слоистым кристаллам (графит, нитрид бора GaS, GaSe, InSe и др.), описываются пятью упругими постоянными

$$\begin{aligned} C_{xxxx} = C_{yyyy} = C_{11}, & \quad C_{zzzz} = C_{33}, \\ C_{xxzz} = C_{yyzz} = C_{13}, & \quad C_{xxyy} = C_{12}, \\ C_{xzxz} = C_{yzyz} = C_{44}. & \end{aligned}$$

Упругие свойства гексагонального кристалла в плоскости симметрии (плоскость слоя) изотропны и описываются упругими постоянными C_{11} и C_{12} , которые характеризуют модуль Юнга и коэффициент Пуассона в плоскости симметрии. Постоянная C_{33} определяет модуль Юнга в перпендикулярном направлении, а C_{13} — соответствующий коэффициент Пуассона. Постоянная C_{44} описывает напряжения при сдвиге слоев друг относительно друга.

Одним из основных методов измерения величин упругих постоянных является определение скорости распространения упругой волны в кристаллах. Скорость распространения трех нормальных мод можно получить, решив уравнение Грина–Кристоффеля

$$|C_{ijkl}n_j n_l - \delta_{ik}\rho v^2| = 0, \quad (4)$$

где ρ — плотность, n_j, n_l — направляющие косинусы в направлении распространения. Выбирая подходящую ориентацию распространения волны в кристалле, можно рассчитать упругие постоянные $C_{11}, C_{12}, C_{33}, C_{13}, C_{44}$.

В обычных кристаллах между упругими постоянными необходимо выполнение определенных соотношений, называемых соотношениями Коши [4]. Соотношения Коши получаются из условия равновесия кристаллической решетки, главным требованием которого является минимальность плотности энергии. Однако эти соотношения справедливы в предположении учета лишь центральных сил взаимодействия между атомами. Но в слоистых кристаллах внутрислоевые силы значительно превышают межслоевые, поэтому вполне вероятно, что взаимодействие более далеких соседей в плоскости слоя может оказаться по величине такого же порядка, что и ближайших, связанных слабой межслоевой связью. По причине малости межслоевых центральных сил может оказаться важным учет нецентральных сил взаимодействия между атомами в плоскости слоев, поэтому соотношения

Коши неприменимы для слоистых кристаллов. Однако соотношения между упругими постоянными существуют и они следуют из необходимости выполнения критерия устойчивости кристаллической решетки [4]. Для того чтобы решетка была устойчивой, плотность энергии должна быть положительно определенной квадратичной формой так, чтобы энергия возрастала при любой малой деформации. Если расположить коэффициенты квадратичной формы в виде матрицы (5), то, согласно хорошо известной теореме алгебры, эта квадратичная форма является положительно определенной, если положительные детерминанты всех матриц последовательных рангов (главные миноры)

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix}. \quad (5)$$

В случае кристаллов гексагональной симметрии матрица (5) приобретет вид

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix}, \quad (6)$$

и ее главные миноры равны $C_{66}, C_{44}C_{66}, C_{44}^2C_{66}, C_{33}C_{44}^2C_{66}, (C_{11}C_{33} - C_{13}^2)C_{44}^2C_{66}, (C_{11} - C_{12})[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]C_{44}^2C_{66}$. Чтобы главные миноры были положительны, должны с учетом соотношения $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ выполняться следующие условия:

$$\begin{aligned} C_{44} &> 0, \\ (C_{11} - C_{12}) &> 0, \\ C_{11}C_{33} - C_{13}^2 &> 0, \\ C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 &> 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Еще одно важное соотношение между упругими постоянными можно получить из следующих соображений. Пусть к слоистому кристаллу гексагональной сингонии (оси x, y лежат в плоскости слоя, а ось z направлена перпендикулярно слоям в направлении оси симметрии) в направлении оси x приложено растягивающее усилие p . В этом случае, согласно [5], для величин диагональных компонент тензора деформации имеем

$$\begin{aligned} U_{xx} &= p \left[\frac{1}{2(C_{11} - C_{12})} + \frac{C_{33}/2}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \right], \\ U_{yy} &= p \left[-\frac{1}{2(C_{11} - C_{12})} + \frac{C_{33}/2}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \right], \\ U_{zz} &= p \left[-\frac{C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Выполнение закона сохранения энергии требует, что растягивающее усилие над кристаллом может привести

Таблица 1. Упругие постоянные слоистых кристаллов

Кристаллы	Упругие постоянные, 10^{10} Pa				
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
C (графит)	106	18	1.5	3.7	0.018–0.035
GaS	15.7	3.3	1.5	3.6	0.8
GaSe	10.3	2.9	1.2	3.4	0.9
InSe	7.3	2.7	3.0	3.6	1.2
TiSe ₂	12	4.2	–	3.9	1.4
TaSe ₂	22.9	10.7	–	5.4	1.9
NbSe ₂	19.4	9.1	–	4.2	1.8
TlInS ₂	4.49	3.05	–	3.99	0.3
TlGaSe ₂	6.42	3.88	–	4.37	0.5

только к увеличению его объема, т. е.

$$\frac{\Delta V}{V} = U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} > 0. \quad (9)$$

Из (8) и (9) с учетом $C_{11}, C_{12} > C_{13}$ вытекает, что

$$C_{33} > C_{13}. \quad (10)$$

В табл. 1 приведены величины упругих постоянных ряда слоистых кристаллов при комнатной температуре, определенных из экспериментов по распространению ультразвука. Как видно, наибольшей анизотропией упругих свойств характеризуется графит, в котором $C_{11}/C_{33} \sim 30$. В большинстве слоистых кристаллов $C_{11}/C_{33} \sim 2-4$. При этом величина анизотропии обусловлена главным образом различной величиной упругой постоянной C_{11} , а величины C_{33} меняются от кристалла к кристаллу незначительно. Это можно понять, обратившись к кристаллической структуре кристаллов. Дело в том, что в различных слоистых кристаллах расстояния между слоями примерно равны (в графите, например, 3.35 Å, в нитриде бора 3.33 Å, в GaS 3.81 Å, в GaSe 3.84 Å, в InSe 4.19 Å), существенное различие наблюдается в расстояниях между атомами внутри слоя (если в графите, например, 1.421 Å, в нитриде бора 1.446 Å, то в GaS 2.32 Å (S–Ga), в GaSe 2.48 Å (Se–Ga) и 2.53 Å в InSe (Se–In)).

Как видно из табл. 1, анизотропия величин упругих постоянных, характеризующих по определению (3) линейные силы связи, в таких слоистых кристаллах, как TlGaSe₂ или TlInS₂ незначительна ($C_{11}/C_{33} \sim 1.47$ в TlGaSe₂ и $C_{11}/C_{33} \sim 1.13$ в TlInS₂), в то время как анизотропия механической прочности куда более существенна. Следовательно, существенная анизотропия механической прочности не обуславливает столь же сильную анизотропию линейных сил связей. В [6] акустооптическим методом проведено измерение нелинейных упругих коэффициентов слоистых монокристаллов KY(MoO₄)₂ и показано, что резкая анизотропия механической прочности слоистых кристаллов является следствием необычно высокого ангармонизма сил связи между слоями.

В табл. 1 значение упругой постоянной C_{44} в графите определено неоднозначно. Это связано с тем, что величина C_{44} в графите может меняться в довольно широких пределах в зависимости от качества образца, обусловленного главным образом наличием дефектов стыковки слоев, различных плоских дефектов и др. В работе [7] приведены результаты влияния γ -облучения на величины упругих постоянных в графите. Выявлено, что облучение влияет лишь на межслоевое взаимодействие — величина упругой постоянной C_{44} значительно возрастает, величина C_{33} незначительно падает, а C_{11} , C_{12} и C_{13} практически остаются неизменными. Наряду с этим прямые электрон-микроскопические исследования показали, что в результате облучения происходит существенное уменьшение числа базисных дислокаций и дефектов стыковки слоев. Эти данные позволили авторам [7] утверждать, что радиационный отжиг дислокаций и дефектов в монокристаллах графита приводит к возрастанию величины C_{44} . Таким образом, в более совершенных образцах величина C_{44} наибольшая.

3. Упругая постоянная C_{13}

Определение величины упругой постоянной в кристаллах C_{13} экспериментальными методами (в частности, ультразвуковыми) сталкивается с серьезными трудностями, поэтому ее значение определяется с большими погрешностями. В графите, например, по данным [7], $C_{13} = (1.5-0.5) \cdot 10^{10}$ Pa, т. е. величина C_{13} определена с точностью хуже 30%. В слоистых кристаллах к существующим трудностям добавляются еще и технологические, обусловленные необходимостью приготовления образца с определенным образом ориентированными гранями, расположенными под углом к слоям.

Определенную информацию о величине упругой постоянной C_{13} можно получить, воспользовавшись известными соотношениями теории упругости [5]. Резонансные частоты изгибных колебаний тонких прямоугольных пластин, жестко закрепленных на одном конце, определяются выражением

$$f_n = \frac{k_n^2 d}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{E_{\text{eff}}}{12\rho}}, \quad (11)$$

где d — толщина пластинки, l — ее длина, ρ — плотность, $k_n = 1.875; 4.694, \dots$ — постоянная, соответствующая различным гармоникам $n = 1, 2, \dots$. В выбранной геометрии измерений и в предположении квазигексагональности кристаллов эффективный модуль Юнга равен $F_{\text{eff}} = E/(1 - \sigma^2) = C_{11} - C_{13}^2/C_{33}$; здесь E и σ — модуль Юнга и коэффициент Пуассона, описывающие деформацию в плоскости слоев. Из (11) следует, что должно выполняться $E_{\text{eff}} = C_{11} - C_{13}^2/C_{33} > 0$, ранее полученное в (7).

Необходимо отметить, что роль упругой постоянной C_{13} достаточно значительна и достоверное знание величин C_{13} необходимо, например, при интерпретации

данных по тепловому расширению. Согласно [8], в кристаллах гексагональной сингонии в базисной плоскости (в плоскости слоев) коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) имеет вид

$$\alpha_{\parallel} = \frac{C}{V} \left[\frac{C_{33}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \gamma_{\parallel} - \frac{C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \gamma_{\perp} \right], \quad (12)$$

где V — объем, C — теплоемкость, C_{ik} — упругие постоянные, γ_{\parallel} и γ_{\perp} — средневзвешенные параметры Грюнайзена [9]. Учитывая, что $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$ (условие (7)), из (12) следует, что КЛТР в плоскости слоев α_{\parallel} может принимать отрицательные значения в двух случаях: если отрицателен параметр Грюнайзена γ_{\parallel} и если величина упругой постоянной C_{13} достаточно велика, чтобы второй член в выражении (12) доминировал на первом, т.е. $C_{33}\gamma_{\parallel} - C_{13}\gamma_{\perp} < 0$.

В слоистых кристаллах, как правило, наблюдается значительная анизотропия теплового расширения: в то время как в направлении слабой связи (перпендикулярно слоям, α_{\perp}) КЛТР принимает большие положительные значения, в плоскости слоев величина α_{\parallel} мала, а в целом ряде кристаллов в широкой области температур принимает отрицательные значения. В наиболее ярко выраженных слоистых кристаллах — графите и нитриде бора — температурная область отрицательности коэффициента α_{\parallel} наибольшая (0–600 К) [10,11]. Авторам [10–12] для объяснения отрицательного теплового расширения графита и нитрида бора в плоскости слоев при учете доминирующей роли второго слагаемого в (12) приходилось пользоваться завышенными значениями упругой постоянной $C_{13} \sim 5 \cdot 10^{10}$ Па (согласно [6,13], $C_{13} = (1.5-0.5) \cdot 10^{10}$ Па). Практически это означает, что сильное расширение в направлении, перпендикулярном слоям, сопровождается боковым сжатием (так называемое пуассоновское сжатие) большим собственно расширения в плоскости слоев. Однако при этом оказывается, что $C_{13} > C_{33}$ (согласно данным [13], $C_{33} = 3.65 \cdot 10^{10}$ Па), что противоречит условию (10). Авторами [2] было показано, что для фоновых спектров слоистых кристаллов характерно наличие так называемых изгибных колебаний, характеризующихся отрицательными модовыми параметрами Грюнайзена $\gamma_{\parallel,i}$. При низких температурах такие колебания вносят определяющий вклад в плотность состояний, что может привести к отрицательным средневзвешенным параметрам Грюнайзена γ_{\parallel} [9]. В этом случае первое слагаемое в (12) отрицательно и нет необходимости использовать для интерпретации экспериментальных данных по тепловому расширению завышенные значения упругой постоянной C_{13} .

Знание соотношений между упругими постоянными позволяет критически относиться к некоторым данным экспериментальных исследований упругих по-

стоянных. В очень содержательной и полезной статье [14] приведены данные зависимостей величин упругих постоянных ($C_{11}, C_{12}, C_{33}, C_{13}, C_{44}$) от температуры ($4 < T < 300$ К) и всестороннего давления ($P < 2 \cdot 10^9$ Па). Анализ данных по температурной зависимости упругой постоянной C_{13} выявляет, что в области температур $150 < T < 250$ К $C_{13} > C_{33}$, что противоречит условию (10). Да и сам ход кривой $C_{13}(T)$ сомнителен, поскольку возрастание величины C_{13} (почти в 3 раза) целиком происходит в узком интервале температур $230 < T < 300$ К (от $C_{13} = 1.5 \cdot 10^{10}$ Па до значения $C_{13} > 4 \cdot 10^{10}$ Па), а далее вплоть до гелиевых температур происходит даже некоторое уменьшение величины C_{13} . Это обусловлено, как отмечалось выше, экспериментальными трудностями измерения C_{13} и большими погрешностями при измерении.

4. Влияние температуры и давления на величины упругих постоянных

Знание зависимостей величин упругих постоянных от температуры и давления важно не только потому, что они несут информацию об ангармонизме межатомных взаимодействий в кристалле, но и необходимо при расчете термодинамических характеристик кристалла, например, коэффициентов линейного теплового расширения [2].

В табл. 2 приведены величины относительного изменения упругих постоянных в области линейной зависимости $C_{ik}(P)$ от всестороннего давления при температуре 300 К. Как видно из табл. 2, зависимость межслоевых упругих постоянных от давления более сильная, чем внутрислоевая. Поскольку зависимость упругих постоянных от давления явление чисто ангармоническое, следует, что ангармонизм сил связи между слоями существенно больше ангармонизма внутрислоевых сил. Это утверждение согласуется с экспериментальными данными по изучению теплового расширения слоистых кристаллов [2] (величина КЛТР в направлении, перпендикулярном слоям, существенно превышает величину КЛТР в плоскости слоя), а также с выводами работы [6].

В [14] проведены также исследования температурного поведения упругих постоянных графита в области температур 4.2–300 К при атмосферном давлении. Для

Таблица 2. Зависимость упругих постоянных слоистых кристаллов от давления

Кристаллы	$\frac{1}{C_{ik}} \frac{\partial C_{ik}}{\partial P}, 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$				
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
C	4	6	21	26	8
GaS	8	14	—	63	—
GaSe	8	16	—	56	—
InSe	11	16	—	50	—

всех упругих постоянных характерно типичное температурное поведение: с понижением температуры величины упругих постоянных почти линейно возрастают с уменьшением температуры, а к температуре $T = 4.2$ К приближаются с почти нулевым уклоном. Это согласуется с данными теории [16], описанной в квазигармоническом приближении. Согласно [16], температурные зависимости упругих постоянных определяются соотношением

$$C_{ij} = C_{ij}^0(1 - D_{ij}\bar{\epsilon}), \quad (13)$$

здесь C_{ij}^0 — упругая постоянная статической решетки, $\bar{\epsilon}$ — средняя энергия колебаний осциллятора, D_{ij} — постоянная, различная для разных кристаллов. При $kT \gg h\omega_0$ (ω_0 — средняя частота колебаний атомов по Эйнштейну) $\bar{\epsilon} = kT$ и из (13) следует, что $C_{ij} \sim C_{ij}^0(1 - D_{ij}kT)$, а при $kT \ll h\omega_0$ $\bar{\epsilon} = h\omega_0$ из (13) следует, что температурные зависимости величин упругих постоянных приближаются к значениям при $T = 0$ К с нулевым уклоном. Анализ температурного поведения упругих постоянных графита [14] также выявляет тенденцию более быстрого изменения межслоевых упругих постоянных по сравнению с внутрислоевыми. Например, при понижении температуры от 300 до 4.2 К величина C_{11} возросла на 6%, а C_{33} на 12%. Более быстрый рост с уменьшением температуры и ростом давления межслоевых упругих постоянных слоистого кристалла не удивителен. В кристаллах инертных газов, в молекулярных кристаллах, где связи между атомами носят ван-дер-ваальсовый характер, с ростом давления и температуры упругие константы изменяются значительно быстрее, чем в большинстве обычных кристаллов [17].

Изменение величин упругих постоянных с температурой, как и с давлением, является явлением чисто ангармоническим и происходит благодаря двум процессам: фонон-фононному взаимодействию (ФФВ) и деформации решетки вследствие теплового расширения (ТР)

$$\frac{dC_{ik}}{dT} = \left(\frac{\partial C_{ik}}{\partial T}\right)_V + \frac{\beta}{\chi} \left(\frac{\partial C_{ik}}{\partial P}\right)_T, \quad (14)$$

здесь P, V, T — соответственно давление, объем и температура, β — коэффициент объемного теплового расширения, а χ — коэффициент объемной сжимаемости. Первое слагаемое в (14) соответствует вкладу ФФВ (PPI) в общее температурное изменение упругой постоянной (Tot.), а второе — вкладу деформации вследствие ТР (TE). Из (14) можно отдельно оценить эти вклады, учитывая, что $\frac{dC_{ik}}{dT}$ и $\frac{\partial C_{ik}}{\partial P}$ известны из эксперимента, а также воспользовавшись равенствами

$$\begin{aligned} \beta &= \beta_{\perp} + 2\beta_{\parallel}, \quad \chi = \chi_{\perp} + 2\chi_{\parallel}, \\ \chi_{\perp} &= \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}, \\ \chi_{\parallel} &= \frac{C_{33} - C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Таблица 3. Относительные изменения величин упругих постоянных графита с температурой

Упругая постоянная	C_{ik} (5 К), 10^{10} Па	C_{ik} (300 К), 10^{10} Па	$\frac{\Delta C_{ik}}{C_{ik}}$ Tot.	$\frac{\Delta C_{ik}}{C_{ik}}$ TE	$\frac{\Delta C_{ik}}{C_{ik}}$ PPI	$\eta, \%$
C_{11}	112.6	106	0.062	0.009	0.053	15
C_{33}	4.07	3.65	0.115	0.066	0.049	57

Как видно из табл. 3, относительное изменение с температурой величины упругой постоянной C_{33} , характеризующей межслоевое взаимодействие, почти в 2 раза превышает относительное изменение внутрислоевой C_{11} (0.115 и 0.062 соответственно). Иными словами, как и в случае зависимости величин упругих постоянных от давления, ангармонизм сил связи между слоями существенно больше ангармонизма внутрислоевых сил. При этом доля вклада ТР в это изменение значительно выше для „межслоевой“ упругой постоянной C_{33} , чем для „внутрислоевой“ (57% для C_{33} и 15% для C_{11}). Аналогичный вывод был сделан нами ранее при исследовании температурных зависимостей частот колебаний в слоистом кристалле GaS [18]. Были исследованы температурные зависимости частот двух КР-активных мод в слоистом GaS. Одна мода соответствовала межслоевому колебанию, другая — внутрислоевому. Показано, что относительное изменение частоты „межслоевой“ моды при изменении температуры намного превышает изменение частоты „внутрислоевой“ моды (в 4 раза). При этом доля вклада ТР в это изменение значительно выше для „межслоевой“ моды, чем для „внутрислоевой“ (75 и 40% соответственно). Анализ имеющихся данных по температурному поведению частот оптических фононов в других слоистых кристаллах (GaSe), а также в молекулярных кристаллах (As_4S_4 , $C_{10}H_8$ [19]) позволяет сделать следующий общий вывод: вклад ТР в полное изменение частоты межслоевого или межмолекулярного колебания составляет 60–80%, в то время как внутрислоевые или внутримолекулярные колебания меняют свою частоту в результате ТР лишь на 20–40%. Поскольку температурные зависимости частот колебаний в слоистых и молекулярных кристаллах однотипны, можно заключить, что природа сил связи в слоистых и молекулярных кристаллах имеет схожую природу.

5. Поведение упругих постоянных слоистых кристаллов при фазовых переходах

Наличие слабых межслоевых связей в слоистых кристаллах увеличивает вероятность возникновения в них структурных фазовых переходов (ФП). ФП с изменением температуры наблюдались, например в слоистых кристаллах $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ [20], $CsDy(MoO_4)_2$ [20]

и др. При структурных ФП, как правило, происходит резкое „смягчение“ упругих постоянных кристалла. Теоретические расчеты целого ряда коэффициентов термодинамического потенциала, в том числе и величин скачков упругих постоянных, в области ФП в кристаллах K_2SeO_4 с использованием феноменологической теории выполнены авторами [21]. Авторы [22] провели тщательные измерения скорости распространения и поглощения продольных и поперечных ультразвуковых волн, направленных вдоль слоев и перпендикулярно им, в области температур 80–300 К. Несоразмерная фаза, существующая в интервале температур 214–200 К в $TlInS_2$ и 120–107 К в $TlGaSe_2$, проявляется в резком „смягчении“ упругих постоянных, что ясно видно на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, относительное изменение величины упругой постоянной в области температур ФП в кристаллах $TlGaSe_2$ почти одинаково для „межслоевой“ и „внутрислоевой“ упругой постоянной ($\Delta C_{11}/C_{11} \sim 5\%$,

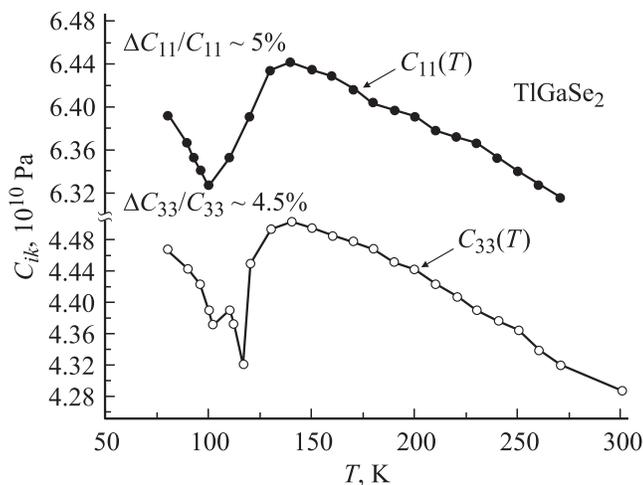


Рис. 1. Температурные зависимости упругих постоянных $C_{11}(T)$ и $C_{33}(T)$ в монокристаллах $TlGaSe_2$.

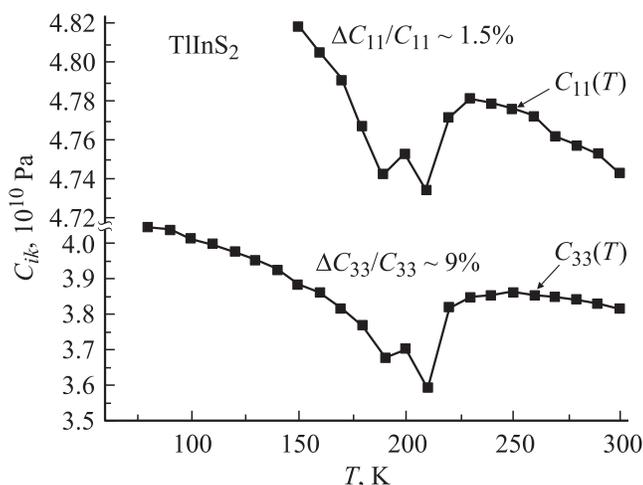


Рис. 2. Температурные зависимости упругих постоянных $C_{11}(T)$ и $C_{33}(T)$ в монокристаллах $TlInS_2$.

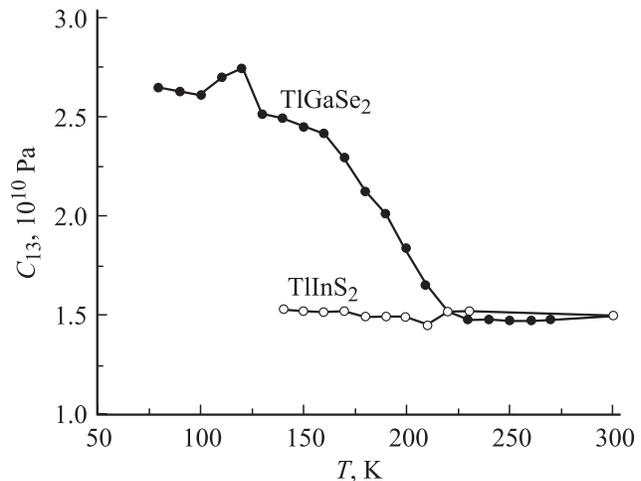


Рис. 3. Температурная зависимость упругой постоянной $C_{13}(T)$ в монокристаллах $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$.

$\Delta C_{33}/C_{33} \sim 4.5\%$). В кристаллах $TlInS_2$ „межслоевая“ упругая постоянная C_{33} при ФП меняется значительно больше, чем „внутрислоевая“ C_{11} ($\Delta C_{11}/C_{11} \sim 1.5\%$, $\Delta C_{33}/C_{33} \sim 9\%$) (рис. 2). Такое поведение упругих постоянных в области ФП в $TlInS_2$ согласуется с данными наших измерений температурных зависимостей КЛТР [23]. В области ФП КЛТР, характеризующий расширение кристалла в направлении слабой связи $TlInS_2$ (перпендикулярно слоям), испытывает резкий скачок, в то время как в плоскости слоя заметных скачков КЛТР не наблюдалось.

Воспользовавшись данными [22], с учетом соотношения (11) можно построить температурные зависимости упругой постоянной C_{13} в кристаллах $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$, показанные на рис. 3. Как видно из рис. 3, величина упругой постоянной C_{13} в кристаллах $TlGaSe_2$ в отличие от $TlInS_2$ в области температур ФП резко возрастает $\Delta C_{13}/C_{13} \sim 80\%$. Это позволяет объяснить еще одно различие в температурном поведении КЛТР $TlGaSe_2$ и в изоструктурном ему $TlInS_2$. В монокристаллах $TlGaSe_2$ с понижением температуры резкое возрастание величины КЛТР в направлении, перпендикулярном слоям, сопровождается резким уменьшением величины КЛТР в плоскости слоев [24]. Причина этого, по нашему мнению, заключается в значительном возрастании величины упругой постоянной C_{13} в области ФП и определяющей роли второго слагаемого в соотношении (12).

6. Заключение

Таким образом, знание величин упругих постоянных, их зависимостей от температуры и давления позволяет не только получить информацию об анизотропии и ангармонизме сил связей в слоистом кристалле, но и понять характер протекания физических процессов, обусловленных специфическим поведением фононной

подсистемы. Информация об основных параметрах динамики кристаллической решетки, каковыми являются величины упругих постоянных и их зависимости от температуры и давления, дает возможность не только описать, но и удовлетворительно теоретически рассчитать такие физические явления, как теплоемкость, тепловое расширение, теплопроводность и др.

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

Список литературы

- [1] Э.Е. Андерс, Б.Я. Сухаревский, Л.С. Шестаченко. ФНТ **5**, 7, 783 (1979).
- [2] Г.Л. Беленький, Р.А. Сулейманов, Н.А. Абдуллаев, В.Я. Штейншрайбер. ФТТ **26**, 12, 3560 (1984).
- [3] Н.А. Абдуллаев, Р.А. Сулейманов, М.А. Алджанов, Л.Н. Алиева. ФТТ **44**, 10, 1775 (2002).
- [4] М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, М. (1958). 488 с.
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1987). 246 с.
- [6] Л.А. Кулакова. ФТТ **43**, 8, 1409 (2001).
- [7] E.J. Seldin, C.W. Nezbeda. J. Appl. Phys. **41**, 8, 3389 (1970).
- [8] T.H.K. Barron, R.W. Munn. Phil. Mag. **15**, 133, 85 (1967).
- [9] Н.А. Абдуллаев. ФТТ **43**, 4, 697 (2001).
- [10] A.C. Bailey, B. Yates. J. Appl. Phys. **41**, 13, 5088 (1970).
- [11] B. Yates, M.J. Overly, O. Pirgon. Phil. Mag. **32**, 4, 847 (1975).
- [12] D.P. Riley. Proc. Phys. Soc. **57**, 324, 486 (1945).
- [13] O.L. Blakslee, D.G. Proctor, E.J. Seldin, G.B. Spence, T. Meng. J. Appl. Phys. **41**, 8, 3373 (1970).
- [14] W.B. Gauster, I.J. Fritz. J. Appl. Phys. **45**, 8, 3309 (1974).
- [15] M. Gatlulle, M. Fischer, A. Chevi. Phys. Stat. Sol. (b) **119**, 327 (1983).
- [16] Г. Лейбфрид, В. Людвиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. ИЛ, М. (1963). 229 с.
- [17] Дж. Рейсленд. Физика фононов. Мир, М. (1975).
- [18] N.A. Abdullayev, L.N. Aliyeva, R.A. Suleymanov. Phys. Stat. Sol. (b) **129**, K13 (1985).
- [19] R. Zallen, E.M. Conwell. Solid State Commun. **31**, 8, 557 (1979).
- [20] С.Б. Феодосьев, Е.С. Сыркин, И.А. Господарёв, В.П. Попов, А.А. Гурскас, Н.М. Нестеренко. ФТТ **31**, 1, 186 (1989).
- [21] Д.Г. Санников, В.А. Головки. ФТТ **26**, 4, 1117 (1984).
- [22] Ю.В. Илизавский, В.М. Стернин, Р.А. Сулейманов, Ф.М. Салаев, М.Ю. Сеидов. ФТТ **33**, 1, 104 (1991).
- [23] N.A. Abdullayev, K.R. Allakhverdiev, G.L. Belenkii, T.G. Mamedov, R.A. Suleymanov, Ya.N. Sharifov. Solid State Commun. **53**, 7, 601 (1985).
- [24] Н.А. Абдуллаев, К.Р. Аллахвердиев, Г.Л. Беленький, Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов, Я.Н. Шарифов. Докл. АН Аз. ССР **41**, 12, 21 (1985); Н.А. Абдуллаев, Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов. ФНТ **27**, 8, 915 (2001).