

01;05

О роли ангармонизма решеточных колебаний в макро- и наноструктурах

© В.М. Кузнецов, В.И. Хромов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Россия
e-mail: vikhromov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 1 октября 2008 г.)

Сравнение экспериментальных данных по исследованию температурной зависимости решеточной теплоемкости некоторых наноматериалов с результатами расчетов по обобщенной континуальной модели вещества показывает существенное увеличение для них, по сравнению с макроструктурами, роли ангармонизма тепловых колебаний.

PACS: 65.80.+n, 61.43.Nv

При исследовании решеточной теплоемкости конденсированных сред ангармонизм колебаний обычно проявляется при высоких температурах $T \geq \theta_H$ (θ_H — характеристическая температура Эйнштейна θ_E или Дебая θ_D) и учитывается в виде поправки к закону Дюлонга и Пти в виде

$$C = 3R \left(1 + \frac{4\gamma T}{\theta_E} \right), \quad (1)$$

где R — мольная постоянная; γ — коэффициент ангармоничности тепловых колебаний решетки, являющийся обычно малой величиной $\gamma \ll 1$.

Выражение (1) получается из расчетов статистической суммы

$$Z = \sum_{p=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}$$

состояний ангармонического осциллятора с энергией p -го уровня

$$\varepsilon_p = \hbar\omega \left[(p + 1/2) - \gamma(p + 1/2)^2 \right]. \quad (2)$$

При выводе соотношения (1) предполагается малость параметра $\gamma(p + 1/2)^2 \ll 1$, т.е. возбуждение небольшого числа энергетических уровней, когда состояние твердого тела далеко от точки фазового перехода. При этом частота ω фактически имеет смысл частоты Эйнштейна ω_E .

Поскольку при низких температурах $T \ll \theta_E$ влияние ангармонизма колебаний несущественно, а в области $T \geq \theta_E$ теплоемкость, определяемая в гармоническом приближении, асимптотически стремится к значению $C = 3R$, в выражении (1) вместо $3R$ можно приближенно использовать дебаевскую зависимость температурного изменения теплоемкости $C(T)$ [1]. При этом в высокотемпературной области температуру θ_E в слагаемом, учитывающем ангармонизм, следует заменить на температуру Дебая θ_D , в связи с чем определение постоянной ангармонизма γ также видоизменяется.

Известно, что для совпадения расчетных данных по теплоемкости между моделями Эйнштейна и Дебая

необходимо установить критерий соответствия между температурами θ_E и θ_D . В областях высоких температур $T \geq \theta_D$ для этой цели следует взять средний квадрат частоты дебаевского спектра

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{1}{3} \int \omega^2 g(\omega) d\omega = 0.6\omega_D^2,$$

где $g(\omega) = 9n\omega^2/\omega_{\max}^3$ — функция плотности фононного спектра; n — число атомов в единице объема [2]. Тогда $\theta_E = 0.775\theta_D$ и

$$C(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left\{ \left[1 + \frac{2\gamma}{0.775} \left(\frac{T}{\theta_H} \right) \right] \times \int_0^{x_m} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \frac{2\gamma}{0.775} \left(\frac{T}{\theta_H} \right) \int_0^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right\}, \quad (3)$$

где $x = \hbar\omega/kT$, $x_{\max} = \hbar\omega_{\max}/kT = \theta_D/T$.

Поскольку температурные изменения теплоемкости очень многих материалов не соответствуют дебаевской модели (3), следует использовать ее обобщения.

В данной работе использовалось фрактальное представление теории Дебая [3] с произвольными целыми и дробными значениями показателя фрактальной размерности d_f для плотности фононного спектра

$$g(\omega/\omega_{\max}) = \frac{3nd_f}{\omega_{\max}} (\omega/\omega_{\max})^{d_f-1}$$

(см. семейство кривых на рис. 1, где в условных единицах $3n/\omega_{\max} = 1$) представлены также эйнштейновские (E) спектры для $d_f = 0.5$ и 3 и характерный спектр, полученный по борн-кармановской схеме ($B-K$), а пунктир под символом „ D “ соответствует плотности фононного спектра для закона Дебая).

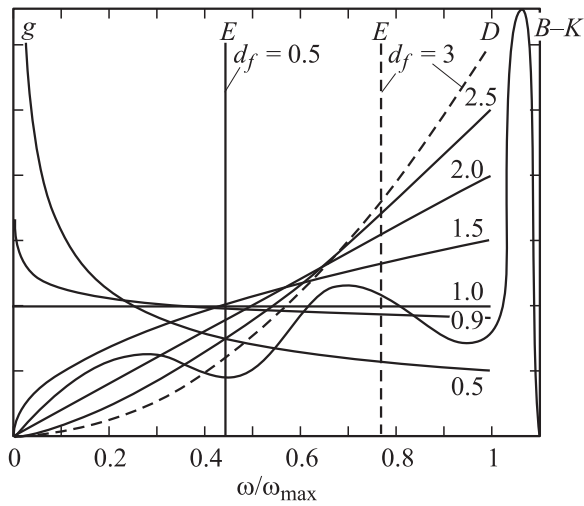


Рис. 1.

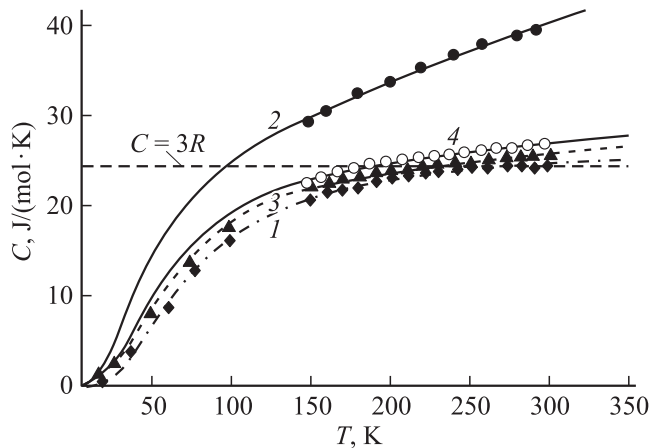


Рис. 2. 1 — Pd^{mass}: $\theta_H = 275$ K, $d_f = 3$, $\gamma = 0.017$; 2 — Pd (6 nm): $\theta_H = 268$ K, $d_f = 2.4$, $\gamma = 0.14$; 3 — Cu^{mass}: $\theta_H = 325$ K, $d_f = 3$, $\gamma = 0.012$; 4 — Cu (8 nm): $\theta_H = 274$ K, $d_f = 2.8$, $\gamma = 0.033$. Значки — данные [4].

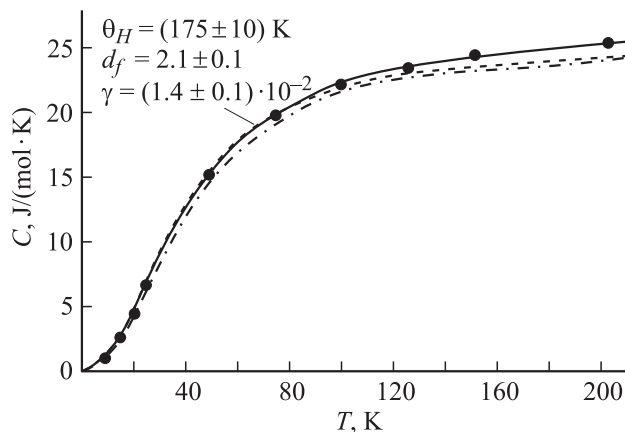


Рис. 3. Сплошная кривая — данные настоящей работы, пунктир — [3], штрихпунктир и значки — [5].

Используя выражение для внутренней энергии $U(T)$ из [3]

$$U(T) = U_0 + \frac{3d_f nk_B T^{d_f+1}}{\theta_H^{d_f}} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^{d_f}}{e^x - 1} dx, \quad (4)$$

для температурной зависимости теплоемкости $C(T)$ с учетом ангармоничности колебаний и при условии сравнения с эйнштейновской моделью

$$\theta_E = \left[\left(\frac{d_f}{d_f + 2} \right)^{1/2} \theta_H \right]$$

получим

$$C(T) = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = 3d_f R \left(\frac{T}{\theta_H} \right)^{d_f} \times \left\{ \left[1 + 2\gamma \left(\frac{d_f + 2}{d_f} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_H} \right) \right] \int_0^{x_m} \frac{x^{d_f+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx + 2\gamma \left(\frac{d_f + 2}{d_f} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_H} \right) \int_0^{x_m} \frac{x^{d_f}}{e^x - 1} dx \right\}. \quad (5)$$

Выражение (5) переходит в дебаевское приближение (3), когда $d_f = 3$.

Экспериментальные исследования теплоемкости наноматериалов и массивных образцов того же химического состава свидетельствует о том, что теплоемкость в наноструктурах, как правило, выше, и значение $C = 3R$, соответствующее закону Дюлонга и Пти, превышает ее при более низких температурах. Поскольку этот эффект невозможно объяснить в рамках гармонического приближения, в котором $C_{\max} = 3R$, учет ангармонизма приобретает важное значение.

Методом, предложенным в работе [3], нами было проведено сравнение данных по теплоемкости, получаемых из расчетов по выражению (5), с экспериментальными данными, приведенными в работе [4].

На рис. 2 представлены результаты этих расчетов, свидетельствующие о значительном влиянии ангармонизма на теплоемкость некоторых наноструктур, например Pd, где значение коэффициента γ может на порядок превышать свое значение в массивном образце. Этот факт свидетельствует о значительном уменьшении числа колебательных уровней ($p \sim 5-6$) в потенциальной яме взаимодействующих атомов наноструктуры по сравнению с массивными образцами ($p \sim 30$).

На рис. 3 для белого олова приведено сопоставление экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости для различных расчетных моделей, в том числе для модели, разработанной по борнкармановской схеме [5], а также для гармонической [3] и ангармонической моделям, основанным на фрактальном представлении теории Дебая. Последняя дает наилучшее согласие с экспериментом во всем исследованном температурном диапазоне.

Список литературы

- [1] *Вейс Р.* Физика твердого тела. М.: Атомиздат, 1968. 456 с.
Weiss R.J. (Solid State Physics for Metallurgists. Oxford–London–NY–Paris: Pergamon Press, 1963).
- [2] *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с. (*Gerifalco L.* Statistical Physics of Materials. NY–London–Sydney–Toronto: John Wiley and Sons, 1973).
- [3] *Кузнецов В.М., Хромов В.И.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 11. С. 11–16.
- [4] *Rupp J., Birringer R.* // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. N 15. P. 7888–7890.
- [5] *Бровман Е.Г., Каган Ю.* // ФТТ. 1960. Т. 8. Вып. 5. С. 1402.