

УДК 678.01:620.3:539.21

## ТЕМПЕРАТУРА ДЕБАЯ КАК ФАКТОР АНИЗОТРОПИИ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

В.А. ЛЮПО, С.В. АВДЕЙЧИК, Л.В. АХМАДИЕВА

(Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством)

Исследуется температура Дебая как фактор анизотропии низкоразмерных частиц. Показано, что температура Дебая зависит от скорости распространения звука в веществе, которая является анизотропной величиной. Следовательно, указанная температура также зависит от направления распространения механических возмущений, т.е. для различных  $[\text{uvw}]$  в кристалле  $\Theta_D$  может быть различной. Размерная граница между макро- и наносоостояниями определяется на основе температуры Дебая. Это означает, что для разных направлений в кристалле указанная граница может иметь различные значения, т.е. являться анизотропной величиной.

В теории теплоемкости Дебая сделано предположение, что, спектр фононов описывается функцией  $P(\omega)$ , имеющей следующий вид [1]:

$$P(\omega) = \begin{cases} \alpha\omega^2 & \text{при } \omega \leq \omega_D; \\ 0 & \text{при } \omega > \omega_D. \end{cases} \quad (1)$$

Частота  $\omega_D$  называется дебаевской частотой, с которой связаны и дебаевская энергия ( $E_D$ ), и дебаевский импульс ( $P_D$ ), и дебаевская длина волны ( $\lambda_D$ ), и дебаевская температура  $\Theta_D$ . Связь между этими величинами устанавливается условием:

$$\begin{cases} E_D = h\omega_D, \\ P_D = \frac{h\omega_D}{u}, \\ \lambda_D = \frac{u}{\omega_D}, \\ \Theta_D = \frac{h\omega_D}{k}, \end{cases} \quad (2)$$

где  $u$  – скорость распространения фононов (скорость звука);  $h$ ,  $k$  – соответственно постоянные Планка и Больцмана.

Многочисленные исследования показали, что в реальных кристаллах  $P(\omega)$  отличается от модели Дебая (см. (1)), так как  $P(\omega) \neq 0$  при  $\omega > \omega_D$ . При низких температурах  $T < \Theta_D$  в кристалле могут быть высокочастотные колебания, но при высоких температурах  $T > \Theta_D$  для описания поведения фононов справедливо (классическое) распределение частот, при  $T < \Theta_D$  – (квантовое) распределение Бозе – Эйнштейна.

Несмотря на то, что распределение (1) не совсем совпадает с определенными экспериментально, температура Дебая является одной из важнейших характеристик динамической теории кристаллических решеток.

**Результаты и обсуждение.** Температура Дебая – характеристическая температура  $\Theta_D$  твердого тела, вводимая соотношением  $k\Theta_D = h\omega_D$ . Максимальная частота колебаний кристаллической решетки  $\omega_D$ , определяемая из условия равенства числа колебаний, которые приходятся на частотный интервал от 0 до  $\omega_D$ , соответствует полному числу колебательных степеней свободы решетки [2, 3]. При низких температурах  $T \ll \Theta_D$  частота модальных колебаний  $\omega$  определяется условием  $\omega = kT/h$ . Эти колебания характеризуются линейной зависимостью частоты  $\omega$  от волнового вектора  $q$ :  $\omega = uq$ , где  $u$  – скорость звука.

Исходным пунктам теории Дебая является распространение акустического закона дисперсии на все частоты вплоть до предельной  $\omega_D$ .

Поскольку длина звуковой волны должна быть велика по сравнению с постоянной решетки  $a$ , то предельная частота  $\omega_D$  по порядку величины равна:  $\omega_D \sim u/a$ . Следовательно, для температуры Дебая оценка порядка этой величины соответствует условию:  $\Theta_D \approx hu/ka$  [2].

Более строгая формула для температуры Дебая имеет вид [2, 3]:

$$\Theta_D = \frac{hu}{k} \left( \frac{6\pi^2 Nv}{V} \right)^{1/3}, \tag{3}$$

где  $N$  – число элементарных ячеек;  $V$  – объем тела;  $v$  – число частиц в элементарной ячейке [1 – 3].

Температура Дебая экспериментально определяется по зависимостям удельной теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$  от температуры в точке, где  $C_V = C T$  имеет значение примерно в 2 раза меньшее, чем это следует из закона Дюлонга и Пти [2, 3].

Для сложных кристаллических структур, когда в кристаллохимической формуле имеется несколько различных атомов, а одинаковые атомы могут быть локализованы в отличающихся друг от друга атомных координациях, формула (3), а следовательно и (2), строго говоря, нуждаются в уточнениях, так как в частотном спектре механических возбуждений появляются несколько ветвей [1, 3]. Даже для линейной регулярной цепочки атомов двух сортов, т.е. с разными массами, в спектре фононов появляются так называемые акустические и оптические ветви. Для таких структур  $\Theta_D$  определяется только по экспериментальным кривым  $C_V = C T_{T < \Theta_D}$ . Обычно учитывается, что  $\Theta_D$  не является строгой границей, тогда эта характеристика может быть рассчитана по формуле (3), так как квантовое и классическое описание тем эффективнее, чем больше  $|\Delta T| = |T - \Theta_D|$ .

Дебаевская частота, как это следует из формулы (3), определяется условием:

$$\omega_D = u(6\pi^2 n)^{1/3}. \tag{4}$$

В кристаллическом образце большого объёма, когда можно пренебречь граничными дефектами, можно считать, что продольные и поперечные (сдвиговые) волны являются гармоническими. В изотропном кристалле фазовая скорость для продольной гармонической волны

$$c_l = \sqrt{E(1-\nu)/\rho} / \sqrt{1+\nu} = \sqrt{K + \frac{3}{4}G} / \rho, \tag{5}$$

для сдвиговой волны

$$c_t = \sqrt{E/2\rho} / \sqrt{1+\nu} = \sqrt{G/\rho}, \tag{6}$$

где  $E$  – модуль Юнга;  $G$  – модуль сдвига;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $K$  – модуль объёмного сжатия. Скорость распространения продольных волн всегда больше, чем скорость распространения сдвиговых волн, причем обычно выполняется соотношение [3]:  $c_l = c_t \sqrt{2}$ .

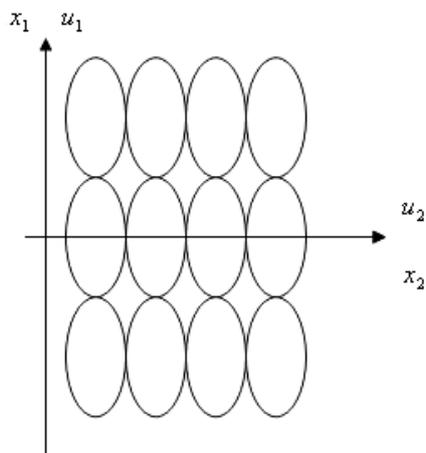


Рис. 1. Направления распространения волны в кристалле при разной атомной линейной плотности

В кристалле скорость распространения упругих волн зависит от направления распространения относительно кристаллографических направлений. Вследствие этого вектор потока звуковой энергии в кристалле в общем случае не совпадает с нормалью к волновому фронту, т.е. перемещение фазы волны и её энергии происходит вдоль различных направлений. В анизотропной среде усложняются картина отражения и преломления звука, т.е. процесса прохождения фононов через вещество.

Для примера рассмотрим двухмерную решетку, одинаковые атомы в которой имеют симметрию, отличную от круговой (рис. 1). Так как расстояние между центрами атомов вдоль осей  $x_1$  и  $x_2$  различны, то и взаимодействие между ними вдоль этих осей также различны. Следовательно, будут различны и скорости распространения волн механических возбуждений. Это означает, что даже в такой простой структуре, где имеются атомы одного вида, скорость звука, т.е. температура Дебая, зависит от кристаллографических направлений  $[uvw]$ . Так как ретикулярные плотности поверхностей кристалла, соответствующие различным кристаллографическим плоскостям, различны, то описанные эффекты характерны и для поверхностных акустических волн.

Анизотропия упругости поверхности повлияет на анизотропию скорости в передаче механических возбуждений в зависимости от плоскости  $hkl$  среза кристалла и от направления распространения поверхност-

ной волны в плоскости этого среза, изменяются характер движения частиц среды в волне вблизи границы кристалла и глубина проникновения волны внутрь кристалла.

Особенностью распространения упругих волн в кристаллах является их взаимодействие с различными подсистемами (макроскопическими электрическими и магнитными полями, электронами, спинами и др.) кристаллов. Так, в кристаллах, обладающих пьезоэффектом, распространение акустической волны сопровождается образованием переменного электрического поля, движущегося вместе с волной деформации; в магнитных кристаллах упругая волна сопровождается волной переменного магнитного поля, обусловленного магнитострикцией, и т.д. При этом могут возникать более сложные возбуждения. Например, когда волновые векторы и частоты электрического поля в кристалле расходятся в резонансе с аналогичными характеристиками фононных возбуждений, то отдается фонон-фононное поле, квантом которого является поляритон. При наличии плазменных колебаний фононы могут взаимодействовать с плазмонами, что приведет к возникновению фонон-плазменных мод, что проявится в эффекте комбинационного рассеяния света [4]. Взаимодействие фононов с электронами может повлиять на процессы переноса носителей заряда в веществе [2].

**Анизотропия размерной границы между макро- и нанофазой.** Температура Дебая ( $\Theta_D$ ), введенная для описания механических возбуждений, объяснила зависимость  $C_v$ ,  $T$  при низких температурах. Однако механическое возбуждение, обусловленное потоком квазичастиц поля возбуждения, передается вследствие электронного возбуждения. Если рассматривается проводник, то проводником возбуждения является электронный газ. Для диэлектриков такую роль играют валентные электроны. В полупроводниках возможны оба эти механизма, но для всех веществ можно полагать, что энергия Дебая выражается условием:

$$E_D = \frac{P_D^2}{2m}, \quad (7)$$

где  $m$  – масса электрона;  $P_D$  – дебаевский импульс, численно равный  $P_D$  для фонона.

Применив для электрона соотношение неопределенностей при учете  $P = P_D$ , получим значение размера частицы  $l = L_0$ , при котором происходит изменение свойств вещества, т.е. частица приобретает свойства, обусловленные размерными факторами. При этом подходе получим максимальный размер наночастицы [5]:

$$L_0 = \frac{h\sqrt{3}}{\sqrt{2mk}} \cdot \Theta_D^{-1/2}, \quad (8)$$

или

$$L_0 = 2,3 \cdot 10^{-7} [\text{м} \cdot \text{К}^{1/2}] \cdot (\Theta_D)^{-1/2} [\text{К}^{-1/2}], \quad (9)$$

т.е.

$$L_0 = 230 \cdot (\Theta_D)^{-1/2} [\text{нм}]. \quad (10)$$

Как показано в работе [6], условие (8) – (10) может быть получено не только на основе соотношения неопределенностей, его можно вывести из теоремы Блоха, из уравнения Шредингера, а также из равенства размерной границы между макро- и нанофазами дебаевской длины волны для электрона, т.е. при  $L_0 = \lambda_D$  во всех случаях  $L_0$  связана с величиной дебаевской температуры, которая является численным параметром вещества.

То, что на фононные кванты оказывают влияние размерные факторы, т.е. размерные ограничения или конфайнменты, общеизвестно [4]. При уменьшении объема вещества фазовое пространство становится ограниченным и представление фонона в виде плоских волн становится неприемлемым. Появление новых мод, их взаимодействие существенно усложняет картину и делает весьма затруднительным введение границы между размерами вещества, когда надо учитывать конфайнмент, а когда можно пренебречь размерами, рассматривать объект бесконечно большим (в физическом смысле). Переход к анализу поведения электронов дает возможность определить  $L_0$ , а как показано в работе [7], рассчитанные по формуле в [8 – 10] значения хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

При неизвестном значении ( $\Theta_D$ ), расчет величины  $L_0$  можно выполнить по формуле:

$$L_0 = \sqrt{\frac{h(36\pi^4)^{1/3}}{m}} \cdot n^{-1/6} \cdot u^{-1/2}. \quad (11)$$

После подстановки констант получим:

$$L_0 = 4,18 \cdot 10^{-2} \cdot n^{-1/6} \cdot u^{-1/2}. \quad (12)$$

Если  $N$  – число атомов в ячейке кристалла, а  $V$  – ее объем в  $\text{Å}^3$ , то формула для расчета  $L_0$  примет вид:

$$L_0 = 4,18 \left[ \frac{V \text{Å}^3}{N} \right]^{1/6} \cdot \frac{1}{\sqrt{u}} \text{ [нм]}. \quad (13)$$

Так как  $u$  – величина, зависящая от  $[uvw]$ , то и  $L_0 = L_0 \cdot uvw$ . Анизотропия размерной границы особенно ярко проявляется в кристаллах со спайностью.

**Анизотропия дебаевской температуры в слоистых силикатах.** В качестве примера кристаллов с анизотропией дебаевской температуры рассмотрим слюды, обобщенная структура которых приведена на рисунке 2.

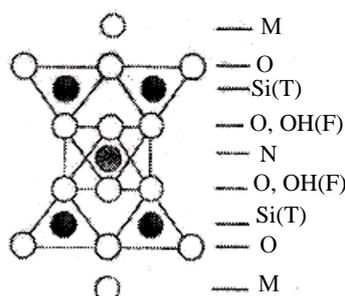


Рис. 2. Обобщенная структура слюд:  
 атомы O, Si, F, OH – кислород, кремний, фтор, гидроксильная группа соответственно;  
 M, T, N – катионы: межслоевой, тетраэдрический, октаэдрический соответственно

Четыре слоя атомов кислорода формируют плотнейшую упаковку. Два внутренних слоя в своих октаэдрических пустотах содержат атомы различных двух-, трех-, четырехвалентных металлов (N, рис. 2). Эту составляющую слюдяного блока называют октаэдрической сеткой. С обеих сторон к ней примыкают тетраэдрические сетки так, что вершины тетраэдров являются одновременно и вершинами октаэдров. В тетраэдрах обычно размещаются атомы кремния, часть которых замещена атомами Al, ранее других металлов (T, рис. 2). На поверхности тетраэдрических сеток часть кислородов отсутствует. Вследствие разворотов тетраэдров вокруг перпендикулярной тетраэдрической сетки оси основания тетраэдров образуют сетки, показанные на рисунке 3. На разворот тетраэдров влияет и состав кристаллов, и действие внешних факторов. Эти три сетки образуют слоистый блок, атомы в котором связаны валентным взаимодействием. Связи между блоками обусловлены ван-дер-ваальсовыми силами, а между самими блоками расположены межслоевые катионы, обычно это щелочные металлы.

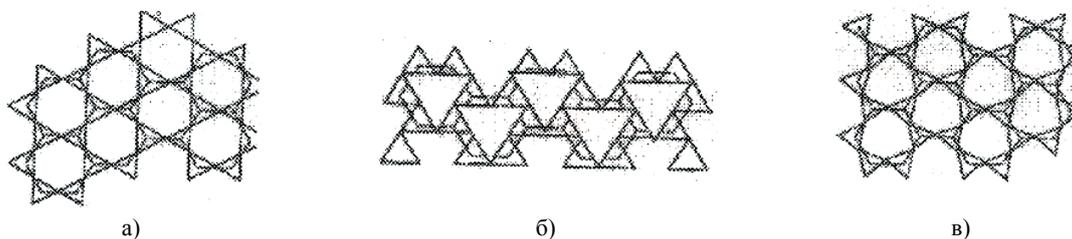


Рис. 3. Сетки оснований тетраэдров:  
 а – гексагональная; б – тригональная; в – дитригональная

Разрыв кристалла обнажает внешнюю поверхность тетраэдрической сетки. Дефектность кристалла, распределение межслоевых катионов по ювенильным поверхностям, изменения геометрии сетки и ряд других особенностей приводят к появлению активных, электрически заряженных участков на поверхности слюды, резко анизотропных кристаллов, что проявляется в их совершенной спайности и приводит к анизотропии их дебаевской температуры.

Для относящихся к моноклинной сингонии слюд, имеющих различный состав, можно принять  $a \approx 5,3$ ;  $b \approx 9,24$ ;  $c \approx 10,1$  (все в Å). Так как точечная группа слюд  $C2m$ , то число молекул на ячейку равно 2, число атомов в формульной единице у диоктаэдрических слюд (мусковит) равно 19, а у триоктаэдрического флогопита – 20. Следовательно, в соответствии с формулой (12) максимальный наноразмер слюдяных частиц равен

$$L_0 = 713 \cdot u^{-1/2} \text{ [нм]}. \quad (14)$$

Средняя скорость звука ( $u$ ) слюд в зависимости от их состава и дефектности может принимать различные значения, но во всех слюдах скорость звука в направлении, перпендикулярном плоскости спайности (плоскости раскола), всегда меньше скорости звука в направлениях вдоль слюдяного слоя [8]. Среднее значение этих скоростей колеблется вокруг величин 2000 и 3500 м/с, т.е. скорость звука вдоль слоя примерно в 1,7 раза больше скорости звука в направлении, перпендикулярном слою. Следовательно, размерная граница между макро- и нанофазой отличается в зависимости от направления примерно на 25 %.

В сочетании с наличием совершенной спайности полученные диспергированием слюдяных кристаллов чешуйки слюд являются одномерными нанообъектами, так как вдоль чешуйки их свойства соответствуют объёмной (макро) фазе, а в перпендикулярном направлении – нанофазе. В этом направлении  $L_0 \approx 15$  нм, что соответствует наличию в чешуйке 15 блоков, что легко достигается достаточно простыми методами диспергирования, так как такие пластины включают до 15 элементарных слюдяных слоев. Эти особенности слюдяных нанообъектов, причем не только слюд, но и других природных слоистых силикатов, делают их эффективными добавками-модификаторами полимерных композиционных материалов [9].

**Выводы.** Температура Дебая как один из параметров кристаллов и других твердых тел находит широкое применение для описания ряда физических процессов в рамках динамической теории конденсированных состояний. Обычно эта температура рассматривается как скалярная величина, описываемая одним числовым значением. Но температура Дебая зависит от скорости фононов – квазичастиц поля механических возбуждений в веществе, связанных со скоростью звука, а эта величина является в общем случае анизотропной. Следовательно, температура Дебая может менять свои значения в зависимости от направления в кристалле, вдоль которого распространяется волна механического возбуждения. С температурой Дебая связана размерная граница между макро- и нанофазами, т.е. эта величина также зависит от направления, вдоль которого производится измерение размера образца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Киттель, Ч. Введение в физику твёрдого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
2. Ашкрофт, Н. Физика твёрдого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – 423 с.
3. Анималу, А. Квантовая теория кристаллических твердых тел / А. Анималу. – М.: Мир, 1981. – 574 с.
4. Строшио, М. Фононы в наноструктурах / М. Строшио, М. Дута. – М.: Физматлит, 2006. – 319 с.
5. Лиопо, В.А. Габитус нанокристаллов / В.А. Лиопо // Низкоразмерные системы-2. – 2005. – Вып. 4. – С. 175 – 186.
6. Лиопо, В.А. Фононный спектр и размерная граница между нано- и макрофазами / В.А. Лиопо, В.А. Струк // Вестник ГрГУ. Сер. 2. – 2009. – № 1. – С. 78 – 94.
7. Лиопо, В.А. Введение в физику наноразмерных частиц / В.А. Лиопо, В.А. Струк, С.В. Авдейчик // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития. – Гродно: ГрГУ, 2008. – С. 223 – 272.
8. Диэлектрические свойства материалов, содержащих низкоразмерные частицы слюд / Я.В. Ежова [и др.] // Вестн. ГрГУ. Сер. 2. – 2006. – № 1. – С. 79 – 84.
9. Способ формирования композиционного покрытия из силикатполимерного материала: пат. 2332525 Рос. Фед. – дата рег. 27.08.2008 / В.А. Струк, В.И. Кривченко, Т.А. Костюкович, С.В. Авдейчик, Е.В. Овчинников, В.А. Лиопо, В.В. Клецко, М.А. Белоцерковский.

Поступила 21.05.2009