

ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ АНГАРМОНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КОЛИВАНЬ АТОМІВ В КРИСТАЛІЧНІЙ ГРАТЦІ

Визначено деякі ангармонічні параметри коливань атомів в кристалічній ґратці кубічної, тетрагональної, гексагональної і ромбічної сингоній. Аналізується анізотропія пружності і характер хімічних зв'язків досліджуваних кристалів.

Some anharmonic parameters of atoms in the crystal lattice of cube, tetragonal, hexagonal and rhombic crystal systems were learned. The anisotropy of elasticity and character of chemical connections of the studied crystals is analyzed.

Основні зауваження

Врахування кубічних і більш високого порядку доданків розкладу потенціальної енергії за степенями зміщень приводять до появи ангармонізму коливань атомів у кристалічній ґратці. Ангармонічність коливань обумовлює теплове розширення, температурну залежність теплопровідності, нерівність адиабатичних та ізотермічних модулів пружності та їх температурну залежність, залежність характеристичної температури $\theta_D(T)$ тощо. Вперше ангармонічність коливань атомів введено Е. Грюнайzenом (1908 р.) при виведенні рівнянь стану твердих тіл, де розглядається температурна залежність періодів кристалічної ґратки $a(T)$ [1].

У класичній теорії П. Дебая (1912 р.) [1-3] температурна залежність теплоємності C_V описується єдиним параметром – характеристичною температурою θ_D

$$C_V = 3Nk_f(T/\theta_D), \quad (1)$$

де k – постійна Больцмана, N – число Авогадро,

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k}.$$

При високих температурах $T \gg \theta_D$ універсальна функція Дебая $f(T/\theta_D) \rightarrow 1$ і виконується закон Дюлонга–Пті, для $T \ll \theta_D$ $C_V \sim (T/\theta_D)^3$.

Відхилення від закону (1) для проміжних областей температур ($T \approx \theta_D$) інтерпретується як температурна залежність $\theta_D(T)$. У моделі Дебая приймається, що тверде тіло є пружним ізотропним континуумом, частоти коливань атомів обмежені певною максимальною частотою ω_{\max} ($\sim 10^{13}$ Гц) і для всіх значень хвильових векторів акус-

тичного поля має місце лінійний закон дисперсії, а швидкість звукових хвиль не залежить ні від їх поляризації, ні від напрямку хвильових векторів.

Характеристична температура пропорційна швидкості звуку [4]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left(\frac{3P N \rho}{4\pi M} \right) \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

де P – кількість атомів в молекулі, M – молекулярна вага речовини, ρ – густина, а величина c/ρ – середня швидкість звуку. Отже, єдиний параметр – характеристичну температуру θ_D можна визначити не тільки із вимірів теплоємності, а й шляхом розрахунків пружних модулів кристалу. У загальному випадку пружні модулі C_{ijkl} визначаються тензором 4-го рангу, який симетричний відносно перестановок індексів. Кількість лінійно незалежних компонент C_{ijkl} визначається елементами симетрії кристалографічних сингоній і коливається в межах від 3 (кубічна сингонія) до 21 (триклинна сингонія) [5]. Якщо міжатомні сили взаємодії є парними, центральними і справедливе гармонічне наближення коливань атомів у кристалічній ґратці, то із симетрії міжатомної взаємодії випливає, що пружні модулі підпорядковуються співвідношенням Коші (в позначеннях Фойгта [1-3]):

$$\begin{aligned} C_{12} = C_{66}, \quad C_{13} = C_{55}, \quad C_{23} = C_{44}, \\ C_{14} = C_{56}, \quad C_{25} = C_{46}, \quad C_{36} = C_{45}, \end{aligned} \quad (3)$$

внаслідок чого кількість незалежних модулів пружності зменшується із 21 до 15. Для кристалів кубічної сингонії із трьох незалежних ком-

понент C_{11} , C_{12} , C_{44} залишається дві, оскільки $C_{12}=C_{44}$.

Характеристична температура θ_D у моделі Дебая є ізотропним параметром. Отже, для визначення θ_D із пружних модулів C_{ijkl} необхідно провести їх усереднення, яке очевидно буде різним для кристалів семи сингоній. Для однофазних ізотропних кристалів часто використовують наближення Фойгта [4], де макроскопічні ефективні модулі пружності отримують шляхом усереднення пружних модулів монокристалів C_{ijkl} . У даному випадку модуль всестороннього стиску K_Φ і модуль зсуву G_Φ дорівнюють:

$$K_\Phi = \frac{1}{9}[(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31})],$$

$$G_\Phi = \frac{1}{15}[(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})]. \quad (4)$$

Співвідношення (4) справедливі для всіх семи кристалографічних сингоній. Реальні значення $K < K_\Phi$ і $G < G_\Phi$, тобто величини K_Φ і G_Φ розглядаються як максимальні.

Існують також наближення Ройса і Хілла, а також Фойгта–Ройса–Хілла [4], де величини Ройса K_R , G_R і Фойгта K_Φ , G_Φ використовуються для знаходження середньоарифметичних значень. Аналіз усереднень показує що, як правило, $K_R \leq K \leq K_\Phi$ і $G_R \leq G \leq G_\Phi$. Детальний аналіз наближень Фойгта, Ройса і Хілла проведений у [4]. Зауважимо, що величина характеристичної температури $\theta_{пр}$, розрахована за C_{ijkl} , визначається довгохвильовою ділянкою коливного спектру кристалу, чим пояснюється добра узгодженість значень $\theta_{пр}$ з калориметричними величинами θ_{Cr} , особливо для низьких температур, де виконується закон $C_V \sim T^3$.

Теорія Дебая добре узгоджується з експериментом для твердих тіл з простими кристалічними ґратками. Для анізотропних кристалів спектр звукових коливань характеризується декількома частотами ω_i і, відповідно, декількома дебаєвськими температурами. У складних багатоатомних кристалічних ґратках окрім трьох акустичних гілок можуть також виникати оптичні гілки коливань, кількість яких дорівнює $(3n-3)$, де n – кількість атомів в елементарній комірці. Смуги акустичних й оптичних частот у більшості випадків розділені забороненою зоною, але можуть і перекриватись між собою. Характерною особливістю оптичного спектру коливань є

те, що при дії на кристал зовнішніх чинників (температура, тиск, електромагнітні поля тощо) деякі частоти можуть прямувати до нуля ($\omega \rightarrow 0$) і утворюються "м'які" моди коливань. У такому випадку відбуваються відносні зміщення окремих атомів без зміни центра мас елементарної комірки. Відносні статичні зміщення атомів приводять до структурної перебудови елементарної комірки – фазових переходів. Внаслідок складності спектра коливань у багатоатомних кристалах теорія Дебая потребує подальшого удосконалення. Зі збільшенням температури кристалу акустичні хвилі можуть взаємодіяти з тепловими хвилями – фононами, і виникає багатофононна взаємодія [4], яка приводить до появи ангармонічних ефектів: затухань акустичних хвиль і температурної залежності теплопровідності кристалів.

Вивчення динамічної взаємодії кристалу з фотонами почалося незабаром після відкриття дифракції X-хвиль М. Лауе (1912 р.) [6]. Виходячи із геометричних міркувань, можна пояснити послаблення інтенсивності розсіяння X-хвиль за рахунок зміщень атомів $\vec{U}(x, y, z)$ із положень рівноваги. Тоді інтенсивність розсіяння в певному напрямку дорівнює [6]:

$$I_{hkl} = I_0 \exp(-2M), \quad (5)$$

де $M = 8\pi^2 \bar{U}^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$, θ – кут дифракції, \bar{U}^2 –

середньоквадратичні зміщення атомів. П. Дебай в 1913 році [6], використовуючи метод розрахунку спектрів коливань дискретних твердих тіл в теорії теплоємності, пояснив вплив температури на інтенсивність дифракційних максимумів. В праці Дебая показник в експоненті визначається через характеристичну температуру й універсальні константи:

$$M = \frac{6h^2 T}{mK\theta_D} \left[\Phi\left(\frac{\theta}{T}\right) + \frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (6)$$

де m – маса атомів, $\Phi(\theta/T)$ – функція Дебая, а доданок $(0,25 \cdot \theta/T)$ враховує нульові коливання атомів при $T=0$.

Із (5) і (6) середньоквадратичні зміщення визначаються також через θ_D й універсальні константи

$$\bar{U}^2 = \frac{3h^2 T}{4\pi^2 mK\theta_D^2} \left[\Phi\left(\frac{\theta}{T}\right) + \frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{T}\right) \right]. \quad (7)$$

Пізніше Валлер отримав вираз температурного множника через нормальні коливання атомів у кристалічній ґратці. Тому величину $\exp(-2M)$ називають множником Дебая–Валлера. Заува-

жимо, що множник Дебая–Валлера для більшості кристалів є нелінійною функцією від T , особливо при $T > \theta$, де ангармонічні ефекти відіграють важливу роль. Як показано у праці [7], при високих температурах, поряд із множником, пропорційним T , у співвідношення (6) необхідно ввести доданки, пропорційні T^2 і T^3 : $M = M_1(T) + M_2(T^2) + M_3(T^3)$. Однак аналітичні вирази для $M_2(T^2)$ і $M_3(T^3)$ достатньо громіздкі і для їх аналізу необхідні константи ангармонічності третього й четвертого порядків.

У методиці, запропонованій В.П. Михальченком [8], для оцінки ангармонічності теплових коливань проводиться аналіз температурної залежності характеристичної температури $\theta(T)$. Для температур $T \geq \theta$ в наближенні Дебая–Грюнайзена

$$\frac{d \ln \theta}{dT} \approx \tau \gamma \beta, \quad (8)$$

де γ – параметр Грюнайзена, β – коефіцієнт об'ємного розширення, а величина $\tau = 1/2$ для більшості кристалів.

В області проміжних температур залежність $\theta(T)$ можна у першому наближенні вважати лінійною. Проінтегрувавши вираз (8) в межах $T_2 - T_1$, отримаємо:

$$\theta(T) = \theta_0 \exp(-\tau \gamma \beta \Delta T), \quad (9)$$

або $\theta(T) = \theta_0(1 - \tau \gamma \beta \Delta T)$, де $\Delta T = T_2 - T_1$. У праці [8] запропоновано величину $\tau \gamma \beta$ називати мірою ангармонічності коливань атомів у кристалічній ґратці.

Зауважимо, що ангармонічні поправки до показника $M(T)$ у (6) при низьких температурах $T \ll \theta$ незначні. Однак, при фазових переходах другого типу ефективні потенціальні криві для атомів суттєво відрізняються від гармонічних і ангармонічні ефекти проявляються навіть при низьких температурах.

В загальному випадку для низькосиметричних кристалів амплітуда коливань атомів залежить від напрямку зміщень і середньоквадратичні зміщення атомів необхідно представити у вигляді

$$\bar{U}_S^2 = l^2 \bar{U}_x^2 + m^2 \bar{U}_y^2 + n^2 \bar{U}_z^2, \quad (10)$$

де l, m, n – напрямні косинуси, а \vec{S} – напрямок розсіяння Х-хвиль. Отже, характеристичні температури будуть залежати від напрямку \vec{S} .

Як відомо, окрім динамічних зміщень атомів у кристалічній ґратці, дефекти кристалічної ґратки (дислокації, лінійні точкові дефекти, мікродефекти тощо) приводять до появи статичних

зміщень. Розподіл ймовірності статичних зміщень, на відміну від ймовірностей теплових динамічних зміщень, в гармонічному наближенні описуються не гауссівським, а більш складним розподілом. Внаслідок цього теплові коливання атомів, а також рівномірно розподілені точкові дефекти не змінюють загальної закономірності кутового розподілу інтенсивності розсіяння $I_{hkl}(\theta)$, а приводять до розширення дифракційних максимумів, їх зсуву по кутах θ , зміни інтегральних інтенсивностей (послаблення інтенсивностей дифракційних максимумів на множник $\exp(-2M)$) і появи дифузного розсіяння (дефекти першого класу) [7]. Для дефектів другого класу (дислокацій, точкових дефектів в лінійному ланцюжку, мікродефектів тощо) виділити від фону правильні дифракційні максимуми неможливо. Побічні максимуми розсіяних Х-хвиль можливо спостерігати за межами кутів дифракції, які визначаються умовами брегівської дифракції. У даному випадку необхідно будувати мапи оберненого простору, які визначають розподіл інтенсивності поблизу вузла оберненої ґратки.

На основі проведеного аналізу можна зробити наступні висновки.

1. Основними експериментальними параметрами ангармонічних ефектів є коефіцієнти теплового розширення $\alpha_{ij}(T)$, швидкості поширення ультразвукових хвиль $V(T)$, модулі пружності $C_{ijkl}(T)$, інтенсивність розсіяння Х-хвиль та їх залежності від температури $I_{hkl}(T)$, характеристична температура $\theta_{ij}(T)$, середньоквадратичні теплові зміщення атомів $\bar{U}_{ij}^2(T)$ та параметр Грюнайзена γ .
2. Вказані параметри по своїй природі є анізотропними величинами і визначаються фононними спектрами та характером сил зв'язку в кристалах.
3. Мірою ангармонічності кристалів є добуток $\tau \gamma \beta$, який визначається із температурної залежності характеристичної температури $\theta(T)$.

Деякі експериментальні результати вивчення ангармонічних ефектів у реальних кристалах.

На кафедрі фізики твердого тіла ЧНУ створена потужна експериментальна база, яка дозволяє проводити вимірювання основних параметрів ангармонічності дифракційними і ультразвуковими методами. Експериментальні методи володіють різною, іноді вибірковою, чутливістю до форми фононного спектру $f(\omega)$ і різних про-

цедур його усереднення. Так, наприклад, величини характеристичних температур, визначені калориметричним θ_K і ультразвуковими $\theta_{\text{пр}}$ не чутливі до конкретної форми фононного спектру, а визначаються тільки його довгохвильовою частиною. Водночас характеристичні температури, визначені дифракційними методами θ_p чутливі до всього фононного спектру і визначаються усередненням за всім спектром частот [1, 2]. Це приводить до суттєвої різниці величин θ , визначених різними методами. У таблиці 1 наведені експериментальні значення характеристичних параметрів, отриманих різними методами при кімнатних температурах 273–300 К. Величини θ_{C_V} отримані калориметричним методом [4], $\theta_{\text{пр}}$ – ультразвуковим [9], θ_p – традиційним методом визначення інтегральних інтенсивностей [10], θ_M – інтерферометричним методом маятникових смуг [10]. З даних таблиці 1 випливає $(\theta_{C_V} \sim \theta_{\text{пр}}) > (\theta_p \sim \theta_M)$, що добре узгоджується із теоретичними величинами.

У праці [8] показано, що узагальненою мірою ангармонічності теплових коливань можна прийняти величину $\frac{d \ln \theta}{dT} \approx \tau\gamma\beta$, яка визначається із температурної залежності характеристичної температури (9). Для прикладу, в таблиці 2 наведені, експериментально визначені величини γ і β [9], які можна використати для оцінки міри ангармонічності кристалів.

Оцінка величини $\tau\gamma\beta$ дозволяє розмістити вказані монокристали в ряд ангармонічності. Зауважимо, що $\ln(I_T/I_0)$, аналогічно, як і для періодів маятникових осциляцій $\ln(\Lambda_T/\Lambda_0)$ [9], складається із двох множників:

$$\ln(\Lambda_T / \Lambda_0) \approx \frac{1}{\ln(I_T / I_0)} \approx \Delta M + \beta \Delta T. \quad (11)$$

Таблиця 1. Експериментальні значення характеристичних температур, отримані різними методами

Метод визначення	$\theta_{\text{Ge}}, \text{K}$	$\theta_{\text{Si}}, \text{K}$
θ_{C_V}	374	645
$\theta_{\text{пр}}$	371	638
θ_p	290	543
θ_M	283	588

Таблиця 2. Експериментально визначені величини γ і β

Кристал	γ	$\beta, 10^{-6}$
Si	0,7	7,4
Ge	0,6	17,31
GaAs	0,7	17,7
CaF ₂	0,9	58,35
LiF	1,6	96,6

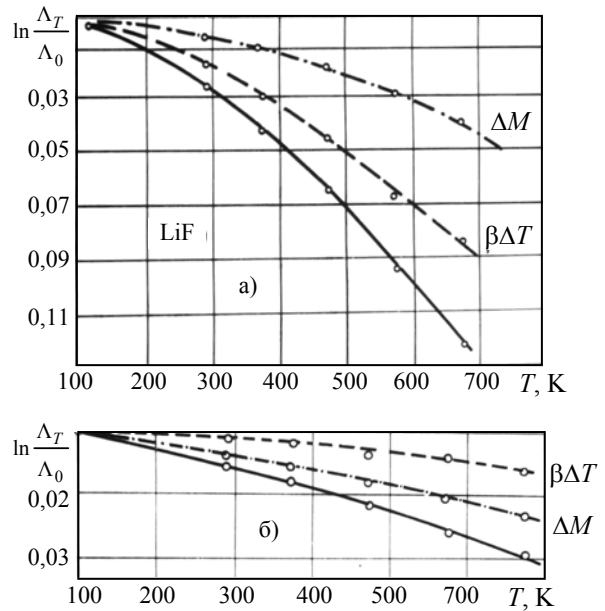


Рис.1. Температурна залежність $\ln(\Lambda_T/\Lambda_0)$ для монокристалів LiF (а) і Ge (б)

Перший доданок ΔM в (11) враховує зміну фононної, а другий $\beta\Delta T$ – потенціальної частини (теплове розширення). На рис.1 наведена залежність $\ln(\Lambda_T/\Lambda_0)$ для монокристалів LiF і Ge. Характерно, що для LiF основний внесок у температурну залежність $\ln(\Lambda_T/\Lambda_0)$ вносить доданок $\beta\Delta T$, водночас для Ge – ΔM .

Монокристали в таблиці 2 відносяться до кубічної сингонії, для якої існують три незалежні компоненти тензора модулів пружності C_{11}, C_{12}, C_{44} , а коефіцієнти термічного розширення α_{ij} і середньоквадратичні зміщення атомів \bar{U}_{ij}^2 – ізотропні. Для даних кристалів температурна залежність основних ангармонічних параметрів задовільно узгоджується з температурною залежністю термодинамічних параметрів теорії Дебая.

Для кристалів тетрагональної і гексагональної сингонії періоди ґраток $a=b \neq c$ і, відповідно, сили зв'язку між атомами в кристалографічних напрямках [100], [010], [001] будуть суттєво відрізнятися. У зв'язку з цим, середньоквадратичні теплові коливання $\bar{U}_x^2 = \bar{U}_y^2 \neq \bar{U}_z^2$. При розсіянні X-хвиль у деякому напрямку \vec{S} отримаємо:

$$\bar{U}_S^2 = \bar{U}_{x,y}^2 \sin^2 \varphi + \bar{U}_z^2 \cos^2 \varphi, \quad (12)$$

де φ – кут між напрямком розсіяння і віссю Oz в кристалі. Тоді, показник у множнику Дебая–Валлера дорівнює

$$M_S = (M_{x,y} \sin^2 \varphi + M_z \cos^2 \varphi) \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (13)$$

Для кристалів гексагональної сингонії кількість незалежних, відмінних від нуля модулів пружності буде дорівнювати 5, для ромбоєдричної і тетрагональної – 6.

У праці [9] отримана температурна залежність маятникових смуг $\Lambda(T)$ для монокристалів α -SiO₂ (гексагональна сингонія). З врахуванням співвідношень (9) і (10) отримані величини характеристичних температур $\theta_i(T)$ для різних кристалографічних напрямків, які наведені в таблиці 3.

Групою авторів [11-13] проведені дослідження впливу температури (78–300 К) на періоди кристалічних ґраток та інтегральні інтенсивності монокристалів CdSb, ZnSb і Ga, які відносяться до ромбічної сингонії. Розраховані середньоквадратичні теплові зміщення атомів $\langle \bar{U}_i^2 \rangle$ і характеристичні температури θ_{pi} . Експериментальні результати наведені в таблиці 4.

Порівнюючи величини θ_{pi} і $\langle \bar{U}_i^2 \rangle$ з відповідними коефіцієнтами термічного розширення α_i можна відзначити, що анізотропія вказаних величин добре узгоджується зі структурою досліджуваних монокристалів. Максимальна жорсткість зв'язку $f = \langle m \rangle \theta_{pi}^2$ відповідає напрямкам з мінімальним значенням α_i .

Для вказаних у таблиці 4 монокристалів проведено вимірювання швидкостей поширення ультразвукових хвиль V_i ($i=1\div 18$) різної поляризації та їх температурних залежностей $V_i(T)$ (значення пружних модулів наведені в роботах [11-13]). Температурна залежність пружних модулів $C_{ijk}(T)$ у межах точності експерименту (~0,5%) – лінійна. У таблиці 5 наведені логарифмічні похідні пружних модулів по температурі, а також відхилення від співвідношень Коші g_{kk} для даної сингонії.

Аналіз наведених даних свідчить про посилення сил зв'язку у головних кристалографічних напрямках, оскільки відповідні похідні від'ємні. Аномальна поведінка деяких модулів пружності, для яких

$$\frac{d(\ln C_{ij})}{dT} > 0$$

свідчить, що зі зниженням температури у Ga, CdSb і ZnSb має місце розм'якшення деяких акустичних модулів коливань атомів. Відхилення від співвідношень Коші $g_{kk} < 0$ вказує на підсилення ковалентних зв'язків, особливо у Ga. Останнє підтверджується також низкою експериментальних досліджень механічних властивостей Ga у широкій області температур.

Таблиця 3. Величини характеристичних температур

T, К	θ_{a_2} , К	θ_{c_2} , К	θ_{a_3} , К
110	461	512	478
130	461	512	478
293	460	510	477
373	459	509	476
473	457	508	475
573	456	507	474
673	455	506	473

Таблиця 4. Параметри θ_{pi} і $\langle \bar{U}_i^2 \rangle$ у кристалографічній системі координат вздовж напрямку осей Ox_i

Речовина	θ_{pi} , К			$\langle \bar{U}_i^2 \rangle, 10^{-17} \text{ м}^2$		
	Ox_1	Ox_2	Ox_3	Ox_1	Ox_2	Ox_3
Ga	310	280	298	6,45	7,85	7,02
CdSb	280	204	215	11,72	9,1	8,2
ZnSb	223	271	283	22,9	17,3	13,8

Таблиця 5. Експериментальні значення $d(\ln C_{ij})/dT$ та g_{kk} (10^{-3} К^{-1})

ij	$d(\ln C_{ij})/dT$		
	Ga	CdSb	ZnSb
11	-0,425	-0,316	-0,310
22	-0,523	-0,396	-0,385
33	-0,346	-0,221	-0,194
44	-0,654	-0,481	-0,416
55	-0,394	-0,510	-0,629
66	-0,654	-0,742	-0,399
12	+0,040	0,305	-0,277
13	+0,049	2,313	+0,263
23	-0,57	-0,264	-0,195
$g_{11}=C_{23}-C_{44}$	-7,142	-0,184	-0,176
$g_{22}=C_{13}-C_{55}$	-4,915	-2,123	-4,462
$g_{33}=C_{12}-C_{66}$	-5,084	-3,236	-3,651

Таблиця 6. Оцінка ангармонічності теплових коливань (в одиницях 10^6 К^{-1})

Міра ангармонічності	Ga	CdSb	ZnSb
$\gamma\beta$	97,74	34,02	39,32
$\gamma_1\alpha_1$	11,61	26,06	21,32
$\gamma_2\alpha_2$	51,38	9,99	14,30
$\gamma_3\alpha_3$	31,50	2,32	2,11

У таблиці 6 надана оцінка ангармонічності теплових коливань вказаних монокристалів при кімнатній температурі. За міру ангармонічності прийнято добуток $\gamma\beta$ ($\tau \approx 1$).

Для визначення анізотропії ангармонічності наведені також добутки $\gamma_i\alpha_i$ для головних кристалографічних напрямків [100], [010], [001]. Аналіз приведених результатів показує, що максимальні значення $\tau\alpha$ для Ga у напрямку [010], для CdSb і ZnSb у напрямку [100]. Анізотропія ангармонічності кристалів добре узгоджується з величинами $\langle \bar{U}_i^2 \rangle$ і θ_{pi} .

Для прикладу, розглянемо також деякі до-

слідження ангармонічних параметрів монокристалів $ZnAs_2$, які відносяться до моноклінної сингонії (просторова група $P21/c(C_{2n}^5)$), періоди ґратки $a=9,28\text{Å}$, $b=7,68\text{Å}$, $c=8,03\text{Å}$ і $\beta=102^\circ 19'$) [15-18]. Особливістю досліджуваних монокристалів є наявність зв'язків між атомами As поряд із зигзагоподібними ланцюгами зв'язків Zn-As, що приводить до суттєвої анізотропії фізичних властивостей кристалу. Температурну залежність періодів ґратки визначали за допомогою X-хвильового дифрактометра ДРОН-2 в інтервалі температур 83–303 К. Дослідження проведені в $CuK\alpha$ -, $FeK\alpha$ - і $CoK\alpha$ - випромінюваннях з використанням дифракційних ліній високих порядків (800), (080), (808), (00,10). Розраховані тензори термічного розширення α_{11} , α_{22} , α_{33} , які наведені на рис.2.

Як впливає із рис. 2 залежність коефіцієнтів $\alpha_{11}(T)$ є лінійною в межах кімнатних температур. Анізотропія коефіцієнтів α_{22} і α_{33} значніше проявляється при пониженні температури (150–200 К). Приведемо для порівняння значення характеристичних температур, отриманих при кімнатній температурі методом X-хвильової дифрактометрії [16]: $\theta_{100}=238$ К, $\theta_{010}=256$ К, $\theta_{001}=262$ К. Аналіз величин $\alpha_{ij}(T)$ і θ_{ikl} вказує на максимальну жорсткість хімічного зв'язку у напрямках [010] і [001]. Отримані у працях [15-18] модулі пружності та їх температурні залежності $C_{ij}(T)$ дозволяють провести оцінку характеру хімічного зв'язку, виходячи із відхилень від співвідношень Коші, які для кристалів моноклінної сингонії такі:

$$g_{11}=C_{23}-C_{44}=7,72 \text{ ГПа}, \quad g_{22}=C_{13}-C_{55}=-2,67 \text{ ГПа}, \\ g_{33}=C_{12}-C_{66}=-8,98 \text{ ГПа}, \quad g_{44}=C_{23}-C_{46}=10,78 \text{ ГПа}.$$

Отже, в кристалографічному напрямку [001] слід очікувати чітко вираженого ковалентного зв'язку, водночас у напрямку [100] – його послаблення.

Як уже зазначалось, величини $\alpha_{ij}(T)$, $\theta(T)$, γ_{ij} є важливими ангармонічними параметрами, які визначають міру ангармонічності і характер розподілу частот фононного спектру. Для кристалів триклінної симетрії зв'язок між компонентами тензора Грюнаїзена γ_{ij} , і величинами α_{ki} та C_{ijkl} у квазігармонічному наближенні такий:

$$\gamma_{ij} = \frac{V}{C_V} C_{ijkl} \alpha_{kl}, \quad (14)$$

де C_V – теплоємність при постійному об'ємі, V – атомний об'єм.

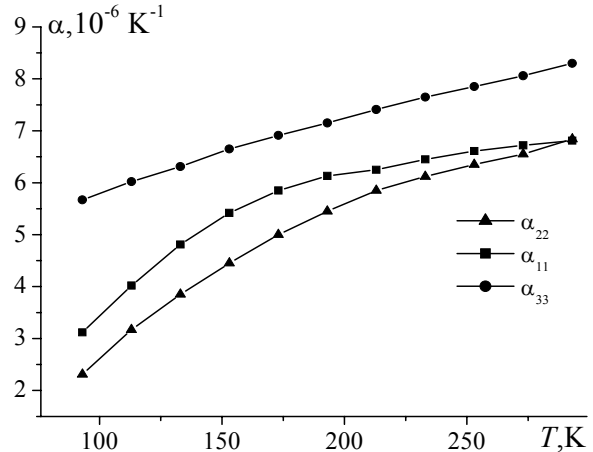


Рис.2. Температурна залежність α_{ij} для $ZnAs_2$

Розраховані у [18] величини $\gamma_{ij}(T)$, $\gamma_i\alpha_i$ та $\theta_{пр}$ в інтервалі температур 83÷293 К також відображають анізотропний характер сил зв'язку. Ангармонізм теплових коливань атомів буде максимально проявлятися в напрямку [001], оскільки $\gamma_3\alpha_3 > \gamma_1\alpha_1 > \gamma_2\alpha_2$.

Розглянемо деякі пружні характеристики монокристалу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, який відноситься до найнижчої триклінної сингонії. У даному випадку незалежних компонент тензора пружності C_{ijkl} – 21. Належним вибором осей координат кількість незалежних модулів пружності для триклінної сингонії можна зменшити до 18 [5]. Вимірювання швидкостей поширення ультразвукових хвиль у монокристалі здійснювалося у наступних кристалографічних напрямках [100], [010], [001], [110], [011], [101], [111] з використанням різної поляризації та моди коливань [19]. Зауважимо, що вимір швидкостей поширення ультразвуку для даної сингонії необхідно провести у двадцяти напрямках. Числові значення відхилень від співвідношень Коші (у ГПа) для монокристалу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ такі:

$$g_{11}=C_{23}-C_{44}=0,794, \quad g_{44}=C_{14}-C_{56}=-0,052, \\ g_{22}=C_{13}-C_{55}=0,705, \quad g_{55}=C_{25}-C_{46}=-0,040, \\ g_{33}=C_{12}-C_{66}=0,835, \quad g_{66}=C_{45}-C_{36}=-0,098.$$

Аналіз швидкостей поширення V_i , пружних модулів і співвідношень Коші показує, що окрім явно вираженої анізотропії пружних властивостей, максимальна жорсткість зв'язків проявляється у напрямку [001], а мінімальна – у [010], оскільки швидкості звуку $V_3 > V_1 > V_2$ і відповідно $C_{33} > C_{11} > C_{22}$.

На закінчення огляду праць з визначення деяких ангармонічних параметрів кристалів, проведених на кафедрі ФТТ ЧНУ, зауважимо, що у

першому наближенні сучасна теорія динаміки кристалічної ґратки задовільно описує такі ангармонічні ефекти, як анізотропію теплового розширення і швидкості поширення ультразвукових хвиль у різних кристалографічних напрямках при низьких температурах навіть для багатоатомних низькосиметричних кристалів. Водночас перекриття смуг акустичних і оптичних частот приводить до появи "м'яких" мод, нестабільності кристалічних ґраток і навіть фазових переходів, особливо в області проміжних температур $T \geq \theta_D$ [20,21]. При високих температурах пояснення ангармонічних ефектів у динаміці кристалічних ґраток потребує введення температурної залежності характеристичних температур і врахування тензорних властивостей середньоквадратичних теплових коливань атомів і параметрів Грюнайзена.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лейбфрід Г., Людвіг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах / Пер. с англ. под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. – М.: Иностран. литер. – 1963.
2. Марадудин А., Монтролл Э., Вейс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении / Пер. с англ. под ред. М.И. Петрашень. – М.: Мир. – 1965.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука. – 1964.
4. Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. Динамика решетки / Пер. с англ. под ред. И.Л. Фабелинского. – М.: Мир. – 1968.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. – М.: Наука. – 1965.
6. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей / Пер. с англ. под ред. В.И. Ивероновой. – М.: ИЛ. – 1950.
7. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. – Киев: Наукова думка. – 1983.
8. Михальченко В.П., Кушта Г.П. О мере ангармоничности колебаний кристаллической решетки твердых тел // УФЖ. – 1964. – 9. – С.799-802.
9. Раранский Н.Д. Маятниковые и муаровые полосы в реальных кристаллах: Дис. ... доктора физ.-мат. наук. – Черновцы. – 1987.
10. Batterman В.В., Chipman R.D. Vibration amplitude in Ge and Si // Phys. Rev. – 1962. – 127, No. 3. – P.690-693.
11. Михальченко В.П., Раренко И.М., Шарлай Б.М. Упругие модули Ga // УФЖ. – 1972. – 17, №7. – С.1203-1205.
12. Балазюк В.Н., Гешико Е.И., Михальченко В.П., Шарлай Б.М. Температурная зависимость модулей упругости Ga // ФММ. – 1976. – 42, вып. 4. – С.854-859.
13. Балазюк В.Н., Гешико Е.И., Михальченко В.П., Шарлай Б.М. О температурной зависимости рентгеновских интерференций ZnSb // УФЖ. – 1976. – 21, №4. – С.1739-1740.
14. Spooner F.J., Wilson C.G. Twins in gallium // Nature. – 1963. – 198. – P.1052-1053.
15. Балазюк В.Н., Богачев Г.Ю., Курячий В.Я., Маренкин С.Ф., Михальченко В.П. Упругие модули диарсенида цинка // ФТТ. – 1991. – 33, №9. – С.2777-2780.
16. Балазюк В.Н., Богачев Г.Ю., Гешико Е.И., Маренкин С.Ф., Михальченко В.П., Пищиков Д.И., Раренко А.И., Чорней С.А. О температурной зависимости рентгеновских интерференций монокристаллов диарсенида цинка // ФТТ. – 1993. – 35. – С.2845-2847.
17. Балазюк В.Н., Богачев Г.Ю., Гешико Е.И., Михальченко В.П., Раранский Н.Д. Температурная зависимость упругих свойств диарсенида цинка // Кристаллография. – 1998. – 43, №1. – С.83-84.
18. Балазюк В.Н., Раранський М.Д., Новіков С.М., Скицько А.І. Про деякі параметри динаміки ґратки ZnAs₂, які визначені X-дифрактометричними та акустичними методами // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 344: Фізика.Електроніка. – Чернівці: ЧНУ, 2007. – С.77-79.
19. Балазюк В.Н. Акустичні та рентгенодифрактометричні дослідження ангармонічних ефектів у кристалах низької симетрії // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 29: Фізика. – Чернівці: ЧНУ, 1999. – С.25-29.
20. Балазюк В.Н., Драпак З.Г., Лотоцький В.Б., Опир Й.В. Фазовий перехід у твердому розчині Pb_{0,65}Sn_{0,35}Se // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 92: Фізика. Електроніка. – Чернівці: ЧНУ, 2000. – С.34-36.
21. Балазюк В.Н., Срьоменко А.І., Раранський М.Д. Гістерезисна поведінка швидкості звуку в твердих розчинах CdSb-ZnSb // Металофізика і новітні технології. – 2009. – 31, №9. – С.1303-1307.