

**О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
 УПРУГИХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ**

Н. И. Лебедев, А. С. Сигов

Показано, что в слоистых кристаллах скорость квазипродольного звука сильно уменьшается уже при температурах, заметно меньших температуры плавления, из-за взаимодействия с модой Лифшица. Закон дисперсии звука, распространяющегося вдоль слоев, получен во всех порядках теории возмущений по взаимодействию, которое является численно самым большим во многих слоистых кристаллах. В этом же приближении показано, что отрицательный коэффициент теплового расширения, связанный с модой Лифшица, не зависит от температуры в классической области.

Интерес к свойствам слоистых кристаллов в настоящее время довольно велик. Классическими кристаллами такого рода являются графит, BN, GaS, GaSe, InSe. Спектр упругих волн слоистых кристаллов хорошо известен [1]

$$\rho\omega_1^2 = (\lambda + \mu)k_x^2 + \alpha_1 k_z^2, \quad \rho\omega_2^2 = 2\mu k_x^2 + \alpha_1 k_z^2, \quad \rho\omega_3^2 = \alpha_1 k_x^2 + \alpha_2 k_z^2 + \beta k_x^4. \quad (1)$$

Направление оси z выбрано перпендикулярно к плоскости слоев, $k_x^2 = k_x^2 + k_y^2$; λ, μ — модули сжатия и сдвига внутри слоя, т. е. $\lambda = \lambda_{xxxx} - 1/2 \lambda_{xyxy}$, $\mu = 1/2 \lambda_{xyxy}$; $\alpha_1 = \lambda_{xxzz}$, $\alpha_2 = \lambda_{zzzz}$. (С обозначениями работы [1] наши обозначения связаны следующим образом: $\lambda + \mu = \rho C_{12}^2$, $2\mu = \rho c_1^2$, $\alpha_1 = \rho \eta^2 C^2$, $\alpha_2 = \rho \xi^2 C^2$). Модули $\lambda, \mu \gg \alpha_1, \alpha_2$ из-за слабого взаимодействия между слоями. Моду ω_3 называют модой Лифшица [2]. Некоторые специфические свойства слоистых кристаллов — отличие низкотемпературной фоновой теплоемкости от закона T^3 [1], отрицательный коэффициент теплового расширения вдоль слоев [1-3] — связаны именно с этой модой.

Еще одной специфической чертой слоистых кристаллов является более сильная по сравнению с обычными ионными кристаллами температурная зависимость упругих модулей. Отмечается [2], что в этом отношении слоистые кристаллы напоминают молекулярные, например кристаллы инертных газов. Но если в кристаллах инертных газов сильная температурная зависимость модулей связана просто с низкой температурой плавления ($T_{пл} \sim 100 \div 200$ К), то в слоистых кристаллах причина температурной зависимости должна быть иной (у графита, например, $T_{пл} \approx 4000$ К). На наш взгляд, и здесь особую роль играет мода Лифшица: ее частота мала для всех направлений k , поэтому ангармонические эффекты, связанные с ней, могут стать существенными задолго до температуры плавления. Конечно, в своей общей постановке задача определения температурных зависимостей упругих модулей слоистых кристаллов из-за ангармонизмов, связанных с модой Лифшица, весьма громоздка. Мы покажем, что если ограничиться вычислением закона дисперсии $\omega_1(k_x)$, то можно весьма просто получить результат, имеющий ясную физическую интерпретацию.

Приведем сначала качественные соображения, поясняющие смысл результата (9). Пренебрежем слабым взаимодействием между слоями кристалла ($\alpha_1 = \alpha_2 = 0$). Тогда моды (1) описывают колебания тонкой упругой пластинки, расположенной в плоскости XU . Для простоты пренебрежем

также модулем сдвига μ , т. е. рассмотрим только моды ω_1 и ω_3 . При $T \neq 0$ из-за флуктуаций на изгибной моде ω_3 мгновенное положение пластинки составляет уже некоторый угол с плоскостью XU . Тогда напряжение, приложенное в плоскости XU , например σ_{xx} , вызовет не деформацию, а поворот пластинки, который не изменяет ее энергию. Следовательно, можно ожидать, что эффективный модуль сжатия, отвечающий моде ω_1 , при $T \neq 0$ обратится в нуль. Этот эффект (формула (7)) аналогичен хорошо известному эффекту обращения в бесконечность продольной восприимчивости трехмерной $X-U$ модели [4]. Конечно, эффект должен проявиться и для слоистого кристалла (формула (9)).

Удобно рассмотреть один слой кристалла как тонкую упругую пластинку, а затем обобщить результат с учетом слабого межслоевого взаимодействия. Гамильтониан тонкой упругой пластинки имеет вид [5]

$$H = \int d^2r \left\{ \frac{\lambda}{2} (u_{ll})^2 + \mu \left(u_{ik} - \frac{1}{2} \delta_{ik} u_{ll} \right)^2 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} \right)^2 \right\}. \quad (2)$$

Здесь индексы l, i, k пробегает два значения — x и y , а

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_x}{\partial x_i} \frac{\partial u_x}{\partial x_k} \right). \quad (3)$$

Этот гамильтониан имеет весьма сложную структуру; в недавних работах [6, 7] он анализировался с помощью не вполне ясной самосогласованной процедуры [6], а также с помощью численных методов [7]. (Конечно, λ, μ, β в формуле (2) отличаются на постоянную размерности длины от соответствующих модулей в (1). Мы не вводим для них новых обозначений. В итоговые формулы (9)–(12) входят объемные величины — те же, что и в формулу (1)).

Гамильтониан (2) существенно упрощается при $\lambda \gg \mu$. Конечно, такое упрощение не может быть общим для всех слоистых кристаллов. Реально, однако, оно неплохо выполняется для многих из них; так, для графита $\mu/\lambda = 0.2$, для GaS — 0.27, для GaSe — 0.3 [2]. При $\mu = 0$ гамильтониан (2) описывает только моды ω_1 и ω_3 , а также их взаимодействия

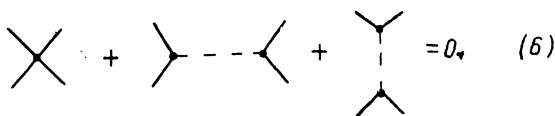
$$H = \int d^2r \left\{ \frac{\lambda^3}{2} \left[\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right)^2 \right]^2 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} \right)^2 \right\}. \quad (4)$$

Первая поправка к G_1^0 гриновской функции моды ω_1 дается графиком, в котором пунктир означает $G_1^0 = (\lambda k^2)^{-1}$, а сплошная линия — $G_3^0 = (\beta k^4)^{-1}$



(5)

Заметим далее, что два взаимодействия между фононами ω_3 в точности сокращаются.



(6)

Такое сокращение делает невозможными никакие усложнения графика (5), а потому он дает точный (в рамках гамильтониана (4)) результат

$$\mathcal{I}_1(k) = \frac{1}{\lambda k^2} + \frac{T}{2\pi\beta^2} \frac{1}{k^4} \ln \frac{a}{k}. \quad (7)$$

Здесь a — дополнительный параметр обрезания на малых k . Компенсация взаимодействий (6) была (на другом языке) продемонстрирована ранее в работе [6], однако формула (7) в известных нам публикациях отсутствует.

Заметим, что наличие дополнительного параметра обрезания a в формуле (7) свидетельствует, конечно, о том, что на самых малых k приближение становится неприменимым. Точно такую же логарифмическую расходимость содержит и средний квадрат деформации пластинки $\langle (du_x/dx)^2 \rangle$ (или $\langle (du_x/dy)^2 \rangle$)

$$\left\langle \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2 \right\rangle = \frac{T}{4\pi\beta} \ln \frac{a}{k_m}, \quad (8)$$

где k_m — порядка вектора обратной решетки. Эта расходимость была впервые отмечена в работе [8]. Более высокие степени логарифмов возникают при учете ангармонизмов в самой моде ω_3 (ангармонизмы, пропорциональные β в формуле (2)). Суммированию подобных логарифмических вкладов и были фактически посвящены работы [9, 10]. Для нас существенно, что при малых деформациях (8) эти вклады можно не учитывать. При $T < 4\pi\beta \sim T_{ат}$ ($T_{ат} \sim \lambda k_m^{-3}$) для малости деформации (8) достаточно уже экспоненциально малого параметра обрезания a , который возникает, например, при учете взаимодействия пластинок. При этом второй член формулы (7) может быть много больше первого. Таким образом, фактически при $T \neq 0$ модуль сжатия упругой пластинки обращается в нуль (по крайней мере при $\mu = 0$).

Учтем теперь слабое взаимодействие между пластинками, составляющими слоистый кристалл. Анализ показывает, что для описания зависимости $\omega_1(k_\perp)$, т. е. для перенормировки модуля λ , который не является малым, достаточно просто в графике (5) использовать закон дисперсии для моды ω_3 в виде (1). Точно вычислить интеграл не удастся, а его оценка дает

$$G_1(k_\perp) = \frac{1}{\lambda k_\perp^2} + \frac{k_m T}{2\pi\beta^2} \frac{1}{k_\perp^2} \begin{cases} \frac{1}{k_\perp^2} \ln \frac{k_0}{k_\perp}, & k_\perp > k_0 = \left(\frac{a_2}{\beta}\right)^{1/4} k_m^{1/2}, \\ \frac{1}{k_0^2} \ln \frac{k_0}{k_m}, & k_\perp < k_0. \end{cases} \quad (9)$$

Коэффициент теплового расширения вдоль слоев δ_\perp дается производной по температуре от следующего графика



К нему также отсутствуют поправки высших порядков

$$\delta_\perp = - \frac{k_m}{8\pi^2\beta} \ln \frac{k_0}{k_m}. \quad (11)$$

Следовательно, δ_\perp не зависит от T во всей классической области ($\hbar\omega \ll T$). Такой вывод совпадает с классической асимптотикой формулы (4) работы [3], однако метод работы [3] в отличие от нашего не позволяет оценить точность результата.

Итак, согласно формуле (9), в слоистых кристаллах при температурах порядка

$$T_0 = T_{ат} (a_2/\lambda)^{1/2} (\beta k_m^2/\lambda)^{3/2} \quad (12)$$

скорость продольного звука, распространяющегося вдоль слоев, существенно уменьшается и в интервале $k_0 < k_\perp < k_1 = (\lambda k_m T)^{1/2}$, как и для моды Лифшица, $\omega_1 \sim k_\perp^2$. Реально анизотропия большинства слоистых кристаллов невелика: $\alpha_2/\lambda \sim 0.1$ [2], и при «атомном» значении $\beta \sim \lambda k_m^{-2}$ температура T_0 весьма высока. Однако можно указать кристаллы, где следует ожидать сравнительно низкие значения T_0 . Дело в том, что вклад в δ_\perp от моды Лифшица (11) лишь логарифмически зависит от малого k_0 и при $\beta \sim \lambda k_m^{-2}$ оказывается практически того же порядка, что и вклады других («жестких») мод. Поэтому наблюдение в графите и ВН $\delta_\perp < 0$ в широком температурном интервале свидетельствует о малой величине β . Что каса-

ются других слоистых кристаллов, например GaSe и его аналогов, то в них поведение $\delta_1(T)$ не описывается, по-видимому, только вкладом моды Лифшица.

Заметим, что в BN величина δ_1 практически не зависит от температуры в огромном интервале ~ 500 К [11] в соответствии с результатом (11). К сожалению, эксперименты по измерению скорости продольного звука или нейтронные эксперименты в BN нам неизвестны. В графите подобные эксперименты проводились при комнатной температуре (или ниже). В то же время в графите очень высока температура Дебая и при комнатной температуре малая заселенность уровней уменьшает эффект (9).

Когда данная работа была уже завершена, нам стала известна работа [12], в которой задача с гамильтонианом (2) при $\mu \neq 0$ исследовалась с помощью $4-\epsilon$ -разложения. К сожалению, подробности весьма сложных расчетов не опубликованы. Сингулярность $G_1(k \rightarrow 0)$ для тонкой упругой пластинки сохраняется и при $\mu \neq 0$, но становится более слабой, чем предсказывает формула (7): $G_1(k) \sim k^{-2-\eta}$, $\eta=2/25$. Для слоистых кристаллов это означает, что при температурах, превышающих T_0 (12) в меру μ/λ (оценка для T_0 (12) от отношения μ/λ не зависит), происходит дополнительное изменение закона дисперсии $\omega_1(k_1)$. При этом изменяется и закон дисперсии моды Лифшица.

Авторы выражают благодарность М. И. Каганову, Е. З. Кондратьевой, А. П. Леванюку, С. А. Минюкову, А. И. Морозову и Л. П. Питаевскому за интерес к работе и полезные обсуждения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. № 2. С. 475—486.
- [2] Беленький Г. Л., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А. // УФН. 1988. Т. 55. № 1. С. 87—127.
- [3] Беленький Г. Л., Сулейманов Р. А., Абдуллаев Н. А., Штейншрайбер В. Я. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3560—3566.
- [4] Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. Гл. IV. § 4. 381 с.
- [5] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. § 14. 246 с.
- [6] Nelson D. R., Peliti L. // J. Phys. (Paris). 1987. V. 48. N 7. P. 1085—1092.
- [7] Kantor Y., Nelson D. R. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 26. P. 2774—2778.
- [8] De Gennes P. G., Taupin C. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. N 9. P. 2294—2303.
- [9] Peliti L., Leiber S. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. N 15. P. 1690—1693.
- [10] Forster D. // Phys. Lett. 1986. V. A114. N 3. P. 115—119.
- [11] Yates B., Overy H. J., Pirgon O. // Phil. Mag. 1975. V. 32. N 4. P. 847—857.
- [12] Aronovitz J., Lubensky T. C. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 25. P. 2634—2637.

Московский институт радиотехники,
электроники и автоматики
Москва

Поступило в Редакцию
16 декабря 1988 г.