

Отличительные особенности теплового расширения диселенида ниобия

© И.А. Господарев¹, А.В. Еременко¹, К.В. Кравченко¹, А.Ф. Сиренко², В.А. Сиренко¹, Е.С. Сыркин¹, С.Б. Феодосьев¹, Ю.А. Шабакаева¹

¹ Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, Украина

² Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

E-mail: feodosiev@ilt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 10 мая 2012 г.)

Экспериментально определены и теоретически проанализированы особенности теплового расширения массивных образцов диселенида ниобия. Изучено проявление в этом соединении так называемого мембранного эффекта, обусловленного существенным различием температурных зависимостей среднеквадратичных амплитуд атомных смещений в параллельном и перпендикулярном направлениях к слоям.

Работа поддержана грантом НАН Украины № 4/11Н.

1. Введение

Гексагональная модификация диселенида ниобия $2H-NbSe_2$ на протяжении нескольких десятилетий привлекает внимание исследователей благодаря многочисленным интересным особенностями поведения спектров квазичастичных возбуждений и проявлению этих особенностей в различных физических характеристиках. Например, диселенид ниобия при $T = T_c \approx 7$ К переходит в сверхпроводящее состояние, а при $T = T_{CDW} \approx 30$ К — в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП).

Многие особенности квазичастичных спектров $NbSe_2$ связаны с присущей данному соединению анизотропией межатомных взаимодействий, особенно это характерно для фононных спектров. Отметим, что большинство интересных как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения физических явлений и процессов в диселениде ниобия либо непосредственно обусловлено фононами, либо испытывает на себе сильное влияние колебаний решетки. Поэтому изучение фононных спектров дихалькогенидов переходных металлов является важной и актуальной задачей.

Одним из наиболее информативных методов изучения фононного спектра сильно анизотропных соединений является определение и анализ температурных зависимостей их колебательных термодинамических характеристик, особенно тензорных, таких как коэффициенты линейного теплового расширения (КЛТР) вдоль различных кристаллографических направлений. Подобные исследования проводились и на $2H-NbSe_2$, но преимущественно вдоль оси c (см., например, [1,2]).

В настоящей работе проведены измерения нейтрон-дифракционным методом теплового расширения на порошках диселенида ниобия. Преимуществом нейтрон-дифракционного метода является возможность определения КЛТР в различных кристаллографических направлениях, в нашем случае вдоль оси c и в плоскости

слоев ab . Это позволяет исследовать анизотропию теплового расширения на поликристаллических образцах. Отметим, что в предыдущих работах (например, [3,4]) измерениям температурных зависимостей параметров решетки и теплового расширения $2H-NbSe_2$ уделялось значительно меньшее внимание, чем измерению теплоемкости и других скалярных колебательных характеристик. В температурной области сверхпроводимости наши результаты являются практически первыми.

2. Методика и результаты эксперимента

Исследования проводились на порошковых образцах, полученных в ИПМ им. И.Н. Францевича (Украина). Образцы для низкотемпературных исследований запрессовывались в Апьезон-С во избежание влияния криоосадка на результаты измерений. Исследовалось упругое рентгеновское (ФТИНТ НАН Украины) и нейтронное (Лаборатория Л. Бриллюэна, Франция) рассеяние с длиной волны $\lambda = 1.54178$ и 2.4225 Å соответственно. Порошковые дифрактограммы прописывались в интервале углов $2\theta = 0-90^\circ$ с шагом сканирования 0.02° при температурах $1.5-300$ К в нейтронном эксперименте и $10-300$ К в рентгеновском эксперименте. В диапазоне температур $10-40$ К измерения проводились с шагом $\Delta T = 2$ К. Результаты, полученные этими методами для комнатной температуры, подтверждают $2H$ -модификацию образцов и характеризуются пространственной группой D_{6h}^2 с двумя формульными единицами $NbSe_2$ на элементарную ячейку. Это соответствует гексагональной упаковке слоев $Se-Nb-Se$, связанных слабым вандер-ваальсовым взаимодействием. Результаты исследования иллюстрируются данными нейтронных измерений, так как они отражают непосредственно смещение ионных остовов. Отметим, что в противоположность изме-

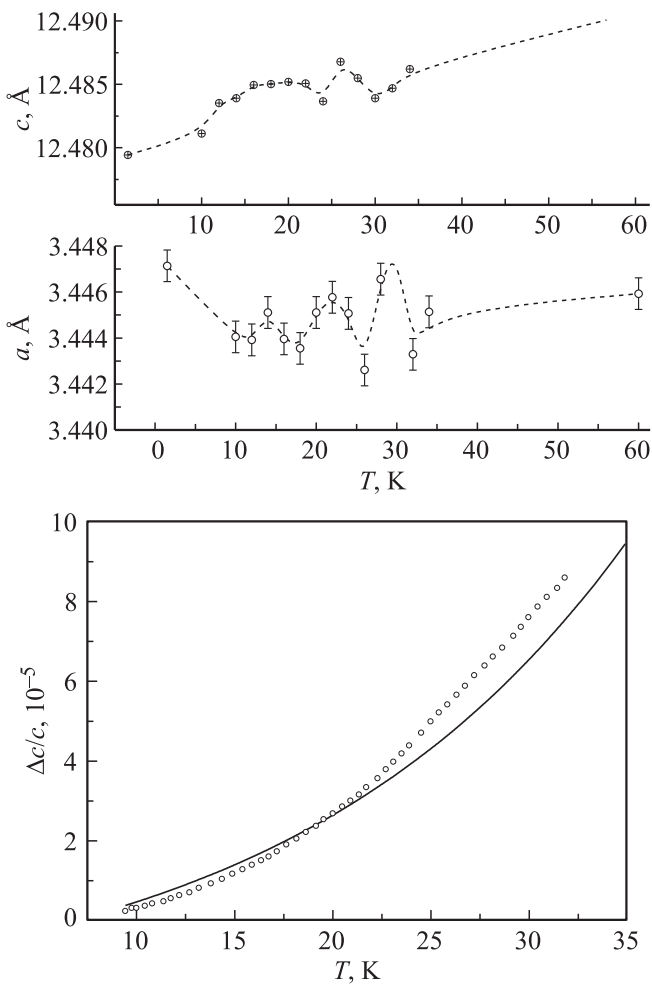


Рис. 1. Температурные зависимости параметров решетки a и c слоистого кристалла $2H\text{-NbSe}_2$, а также температурные зависимости относительного изменения параметра решетки $\Delta c/c_0$, полученные различными методами (сплошная линия — нейтронные измерения, приведенные на верхнем фрагменте, точки — дилатометрические измерения [2]).

рениям упругого рентгеновского рассеяния на монокристаллах $2H\text{-NbSe}_2$ [5] полученные порошковые нейтронограммы не обнаруживают в явном виде особенностей, связанных с переходом в ВЗП-состояние. Параметры решетки рассчитывались по всем максимумам на полученных порошковых дифрактограммах экстраполяцией по Нельсону–Рэйли. Положения максимумов определялись аппроксимацией методом наименьших квадратов с использованием стандартного набора спектральных функций до получения параметра соответствия 0.999. Абсолютная ошибка определения положения максимума, таким образом, составила $\delta_{\max} \approx .0.001^\circ$ ($2 \cdot 10^{-5}$ rad), что соответствует максимальной погрешности определения параметра решетки $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ Å.

Полученные таким образом температурные зависимости относительного изменения параметра решетки $\Delta c(T)/c(T)$ согласуются (рис. 1) с доступными для сравнения ($T = 30\text{--}300$ К) данными $\Delta l c(T)/l c(T)$ [1–4].

Отметим, что из-за либрационных смещений слоев направления Γ и ϵ совпадают с точностью до амплитуды атомных смещений, т.е. с относительной погрешностью $\sim 10^{-4}$.

Температурные зависимости параметра решетки $a(T)$ и соответственно коэффициента линейного теплового расширения $\alpha_a(T)$ приводятся впервые. Показано, что зависимость $\alpha_a(T)$ отличается ярко выраженными (на фоне малых, на пределе экспериментальной погрешности, значений) особенностями, одна из которых наблюдается в ближайшей окрестности T_{CDW} .

3. Обсуждение результатов: мембранный эффект в диселениде ниобия

В 1952 г. Лифшиц [6] для сильно анизотропных слоистых структур, в которых атомные колебания, поляризованные вдоль направления слабой связи, имеют ярко выраженный квазиизгибный характер и в длинноволновой области закон дисперсии соответствующей фононной моды имеет вид

$$\omega_3^2(\mathbf{k}) \approx \frac{C_{44}}{\rho} \kappa^2 + \gamma^2 \kappa^4, \quad (1)$$

предсказал возможность отрицательного значения КЛТР в плоскости слоев. В (1) ρ — плотность вещества; $\mathbf{k} = (\kappa, k_z)$ — волновой вектор; $C_{44} \equiv c_{xxzz}$ — упругий модуль, определяющий скорость поперечного звука, распространяющегося вдоль слоев и поляризованного в перпендикулярном им направлении; параметр γ характеризует изгибную жесткость слоев.

Рассматривая однородное растяжение в плоскости слоев xu , т.е. $p_{ik} = p\delta_{ik}$, для КЛТР $\alpha_{\parallel} = \alpha_{xx} + \alpha_{yy}$ можно записать

$$\alpha_{\parallel} = -\frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^3 \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \int \int \frac{\hbar \partial \omega_i / \partial p}{\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1} dk_x dk_y dk_z. \quad (2)$$

При наличии всестороннего растяжения каждый слой следует рассматривать не как пластину, а как мембрану, и закон дисперсии (1) перейдет в

$$\omega_3^2 \approx \frac{p}{\rho} \kappa^2 + \gamma^2 \kappa^4, \quad (3)$$

отсюда

$$\frac{\partial \omega_3^2}{\partial p} \simeq \frac{\kappa^2}{\rho} + \frac{\partial \gamma^2}{\partial p} \kappa^4. \quad (4)$$

В работе [6] рассмотрен случай, когда второе слагаемое в (1) существенно превышает первое. Однако в (4) первое слагаемое уже не мало, и членом $\sim \kappa^4$ можно пренебречь. Тогда

$$\frac{\partial \omega_3}{\partial p} \simeq \frac{\kappa^2}{2\rho\omega_3} = \frac{1}{2\rho\gamma} > 0, \quad (5)$$

и для длинных волн изгиба частоты при растяжении растут (колебания становятся более жесткими), что приводит к отрицательному знаку в КЛТР α_{\parallel} (2).

Таким образом, в [6] отрицательные значения КЛТР однозначно связаны с наличием в фононном спектре сильно анизотропных слоистых кристаллов квазиизгибных мод с квадратичным законом дисперсии в длинноволновой области. Однако абсолютные величины и положительной производной $\partial\omega_3/\partial p$ (5), и отрицательного КЛТР α_{\parallel} (2) оказываются обратно пропорциональными изгибной жесткости слоев γ , т.е. чем отчетливее выражено квазиизгибное искривление дисперсионной кривой, тем слабее эффект. Кроме того, отрицательные значения КЛТР были обнаружены и в ряде слоистых кристаллов, в фононном спектре которых квазиизгибные ветви с квадратичным законом дисперсии в длинноволновой области отсутствуют (см., например, [7]).

Данные противоречия могли бы быть устранены в рамках микроскопического рассмотрения. Однако поскольку тепловое расширение твердых тел обусловлено ангармоническими колебаниями атомов решетки, его описание на микроскопическом уровне крайне затруднено не только из-за сложности анализа рассматриваемых при этом нелинейных уравнений, но и главным образом из-за практически полного отсутствия информации об ангармонических силовых постоянных. По этой причине тепловое расширение обычно описывают в рамках так называемого квазиангармонического приближения.

Разложив потенциальную энергию решетки U по степеням компонент малого смещения атомов из положения равновесия u_i до кубического члена, с учетом трансляционной симметрии решетки для температурной зависимости главных значений тензора КЛТР $\alpha_{ii}(T)$ получим

$$D_i\alpha_{ii}(T) = \frac{\partial u_{ii}(T)}{\partial T} = -\frac{1}{2} \sum_{r,r'} \Phi_{ikl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial T} \langle u_k(\mathbf{r})u_l(\mathbf{r}') \rangle, \quad (6)$$

где u_{ik} — тензор деформации; коэффициент $D_i = \sum_{r,k} \Phi_{ik}(\mathbf{r})|x_k|$; x_k — компоненты радиус-векторов равновесных положений атомов \mathbf{r} ; $\Phi_{ik}(\mathbf{r}) \equiv \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ $= \frac{\partial^2 U}{\partial u_i(\mathbf{r})\partial u_k(\mathbf{r}')}$ — элементы силовой матрицы; $\Phi_{ikl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \Phi_{ikl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'', \mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = \frac{\partial^3 U}{\partial u_i(\mathbf{r})\partial u_k(\mathbf{r}')\partial u_l(\mathbf{r}'')}$ — силовые постоянные третьего порядка

При построении элементарной нелинейной теории колебаний кристаллической решетки (см., например, [8]) следует учитывать ангармонизм только в членах, связанных с наибольшими силами межатомного взаимодействия, а потенциальную энергию малых сил межслоевого (или межцепочечного) взаимодействия, а также нецентральных сил рассматривать в гармоническом приближении. Поэтому в (6) можно пренебречь слагаемыми, содержащими корреляторы смещений атомов из различных слоев или корреляторы вида $\langle u_x(\mathbf{r})u_z(\mathbf{0}) \rangle_T$. Кроме того, так как у большинства кристаллов взаимодействие между атомами достаточно быстро убывает

с расстоянием, в (6) можно пренебречь слагаемыми, содержащими корреляторы между вторыми и более удаленными соседями из одного слоя или цепочки. Для ближайших соседей корреляторы атомных смещений вдоль направления сильной связи растут с температурой не быстрее, чем соответствующие среднеквадратичные смещения, причем эти две температурные зависимости подобны. Поэтому поведение температурной зависимости КЛТР вдоль направления сильной связи слоистого кристалла можно описать достаточно простым выражением [9]

$$\alpha_{ab}(T) = A \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{ab}^2 \rangle_T [\delta - \Delta(T)],$$

$$\Delta(T) \equiv \frac{\partial}{\partial T} \langle u_c^2 \rangle_T / \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{ab}^2 \rangle_T. \quad (7)$$

Входящие в (7) параметры A и δ очевидным образом выражаются через ангармонические постоянные $\Phi_{ikl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$; $\langle u_{ab}^2 \rangle_T = \langle u_a^2 \rangle_T + \langle u_b^2 \rangle_T$.

Сразу отметим, что ангармонические постоянные $\Phi_{zkl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ определяются слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, обуславливающими взаимодействие между различными „сэндвичами“, небольшими в диселениде ниобия [10,11] нецентральными силами взаимодействия атомов из одного сэндвича малыми (как следует из структуры NbSe₂ [12]) проекциями на ось c ковалентных сил, действующих между атомами ниобия и селена. Поэтому ангармонические постоянные $\Phi_{zkl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ оказываются значительно меньше, чем $\Phi_{xkl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ или $\Phi_{ykl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, и хотя среднеквадратичные смещения атомов и их производные по температуре для направления вдоль оси c существенно выше, чем вдоль направлений в плоскости слоев, абсолютные значения КЛТР с $\alpha_c(T)$ заметно ниже, чем КЛТР $\alpha_{ab}(T)$.

В сильно анизотропных кристаллических структурах амплитуды колебаний атомов вдоль направлений слабой связи значительно выше, чем в направлениях сильной связи. Смещение атома вдоль направления слабой связи приводит к увеличению расстояния между атомами внутри слоя на величину Δl , пропорциональную квадрату этого смещения $u_{\perp}^2 \equiv u_c^2$, вследствие чего в слое возникает сжимающая сила $\sim \Delta l$, которая и обуславливает мембранный эффект (рис. 2, a).

Поскольку среднеквадратичные смещения вдоль направления слабой связи (кривые 1 и 2 на рис. 2, b) растут быстрее и выходят на классический предел существенно раньше, чем вдоль направлений сильной связи (кривые 3 и 4 на том же фрагменте), функция $\Delta(T)$ имеет максимум (см. рис. 2, b). Из (4) следует, что температура максимумов на зависимости $\Delta(T)$ должна совпадать с температурой минимума на температурной зависимости КЛТР $\alpha_{\parallel}(T) = \alpha_{ab}(T)$ [9].

Отметим, что с ростом изгибной жесткости слоев величина среднеквадратичных смещений атомов вдоль направления слабой связи снижается. Это видно из сравнения кривой 1 (изгибная жесткость отсутствует) и

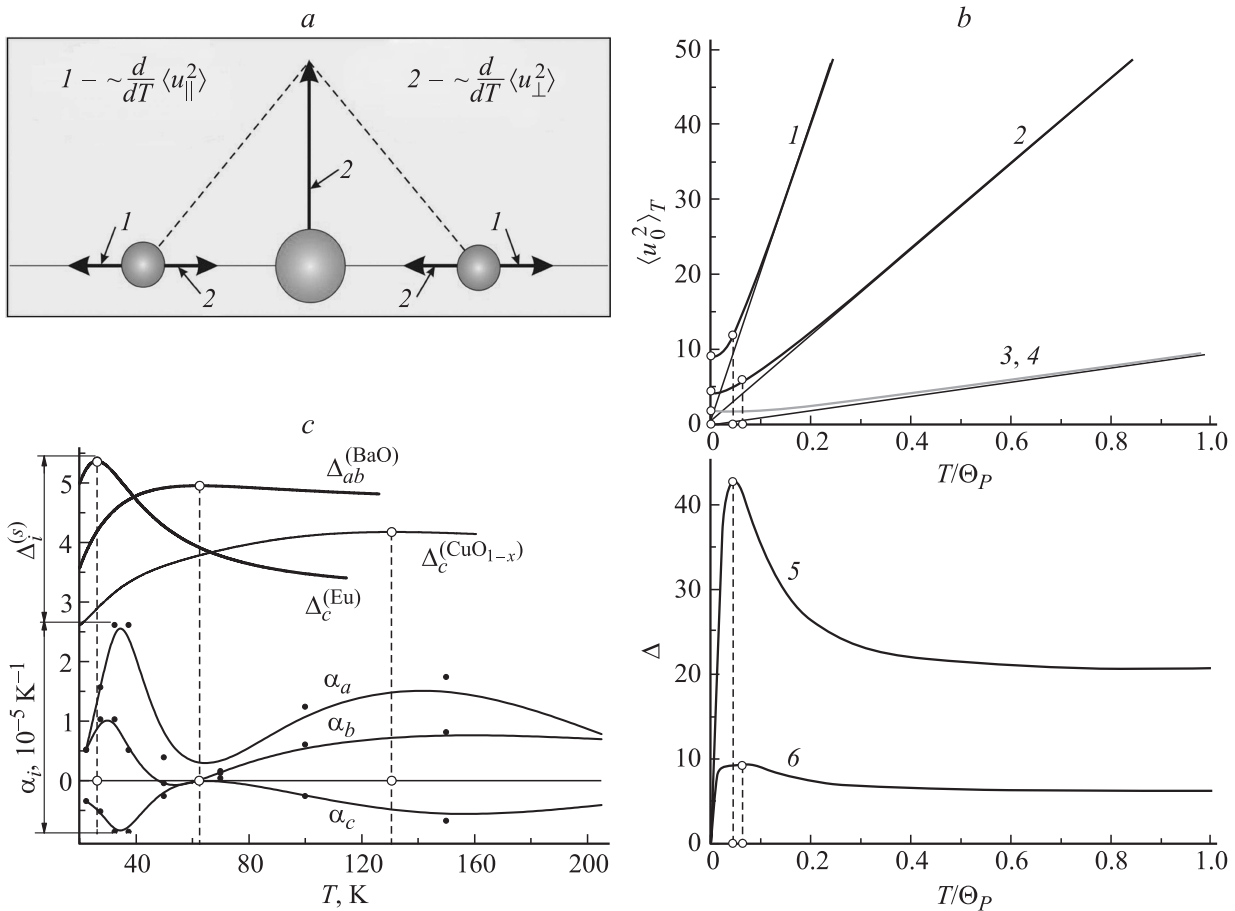


Рис. 2. Иллюстрация механизма возникновения силы, сжимающей слои в сильно анизотропных слоистых кристаллах за счет высокоамплитудных атомных колебаний в перпендикулярном слоем направлении (*a*); возникновения максимума на зависимости $\Delta(T)$ из-за анизотропии среднеквадратичных смещений атомов (кривые пояснены в тексте) (*b*); температурные зависимости величин $\Delta_i^{(s)}(T)$ (расчет; индекс s соответствует номеру атомного слоя, индекс i — кристаллографическому направлению) и КЛТР $\alpha_i(T)$ (эксперимент) для ВТСП $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (*c*).

кривой 2 на рис. 2, *b* (значение нецентрального взаимодействия ближайших соседей, определяющее величину изгибной жесткости слоев, составляет 0.2 значения центрального взаимодействия между ближайшими соседями в плоскости слоя, которое определяет величину сильного внутрислоевого взаимодействия).

Кривые 3 и 4 — среднеквадратичные смещения атомов в направлении плоскости слоя мало зависят от изгибной жесткости слоев. Поэтому на температурной зависимости $\Delta(T)$ с ростом изгибной жесткости максимум становится ниже и шире (кривые 5 и 6 на рис. 2, *b*). Аналогично величина минимума на температурной зависимости КЛТР в направлении вдоль слоев возрастает, а температурный интервал аномального поведения этой величины, в том числе диапазон значений T , при которых $\alpha_{ab}(T) < 0$, остается широким. На этом интервале КЛТР $\alpha_{ab}(T)$ слабо зависит от температуры. Полученные результаты согласуются с данными экспериментов по определению температурных зависимостей КЛТР графита [13].

Для ВТСП $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, анизотропия упругих модулей которого невелика, аномалии КЛТР определяются присущей данному соединению локальной анизотропией в слоях Eu и BaO , а также в цепочках CuO_{1-x} . Хорошее совпадение температур максимумов и минимумов (рис. 2, *c*) на температурных зависимостях КЛТР, измеренных вдоль взаимно ортогональных кристаллографических направлений, а также согласие положений соответствующих экстремумов с максимумами на рассчитанных нами зависимостях $\Delta_i^{(s)}(T)$ позволяют утверждать, что наблюдаемый эффект может быть интерпретирован как чисто решеточное явление [14].

Сильно анизотропный слоистый кристалл диселенида ниобия состоит из трехслойных структурных элементов (сандвичей), в каждом из которых взаимодействие между образующими его монослоями не является слабым (это ковалентное взаимодействие Nb-Se). Приводящая, в том числе, и к аномалиям в поведении теплового расширения сильная анизотропия межатомных взаимодействий обусловлена слабым ван-дер-ваальсовым

взаимодействием между сандвичами. Поэтому высокие значения колебательных амплитуд, которые способны сжать кристалл вдоль направления базисной плоскости, могут быть характерны для нескольких колебательных мод, поляризованных вдоль кристаллографического направления *c*. Разумеется, различия в поведении температурных зависимостей величин $\Delta_i()$ и, следовательно, КЛТР $\alpha_{ab}(T)$ можно ожидать от трех взаимно ортогональных комбинаций атомных смещений: 1) синфазного смещения $\text{Se}^\uparrow\text{Nb}^\uparrow\text{Se}^\uparrow$; 2) противофазного смещения атомов селена при покое атоме ниобия $\text{Se}^\uparrow\text{Nb}^\circ\text{Se}^\downarrow$; 3) смещения, при котором атомы селена движутся синфазно друг другу, но в противофазе к атому ниобия $\text{Se}^\uparrow\text{Nb}^\downarrow\text{Se}^\uparrow$.

Производные по температуре от соответствующих среднеквадратичных смещений определяются формулой

$$\frac{\partial}{\partial T} \langle u_h \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4m_h k T^2} \int_D \rho_h(\omega) \text{sh}^{-2} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) d\omega, \quad (8)$$

где $\rho_h(\omega)$ — спектральные плотности, порожденные смещениями 1–3, а величины m_h — эффективные массы для каждого из данных смещений. В случае смещения 1 $m_h \equiv m_1 \equiv m_{\text{Nb}} + 2m_{\text{Se}}$; для смещения 2 $m_h \equiv m_2 \approx m_{\text{Se}}$.

Для смещения 3 зависимость $\frac{\partial}{\partial T} \langle u_h^2 \rangle_T$ следует рассчитывать как

$$\frac{\partial}{\partial T} \langle u_h^2 \rangle_T \approx \frac{\partial}{\partial T} \left\{ 4 \langle [u_c^{(\text{Nb})}]^2 \rangle_T + 4 \langle [u_c^{(\text{Se})}]^2 \rangle_T - 8 \langle u_c^{(\text{Nb})} u_c^{(\text{Se})} \rangle_T \right\}, \quad (9)$$

где производная по температуре от коррелятора $\langle u_c^{(\text{Nb})} u_c^{(\text{Se})} \rangle_T$

$$\frac{\partial}{\partial T} \langle u_c^{(\text{Nb})} u_c^{(\text{Se})} \rangle = \frac{\hbar^2}{8kT^2 \sqrt{m_{\text{Nb}} m_{\text{Se}}}} \times \int_D [\rho_+(\omega) - \rho_-(\omega)] \text{sh}^{-2} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) d\omega,$$

а $\rho_+(\omega)$ и $\rho_-(\omega)$ — спектральные плотности, порожденные соответственно противофазными и синфазными смещениями ближайших друг к другу атомов ниобия и селена вдоль оси *c*. При выводе (9) и определении эффективной массы m_2 мы пренебрегли малыми корреляторами смещений атомов селена, лежащих в разных плоскостях одного сандвича.

Расчет величины $\Delta(T)$ был проведен методом якобиевых матриц (рекурсионный метод) [15–17] в рамках модели, предложенной в [10,11], где были определены силовые постоянные, описывающие ван-дер-ваальсову, ковалентную и металлическую связи, сосуществующие в диселениде ниобия. Ван-дер-ваальсово и ковалентное взаимодействия обычно описывают с помощью парных изотропных потенциалов, для которых матрицы силовых постоянных имеют вид $\Phi_{ik}(\mathbf{r}) = -\alpha(r) \frac{x_i x_k}{r^2} - \beta(r) \delta_{ik}$,

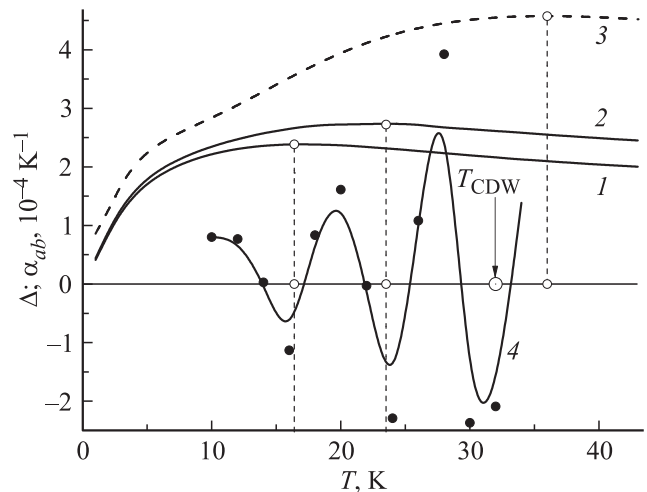


Рис. 3. Зависимости $\Delta(T)$ для различных смещений (расчет, кривые 1–3, см. текст) и $\alpha_{ab}(T)$ (эксперимент, кривая 4) для 2H-NbSe₂. T_{CDW} — температура перехода в состояние с волной зарядовой плотности.

где константы $\alpha(r)$ описывают центральное, а $\beta(r)$ — нецентральное взаимодействие между атомами. Для металлического взаимодействия ближайших соседей (направление соединяющего их вектора выбрано в качестве направления оси *x*)

$$\Phi_{ik}(a, 0, 0) = - \begin{bmatrix} \alpha^{(m)} + \beta_x^{(m)} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_x^{(m)} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_z^{(m)} \end{bmatrix}, \quad (10)$$

а остальные матрицы получаются из (10) поворотами вокруг оси аппликат на угол 60°.

Силовые постоянные были найдены по четырем (из пяти) надежно определенным упругим модулям (см., например, [18]), условию симметрии упругих модулей относительно перестановки пар индексов (см., например, [19]) и уравнению для изгибной жесткости слоев [20] с использованием нейтронографических данных работы [21]. Для взаимодействия между атомами селена, лежащими в плоскости слоя, $\alpha \approx 14.489 \text{ N/m}$, $\beta \approx -0.2539 \text{ N/m}$, а для взаимодействия между атомами селена, лежащими в соседних слоях, $\alpha \approx 9.189 \text{ N/m}$, $\beta = 0$ (чисто центральное взаимодействие). Ковалентное взаимодействие Nb–Se также оказывается чисто центральным со значением константы $\alpha \approx 15.984 \text{ N/m}$. Для взаимодействия в плоскостях Nb имеем $\alpha^{(m)} \approx 66.989 \text{ N/m}$, $\beta_x^{(m)} \approx -6.642 \text{ N/m}$, $\beta_z^{(m)} \approx 0.5078 \text{ N/m}$.

Величины $\Delta(T)$ для каждого из трех указанных выше смещений (кривые 1–3 соответственно) представлены на рис. 3. На каждой кривой $\Delta(T)$ имеется отчетливо выраженный максимум, причем максимумы заметно различаются и по величине, и по температуре. Достаточно

высокое значение изгибной жесткости диселенида ниобия (см., например, [11,12,21]) обуславливает пологий ход кривых $\Delta(T)$ вблизи этих максимумов. На этом же рисунке представлен результат экспериментального определения КЛТР $\alpha_{ab}(T)$ в температурном интервале $T \in [12 \text{ К}, 32 \text{ К}]$ (точки и сглаженная кривая 4). Для смещений 1 и 2 результаты нашей теории хорошо совпадают с экспериментом. Температура максимума на кривой $\Delta(T)$, соответствующей более высокочастотным колебаниям, порожденным смещением 3, лежит за пределами исследованного интервала.

Таким образом, можно утверждать, что особенности поведения фононного спектра NbSe_2 проявляются в поведении КЛТР $\alpha_{ab}(T)$ данного соединения в виде низкотемпературных минимумов, причем в этих точках значения $\alpha_{ab}(T) < 0$. Температуры этих минимумов хорошо совпадают с температурами максимумов на отношениях производных от среднеквадратичных флуктуаций, порожденных тремя взаимно ортогональными смещениями атомов, лежащих в разных монослоях одного трехслойного структурного элемента, образующего данный кристалл.

4. Заключение

В работе нейтронографически определены и теоретически (в рамках квазигармонического приближения) проанализированы основные отличительные особенности теплового расширения диселенида ниобия в направлении плоскости слоев. Следует отметить, что абсолютные значения КЛТР в направлении слабой связи $\alpha_c(T)$ не превышают значений КЛТР в плоскости слоя $\alpha_{ab}(T)$, а на некоторых температурных интервалах даже заметно ниже КЛТР $\alpha_{ab}(T)$. Это свидетельствует о малости ангармонических силовых констант вдоль оси c , поскольку и среднеквадратичные смещения атомов, и производные от среднеквадратичных смещений по температуре, естественно, принимают наибольшие значения именно для направления вдоль слабой связи.

Сравнительно небольшие значения абсолютной величины КЛТР $\alpha_c(T)$ делают невозможной трактовку отрицательных значений КЛТР $\alpha_{ab}(T)$ как проявления „пуассонова сжатия“. Такая трактовка позволила успешно объяснить отрицательные значения КЛТР в направлении плоскости слоев сильно анизотропного слоистого кристалла TlGaSe_2 [22]. Наличие на температурной зависимости КЛТР $\alpha_{ab}(T)$ слоистого соединения 2H-NbSe_2 отдельных минимумов, обусловленных вкладами различных фононных мод (в том числе, оптических), поляризованных вдоль оси c , свидетельствует не только о чисто решеточной природе данных аномалий теплового расширения, но и о проявлении в их формировании дискретности кристаллической решетки. В рамках микроскопической теории мембранного эффекта [9,10] температуры минимумов на температурной зависимости КЛТР α_{ab} описываются количественно.

Отметим количественное согласие минимумов на температурной зависимости КЛТР $\alpha_{ab}(T)$ при 16 и 22 К, когда диселенид ниобия находится в состоянии с ВЗП, и максимумов на функциях $\Delta(T)$, рассчитанных в рамках модели, предложенной в [11,12]. В этих работах силовые постоянные 2H-NbSe_2 определены на основе экспериментальных данных, полученных при более высоких температурах. Поэтому такое согласие результатов свидетельствует о том, что при ВЗП-переходе изменение силовых постоянных межатомного взаимодействия в 2H-NbSe_2 незначительно.

Авторы благодарны Л.М. Куликову за приготовление образцов, Ж. Андре за помощь в проведении нейтронных исследований и В.В. Еременко за постановку задачи и постоянный интерес к работе.

Список литературы

- [1] O. Sezerman, A.M. Simpson, M.H. Jericho. *Solid State Commun.* **36**, 737 (1980).
- [2] V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, V.V. Ibulayev, J. Bartolomé, A. Arauzo, G. Reményi. *Physica C* **469**, 259 (2009).
- [3] T. Sambongi. *J. Low Temp. Phys.* **18**, 139 (1975).
- [4] J.R. Gavarrí, R. Mokrani, G. Vacquier, C. Boulesteix. *Phys. Status Solidi A* **109**, 445 (1988).
- [5] C.-H. Du, W.J. Lin, Y. Su, B.K. Tanner, P.D. Hatton, D. Casa, V. Keimer, J.P. Hill, C.S. Oglesby, H. Hohl. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 5361 (2000).
- [6] И.М. Лифшиц. *ЖЭТФ* **22**, 475 (1952).
- [7] Г.Л. Беленький, Р.А. Сулейманов, Н.А. Абдуллаев, В.Я. Штейншрайбер. *ФТТ* **26**, 3560 (1984).
- [8] А.М. Косевич. *Основы механики кристаллической решетки*. Наука, М. (1972). 280 с.
- [9] С.Б. Феодосьев, А.А. Гурькас, В.П. Попов, И.А. Господарев, Е.С. Сыркин, Н.М. Нестеренко. *ФТТ* **31**, 186 (1989).
- [10] I.K. Galetich, I.A. Gospodarev, V.I. Grishaev, A.V. Eremenko, K.V. Kravchenko, V.A. Sirenko, S.B. Feodosyev. *Superlatt. Microstruct.* **45**, 564 (2009).
- [11] И.А. Господарев, В.В. Еременко, К.В. Кравченко, В.А. Сиренко, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев. *ФНТ* **36**, 436 (2010).
- [12] R. Corcoran, P. Meesont, Y. Onuki, P.A. Probst, M. Springford, K. Takita, H. Harima, G.Y. Guo. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 4479 (1994).
- [13] A.C. Bailey, D. Yates. *J. Appl. Phys.* **41**, 5088 (1970).
- [14] В.В. Еременко, И.А. Господарев, В.В. Ибулаев, В.А. Сиренко, С.Б. Феодосьев, М.Ю. Шведун. *ФНТ* **32**, 1560 (2006).
- [15] В.И. Пересада. В сб.: *Физика конденсированного состояния*. ФТИИТ, Харьков, (1968). В. 2. С. 172.
- [16] В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков. *ФНТ* **1**, 461 (1975).
- [17] R. Haydock, V. Heine, M.J. Kelly. *J. Phys. C* **5**, 2845 (1972).
- [18] D.E. Moncton, J.D. Axe, F.J. Di Salvo. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 734 (1975).
- [19] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. (1987). 248 с.
- [20] Ю.А. Косевич, Е.С. Сыркин. *ФНТ* **9**, 1195 (1983).
- [21] N. Wakabayashi, H.G. Smith, R. Shanks. *Phys. Lett. A* **50**, 367 (1974).
- [22] Н.А. Абдуллаев, Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов. *ФНТ* **27**, 915 (2001).