

УДК 536.41; 548.571

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ

*С. Б. Феодосьев, Е. С. Сыркин, И. А. Господарев,
В. П. Попов, А. А. Гурькас, Н. М. Нестеренко*

Экспериментально и теоретически исследованы низкотемпературные особенности коэффициента теплового линейного расширения (КЛТР) слоистого кристалла. В диапазоне температур 4.2 — 300 К проведены дилатометрические и диэлектрические измерения сильно анизотропного $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, обладающего слоистой структурой и претерпевающего в области низких температур ($T_{\text{cr}} = 42$ К) структурный фазовый переход. При $T \lesssim T_{\text{cr}}$ для ряда направлений обнаружены участки с отрицательными значениями коэффициента КЛТР. Теоретически показано, что наблюдаемый «мембранный» эффект обусловлен только наличием сильной анизотропии межатомного взаимодействия. Показано, что в сильно анизотропных кристаллах с ростом изгибной жесткости «мембранный» эффект подавляется. Предложенная теория позволяет объяснить наблюдаемые в эксперименте большие по абсолютной величине отрицательные значения КЛТР при температурах, близких к T_{cr} .

Одна из отличительных особенностей фононного спектра слоистого кристалла (СК) — возможность наличия в нем волн изгиба, закон дисперсии которых квадратичен в длинноволновой области. В работе [1] впервые были предсказаны и проанализированы изгибные волны и получены выражения для температурного интервала, на котором должен наблюдаться эффект низкотемпературного сжатия СК с большой изгибной жесткостью — «мембранный» эффект. Отрицательные значения коэффициента линейного расширения (КЛТР) экспериментально обнаружены, однако, не только в графите, нитриде бора, в которых уверенно отождествлены также и изгибные волны [2], но и в других соединениях GaSe, GaS, InSe, для которых либо изгибный закон дисперсии выражен незначительно, либо вообще не найден. В этих соединениях параметр, характеризующий анизотропию кристалла (степень слоистости), $c_{11}/c_{44} \sim 10$, т. е. на порядок меньше, чем в графите и BN.

В исследуемом нами $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ также обнаружен участок с отрицательным КЛТР вдоль слоя при низких температурах. $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, по-видимому, принадлежит ко второй группе слоистых кристаллов: его параметр анизотропии 10, отрицательное значение КЛТР по абсолютной величине в несколько раз меньше, чем в графите. Поскольку в [1] все аналитические выражения получены в предположении о существовании волн изгиба в СК, вопрос о том, является ли изгибная жесткость и наличие в фононном спектре изгибных волн необходимым условием проявления мембранного эффекта или оба эти явления можно рассматривать независимо, требует теоретического анализа. Микроскопический анализ в первой части работы проведен с этой целью, во второй части работы обсуждаются экспериментальные результаты по КЛТР в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

В слоестом кристалле амплитуда колебаний атомов в направлении слабой связи поперек слоя значительно выше, чем в плоскости слоя [3, 4]. Легко убедиться, что смещение атома решетки в направлении оси OZ (плоскость слоя XOY) приводит к увеличению расстояния между атомами внутри слоя на величину Δl , пропорциональную квадрату этого смещения. В слое возникает сжимающая сила $\sim \Delta l$, которая и является причиной мембранного эффекта.

Разложим потенциальную энергию решетки Φ в ряд по компонентам малого смещения атомов из положения равновесия u до кубического члена. Тогда для главных значений тензора КЛТР $\alpha_{ii}(T)$ с учетом трансляционной инвариантности решетки получим

$$D_i \alpha_{ii}(T) = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{r, r' \\ k, l}} \Phi_{ikl}(r, r') \langle u_k(r) u_l(r') \rangle_T, \quad (1)$$

где $D_i = \sum_r \Phi_{ik}(r) |x_k|$; $\Phi_{ik}(r) \equiv \Phi_{ik}(r - r') = \partial^2 \Phi / \partial u_i(r) \partial u_k(r')$ — элементы силовой матрицы; $\Phi_{ikl}(r, r') \equiv \Phi_{ikl}(r - r'', r' - r'') = \partial^3 \Phi / \partial u_i(r) \partial u_k(r') \partial u_l(r'')$; x_i — компоненты радиус-векторов равновесных положений атомов; символом $\langle \dots \rangle_T$ обозначено термодинамическое усреднение с гамильтонианом, описывающим колебания решетки.

Если межатомное взаимодействие описывается парным потенциалом $\varphi(r)$, то $\Phi_{ikl}(r, r') = \Phi_{ikl}^{(1)}(r, r') + \Phi_{ikl}^{(2)}(r, r') + \Phi_{ikl}^{(3)}(r, r')$, где первое слагаемое

$$\begin{aligned} \Phi_{ikl}^{(1)}(r, r') &= \frac{\varphi''(r)}{r^3} x_i x_k x_l (2\delta_{r'0} - \delta_{r'r}) - \frac{\varphi'''(r')}{r'^3} x'_i x'_k x'_l (2\delta_{r,0} - \delta_{r,r'}) - \\ &- \frac{\varphi''(r)}{r^2} (\delta_{kl} x_i + \delta_{il} x_k + \delta_{ik} x_l) \delta_{r'0} - \frac{\varphi''(r')}{r'^2} (\delta_{kl} x'_i + \delta_{il} x'_k + \delta_{ik} x'_l) \end{aligned} \quad (2)$$

(штрихом обозначено дифференцирование по r) характеризует обычное тепловое расширение; второе слагаемое

$$\begin{aligned} \Phi_{ikl}^{(2)}(r, r') &= \frac{\varphi''(r)}{r^2} (\delta_{kl} x_i + \delta_{il} x_k + \delta_{ik} x_l) (\delta_{r,r'} - \delta_{r'0}) + \\ &+ \frac{\varphi''(r')}{r'^2} (\delta_{kl} x'_i + \delta_{il} x'_k + \delta_{ik} x'_l) (\delta_{r,r'} - \delta_{r,0}). \end{aligned} \quad (3)$$

Величина

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{2} \sum_{\substack{r, r' \\ \mu, \nu}} \Phi_{\mu z z}(r, r') \frac{\partial}{\partial T} \langle u_z(r) u_z(r') \rangle_T = \\ &= - \sum_{r, \mu} \frac{\varphi''(r)}{r^2} |x_\mu| \{ \langle u_z^2 \rangle_T - \langle u_z(r) u_z(0) \rangle_T \} \end{aligned}$$

описывает сжатие кристалла вдоль базисной плоскости XOY (координаты в этой плоскости мы будем обозначать греческими буквами μ, ν, κ) при смещении одного из атомов в направлении оси OZ , т. е. собственно мембранный эффект.

Третье слагаемое имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi_{ikl}^{(3)}(r, r') &= -\frac{1}{r^2} \left(\delta_{r'0} + \frac{1}{2} \delta_{r,r'} \right) [x_i \Phi_{kl}(r) + x_k \Phi_{il}(r) + x_l \Phi_{ik}(r)] - \\ &- \frac{1}{r'^2} \left(\delta_{r,0} + \frac{1}{2} \delta_{r,r'} \right) [x'_i \Phi_{kl}(r') + x_k \Phi_{il}(r') + x_l \Phi_{ik}(r')], \end{aligned} \quad (4)$$

его компоненты вида $\Phi_{\mu\nu\kappa}^{(3)}(r, r')$ дают вклад в обычное тепловое расширение. Компоненты вида $\Phi_{\mu\nu z}^{(3)}(r, r')$ и $\Phi_{\mu z z}^{(3)}$, а также $\Phi_{\mu\nu z}^{(2)}(r, r')$ и $\Phi_{\mu z z}^{(2)}(r, r')$

для r и r' , лежащих в разных слоях (все эти величины малы вследствие малости соответствующих компонент силовой матрицы слоистого кристалла), характеризуют уменьшение с ростом температуры линейного размера вдоль слоев при смещениях и поворотах слоя как целого (так называемые «пассоново сжатие» [5] и либрации [6]).

Таким образом, мембранный эффект играет определяющую роль в формировании отрицательного КЛТР вдоль направления сильной связи.

Когда изгибная жесткость слоев невелика, в «мембранном» слагаемом можно пренебречь всеми корреляторами вида $\langle u_z(r) u_z(0) \rangle_T$ при $r \neq 0$ и считать это слагаемое пропорциональным среднеквадратичному смещению атомов вдоль направления слабой связи $\langle u_z^2 \rangle_T$. Величина $\langle u_z^2 \rangle_T$ убывает с ростом изгибной жесткости слоев [8], т. е. изгибная жесткость препятствует проявлению мембранного эффекта. Кроме того, при достаточно больших значениях изгибной жесткости, когда в фононном

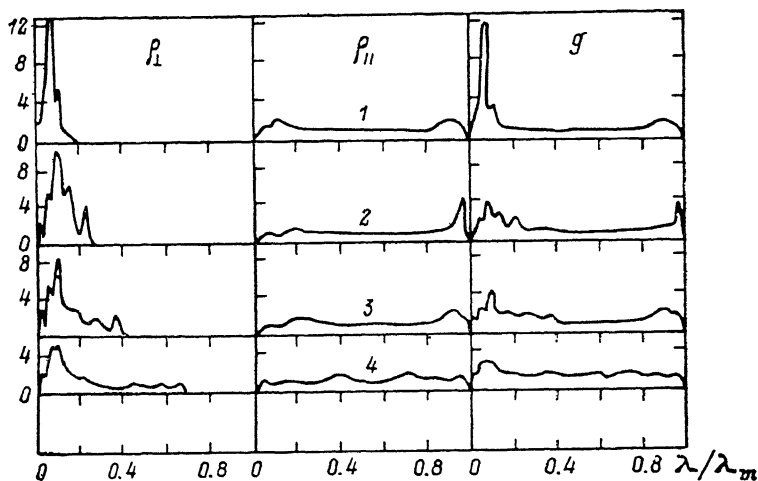


Рис. 1. Эволюция спектральных плотностей $\rho_{\perp}(\lambda)$ и $\rho_{\parallel}(\lambda)$, а также функции распределения квадратов частот g при изменении параметра β в слоистом кристалле.

Параметр $\gamma = 0.01$. λ — квадрат частоты, собственное значение оператора, описывающего колебания решетки. $\beta = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.5 (4).

спектре заметно выражена квазиизгибная ветвь, пренебречь корреляторами $\langle u_z(r) \cdot u_z(0) \rangle_T$ уже нельзя, что еще больше уменьшает сжатие решетки. Поэтому, не задавая еще конкретной модели слоистого кристалла и не производя непосредственных вычислений, можно сделать вывод о том, что мембранный эффект обусловлен только сильной анизотропией межатомного взаимодействия и проявляется вопреки изгибной жесткости слоев. Данный вывод не противоречит результатам работы [1], так как в этой работе отрицательное значение КЛТР вдоль направления сильной связи слоистого кристалла связывается не с изгибной жесткостью слоев в нерастянутом состоянии, а с увеличением изгибной жесткости при растяжении решетки. Этот эффект является ангармоническим. Формула в работе [1] для отрицательного КЛТР показывает, что он убывает с ростом параметра ν , характеризующего изгибную жесткость в нерастянутом состоянии.

Для подробного анализа температурной зависимости КЛТР вдоль направления сильной связи рассмотрим конкретную модель слоистой тетрагональной объемно-центрированной решетки. Поскольку атомы соседних слоев в данной модели сдвинуты относительно друг друга, при описании межслоевого взаимодействия ограничимся центральным взаимодействием ближайших соседей. Анизотропия межатомного взаимодействия в такой модели может быть описана при помощи лишь одного параметра γ ($\gamma \ll 1$). Для атомов, лежащих в одной базисной плоскости, учтем взаимодействие первых и вторых соседей, в том числе и нецентральное, что дает

возможность анализировать изгибную жесткость. Данная модель удовлетворяет условиям трансляционной инвариантности, упругой устойчивости и ненапряженности на границе.

При построении элементарной нелинейной теории колебаний [7] следует учитывать ангармонизм только в членах, связанных с наибольшими силами межатомного взаимодействия, а потенциальную энергию малых сил межслоевого взаимодействия и нецентральных сил считать в гармоническом приближении. Поэтому исключим слагаемые, пропорциональные корреляторам смещений различных атомов, если эти корреляторы содержат смещения перпендикулярно слоям для атомов в разных слоях. Так как у большинства кристаллов центральное взаимодействие быстро убывает с расстоянием, можно пренебречь корреляторами между вторыми и более удаленными соседями из одного слоя, а также вида $\langle u_x(r) u_y(0) \rangle_T$.

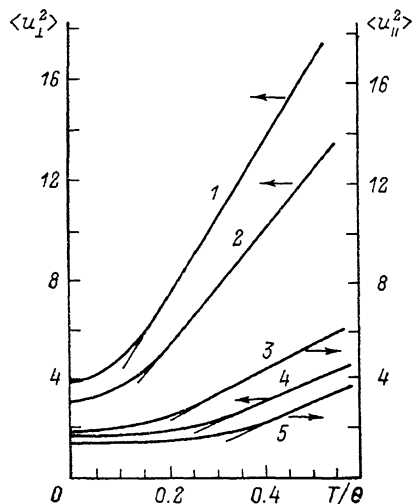


Рис. 2. Температурные зависимости среднеквадратичных смещений $\langle u_1^2 \rangle_T$ (1, 2, 5) и $\langle u_{II}^2 \rangle_T$ (3, 4) при $\gamma=0.001$ (1-3) и 0.01 (4, 5), $\beta=0$ (1, 3-5) и 0.5 (2).

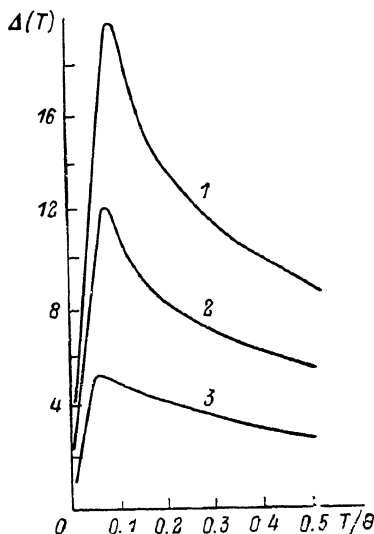


Рис. 3. Поведение функции $\Delta(T)$ в зависимости от параметров γ и β . γ, β : 1 — 0.001, 0.1; 2 — 0.003, 0.1; 3 — 0.01, 0.

Корреляторы типа $\langle u_\mu(0) u_\mu(r) \rangle_T$ для ближайших соседей растут с температурой во всяком случае не быстрее, чем среднеквадратичные смещения $\langle u_\mu^2 \rangle_T$. Поэтому для оценки поведения температурной зависимости КЛТР $\alpha_1(T) = \alpha_{\mu\mu}(T)$ можно пользоваться выражением

$$\alpha_{II}(T) = A \frac{\partial}{\partial T} \langle u_\mu^2 \rangle_T \left\{ \delta - \frac{\partial}{\partial T} \langle u_z^2 \rangle_T \left/ \frac{\partial}{\partial T} \langle u_\mu^2 \rangle_T \right. \right\}. \quad (5)$$

Входящие сюда параметры A и δ очевидным образом выражаются через потенциал межатомного взаимодействия, но явный вид соответствующих выражений мы не приводим из-за их громоздкости.

Анализ входящей в формулу (5) величины $\Delta(T) = (\partial/\partial T) \langle u_z^2 \rangle_T / (\partial/\partial T) \langle u_\mu^2 \rangle_T$ произведен при помощи метода якобиевых матриц [8, 9], позволяющего по заданной матрице силовых постоянных без нахождения дисперсионных соотношений рассчитывать в гармоническом приближении различные динамические и термодинамические характеристики кристаллических решеток.

Среднеквадратичные смещения в направлении h (порождающий вектор смещений) выражается через спектральную плоскость следующим образом [8, 9] (λ — квадрат частоты):

$$\langle (uh)^2 \rangle_T = \int_0^{\lambda_{\max}} \lambda^{-1/2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \sqrt{\lambda}}{2kT} \right) \rho_h(\lambda) d\lambda. \quad (6)$$

Эволюция спектральных плотностей $\rho_{\parallel}(\lambda)$ и $\rho_{\perp}(\lambda)$, порожденных смещениями вдоль слоев и перпендикулярно к ним соответственно, а также функция распределения квадратов частот (среднее арифметическое спектральных плотностей) при изменении параметра $\beta = \varphi'(a)/a\varphi''(a)$, характеризующего величину изгибной жесткости (λ — постоянная решетки в базисной плоскости), приведена на рис. 1. Так как слабое межслоевое взаимодействие приводит к существенному уменьшению частот фононов, в том числе коротковолновых, на спектральной плотности $\rho_{\perp}(\lambda)$ и функции $g(\lambda)$ формируется острый низкочастотный максимум. С ростом β число низкочастотных колебаний уменьшается, что приводит к размытию данного максимума.

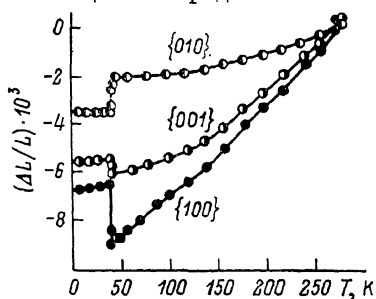
Максимум на спектральной плотности $\rho_{\perp}(\lambda)$ приводит к тому, что температурная зависимость $\langle u_z^2 \rangle_T$ выходит на классический предел значительно раньше, чем $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_T$, — при $T = T_0 \sim \Theta \sqrt{\gamma + \beta} \ll \Theta$ ($\Theta = \hbar \omega_m / k$, ω_m — максимальная частота колебания решетки). $\Delta(T)$ достигает при этом максимального значения, величина которого имеет порядок $\exp(1/\sqrt{\gamma + \beta})$. Поэтому вблизи T КЛТР $\alpha_{\parallel}(T)$ аномально мал и может принимать даже отрицательные значения.

Из приведенных оценок также видно, что мембранный эффект, если он наблюдается, обусловлен сильной анизотропией межатомного взаимодействия и с ростом параметра β , описывающего изгибную жесткость слоев, его проявление затрудняется.

Оценки подтверждаются более точными качественными расчетами, проведенными при помощи метода якобиевых матриц. На рис. 2, 3 приведена эволюция температурных зависимостей $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_T$, $\langle u_{\perp}^2 \rangle_T$, $\Delta(T)$ с изменением анизотропии межатомного взаимодействия (параметр γ).

2. Экспериментальные результаты

Прямые эксперименты, указывающие на сильную упругую анизотропию $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, в настоящее время отсутствуют. Однако известны данные об анизотропии скоростей звука для другого представителя ромбических щелочно-редкоземельных молибдатов $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ (параметры



ячейки: $a = 5.07 \text{ \AA}$, $b = 7.95 \text{ \AA}$, $c = 18.23 \text{ \AA}$, пространственная группа D_{2h} [10]). Перпендикулярно направлению c расположены слои $\{\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2\}_{\infty}$, между которыми реализуется наиболее слабая межатомная связь в кристалле. Об этом свидетельствует отношение упругих моду-

Рис. 4. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta L_i/L_i$ образцов $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

лей c_{11} и c_{44} , характеризующих скорости распространения продольной (вдоль направления a , лежащего в слое ab) и поперечной, соответствующей относительному сдвигу слоев $\{\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2\}_{\infty}$, волн: при комнатной температуре $c_{11}/c_{44} \sim 10$. $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ неизоструктурны, но различие этих двух кристаллов, имеющих два очень близких параметра ячейки в слое ($b = 5.05 \text{ \AA}$, $c = 7.97 \text{ \AA}$) для $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ и аналогичную его структуру, может быть сведено лишь к различию в способе упаковки слоев $\{\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2\}_{\infty}$ [11]. В отличие от $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в ячейке $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ содержатся два слоя (параметр c в последнем кристалле почти в точности в два раза больше, чем эквивалентный a) в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ [11].

Для dilatометрических измерений в настоящей работе использовался дифференциальный метод регистрации удлинения образцов относительно эталона при изменении температуры от 4.2 К до комнатной. Минимальная погрешность измерения на объемных образцах $\sim -5 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$, на образцах с размерами $2 \times 2 \times 20 \text{ мм}$ погрешность измерения выше $2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [12]. Образцы $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ вдоль одного из направлений а имели размер не более 2 мм, поэтому измерение КЛТР потребовало наборных образцов; параллельность направлений б и с в стопке контролировалась с точностью

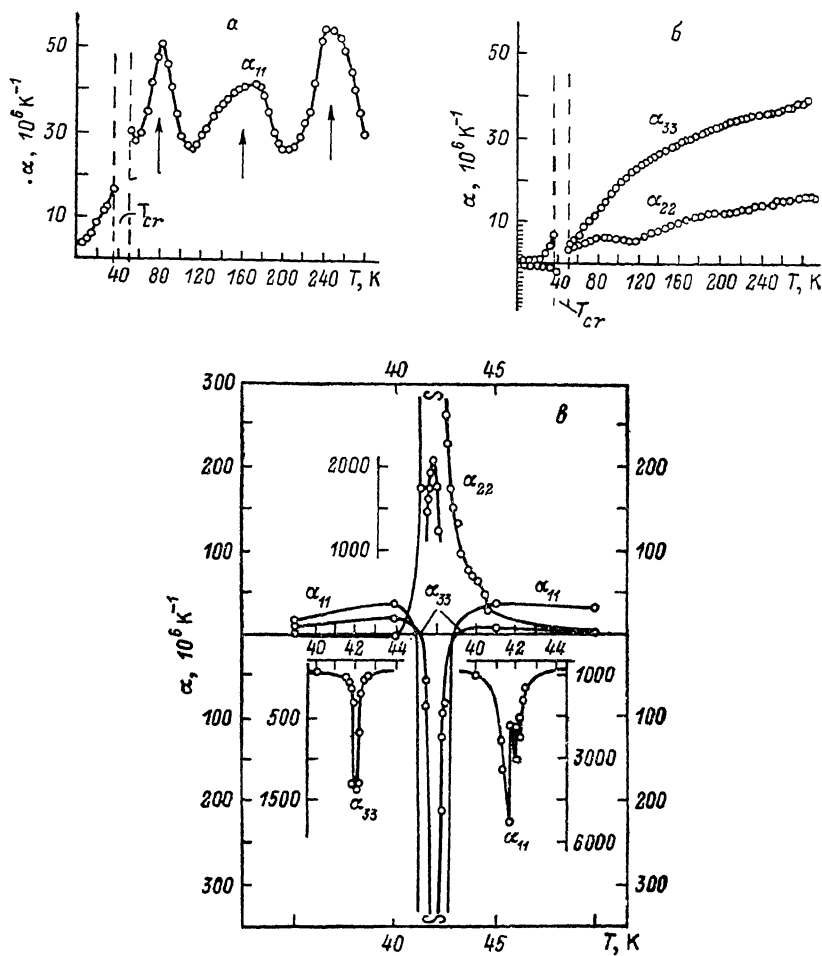


Рис. 5. Температурная зависимость диагональных компонент КЛТР в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ вблизи T_{c4} : $\alpha_{11}(T)$ (а); $\alpha_{22}(T)$, $\alpha_{33}(T)$ (б); $\alpha_{11}(T)$, $\alpha_{22}(T)$, $\alpha_{33}(T)$ (в).

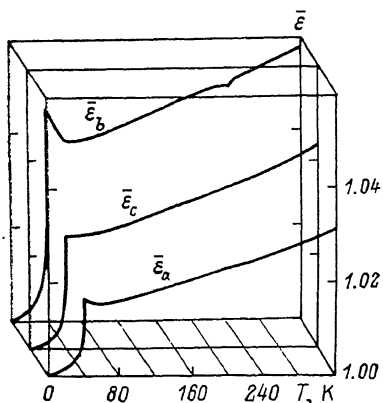
$2-3^\circ$, что также вносило некоторую ошибку, наиболее четко проявляющуюся вблизи T_{c4} . Для достижения более надежного контакта поверхностей в стопке перпендикулярно направлению а прикладывалось небольшое давление, не превышающее 0.01–0.05 бар. Скорость измерения температуры образца $5-10 \text{ K/ч}$ вдали от перехода.

В работе также приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные на тех же образцах в трех направлениях методом конденсатора в температурной области 4.2–300 К на частоте 1 кГц.

Поведение величин $\Delta L_i/L_i$ и диагональных компонент тензора КЛТР от температуры в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ приведены на рис. 4, 5 [13]. Как видно из рис. 4, изменение размера кристалла с понижением температуры вдоль направлений а, б, с различно, что является отражением анизотропии КЛТР вдоль трех направлений. Вдоль направлений б, соответствующего мини-

мальному параметру (максимальному упругому модулю $c_{22} \sim c_{11}$), изменение КЛТР при понижении температуры наименьшее (область температур $T > T_{\text{сг}}$; $T_{\text{сг}}$ соответствует температуре структурного фазового перехода I рода [14]). При этом характерно, что кристалл вдоль двух направлений увеличивает свой размер в низкотемпературной фазе, а вдоль направления b — наиболее «жесткого» — размер кристалла уменьшается. Соответственно в поведении КЛТР при фазовом переходе наблюдается следующая картина: вдоль направлений a и c при повышении температуры в процессе фазового перехода кристалл аномально сжимается, тогда как в направлении b имеется положительный всплеск КЛТР.

В области температур $T < T_{\text{сг}}$ вдоль направления b в зависимости α от T имеется отрицательный участок, тогда как вдоль направлений a и c при повышении температуры от 4.2 до 40 К α_{11} и α_{33} резко возрастают. Область температур вблизи $T_{\text{сг}}$, в которой начинается катастрофическое возрастание (падение) КЛТР вдоль разных направлений, различна и существенно превышает область под δ -образным пиком в зависимости теплоемкости от температуры [15], что, по-видимому, свидетельствует о неоднородности кристалла. Особенно критично к разориентации слоев может быть поведение $\alpha_{11}(T)$ для направления a , перпендикулярного слоям. Однако наиболее размыт при $T_{\text{сг}}$ пик в $\alpha_{22}(T)$ (рис. 5, б). Кроме того, температурная зависимость $\alpha_{11}(T)$ немонотонна: в области температур (рис. 5, а) отчетливо прояв-



ляется размытые пики. Возможно, их существование связано со структурной неупорядоченностью кристалла перпендикулярно слоям.¹

Таким образом, если вдали от температуры фазового перехода направление b (параметр в слое) соответствует направлению с наиболее сильным межатомным (упругим) взаимодействием, то в процессе фазового перехода это направление соответствует наиболее «мягкому».

Данные по температурной зависимости диэлектрической проницаемости позволяют выяснить, есть ли основания выделять в качестве «критического» направление b вблизи температуры $T_{\text{сг}}$.

Анизотропия низкочастотной диэлектрической проницаемости в относительных единицах $\epsilon_T/\epsilon_{1,2}$ отражена на рис. 6. Как видно, она повторяет анизотропию $\alpha_{ii}(T)$ при высоких температурах: максимальное значение $\epsilon_{\text{отн}}$ соответствует направлению b . Уменьшение размера кристалла вдоль b в отсутствие перестройки решетки при фазовом переходе приводило бы к скачку в $\epsilon_{\text{отн}}$ противоположного наблюдаемому знака. По-видимому, именно в этом направлении происходит максимальное относительное смещение ионов матрицы, связанное с «мягкими» степенями свободы при фазовом переходе. Проведенные методом СВЧ диэлектрические исследования в кристаллах $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ показали, что именно в направлении b сохраняется типичная (рис. 6) аномалия и для высокочастотной диэлектрической проницаемости, тогда как вдоль двух других направлений таковые отсутствуют [16]. Это позволяет предположить существование мягкой моды со смещением вдоль направления b , смягчение которой происходит вблизи $T \geq T_{\text{сг}}$.

Следовательно, анизотропия диагональных компонент КЛТР в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ выше и ниже $T_{\text{сг}}$ сохраняется и вдоль жесткого направле-

Рис. 6. Анизотропия относительной диэлектрической проницаемости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$. $\bar{\epsilon}_i = \epsilon_i/\epsilon_{4.2}$.

¹ Либо структурной неустойчивостью.

ния b имеется область отрицательных значений α_{22} при $T < T_{\text{сг}}$. Вблизи температуры $T_{\text{сг}}$ фазового перехода I рода анизотропия не соответствует анизотропии устойчивого кристалла и определяется механизмом «смягчения» упругих модулей.

3. Обсуждение результатов

Предложенное микроскопическое описание особенностей КЛТР при низких температурах позволяет качественно объяснить экспериментально наблюдаемый мембранный эффект в СК с привлечением только одного характерного параметра — упругой анизотропии кристалла. Для целого ряда кристаллов такое описание носит и количественный характер.

При $\gamma=0.01$, что приблизительно соответствует анизотропии таких кристаллов как GaSe или GaS, а также, по-видимому, и $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, реально существующие значения изгибной жесткости не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на низкотемпературные термодинамические характеристики (рис. 1).

Отрицательные значения $\alpha_{ii}(T)$ может принимать только в узком температурном интервале, поскольку максимум на $\Delta(T)$ невелик, что имеет место для GaS, GaSe. Температуры максимумов на экспериментальных кривых и температуры максимума на $\Delta(T)$ находятся в хорошем согласии [2].

Для кристаллов с более сильной анизотропией межатомных взаимодействий ($\gamma=0.003$ и 0.004) изгибной жесткостью слоев пренебрегать, вообще говоря, уже нельзя (рис. 3), и мы приняли для этих значений $\beta=0.1$ ($\gamma=0.001$, $\beta=0.1$, что примерно соответствует ситуации, имеющей место в графите [2]). С ростом анизотропии межатомного взаимодействия мембранный эффект проявляется более отчетливо. Отметим, что для $\gamma=-0.001$ величина $\Delta(T)$ остается большой в широкой области температур. Весьма широкой является и область мембранного эффекта в графите и BN (примерно до 600 К [2]).

Из анализа следует также, что если в некотором направлении имеется вызванное какими-то причинами смягчение упругого модуля, т. е. аномальное увеличение среднеквадратичного смещения всех атомов ячейки вследствие связи с «мягкими» параметрами при фазовом переходе, то в перпендикулярном направлении возникнет область отрицательного КЛТР (амплитуда его изменения может отличаться на порядки). По-видимому, такая ситуация имеет место в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ при фазовом переходе I рода (рис. 5, б) в области температур 42 К. О низкотемпературной фазе и поведении КЛТР при $T \sim 42$ К отметим также следующее.

При фазовом переходе I рода в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ происходит изменение электронного спектра [14], что может привести к перенормировке упругих модулей за счет вклада констант электрон-фононного взаимодействия. Параметр Грюнайзена, оцененный для решеток с ян-теллеровскими ионами, положителен [17]. Поэтому появление при низких температурах отрицательного КЛТР мы не связываем с изменением электронной сжимаемости ниже $T_{\text{сг}}$.

Предлагаемая модель объясняет появление низкотемпературных особенностей КЛТР в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ только за счет ангармонических вкладов. По результатам работы [15], гармонический вклад в теплоемкость выше и ниже температуры фазового перехода не изменился. Данные об упругой анизотропии, относящиеся к высокотемпературной фазе, вообще говоря, могут не отражать ситуации ниже $T_{\text{сг}}$. Если следовать модели, при низких температурах отношение упругих модулей, принятых в качестве меры анизотропии, меньше или порядка 0.1 (в теоретической модели этот параметр соответствует $\gamma=0.01$). Из эксперимента следует, что направлению b при $T < T_{\text{сг}}$ по-прежнему соответствует максимальная скорость распространению продольной волны в слое bc .

Связь параметра порядка, управляющего осевой симметрией, с деформацией в случае фазового перехода I рода и для многомерных параметров сложна,

и феноменологический анализ для этого случая не дает никаких однозначных рецептов [18] (в отличие от ситуации при фазовых переходах II рода [10]). Однако если фазовому переходу I рода предшествует смягчение параметра, то следует сделать вывод, что инварианты вида $\eta^2 u_i$ либо $\eta^2 u_i^2$, для различных η входят в разложение термодинамического потенциала с разными знаками. Полученная информация о скачке объема при $T \sim T_{cr}$ требует учета упругой энергии межфазной границы и возможного ее вклада в аномалии диагональных компонент тензора деформации, а значит, и КЛТР.

Наконец дальнейшее выяснение особенностей динамики решетки $CsDy(MoO_4)_2$ вблизи $T \gtrsim T_{cr}$ позволит проверить выводы микроскопического анализа о поведении КЛТР в области фазового перехода I рода.

Авторы благодарны А. И. Звягину за плодотворные дискуссии.

Л и т е р а т у р а

- [1] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1952. Т. 2. № 4. С. 475—486.
- [2] Беленький Г. Л., Сулейманов Р., Абдуллаев Н. А., Штейншрайбер В. Я. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3560—3566.
- [3] Сыркин Е. С., Феодосьев С. Б. // Функциональный анализ и прикладная математика. Киев, 1983. С. 173—191.
- [4] Господарев И. А., Сыркин Е. С. // Поверхность. 1984. № 10. С. 61—64.
- [5] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М., 1987. 246 с.
- [6] Van Smaalen de Boer J. L., Haas C. Kommandeur J. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 6. P. 3496—3503.
- [7] Косевич А. М. Основы механики кристаллической решетки. М., 1972. С. 280.
- [8] Пересада В. И. // Автореф. докт. дис. Харьков, 1972.
- [9] Пересада В. И. // Физика конденсированного состояния. Харьков, 1968. С. 172—210.
- [10] Витебский И. М., Жерлицын С. В., Звягин А. И. и др. // ФНТ. 1986. Т. 12. № 10. С. 1108—1111.
- [11] Клевцова Р. Ф., Винокуров В. А., Клевцов П. В. // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 2. С. 284—288.
- [12] Попов В. П. // Автореф. канд. дис. Харьков, 1980.
- [13] Попов В. П., Гурскас А. А., Пелих Л. Н., Снурников А. И. // А. с. 1006934. БИ. 1983. № 11.
- [14] Звягин А. И., Ельчанинова С. Д., Стеценко Т. С. и др. // ФНТ. 1975. Т. 1. С. 79—82.
- [15] Андерс Э. Е., Звягин А. И., Шестаченко Л. С. // ФНТ. 1980. Т. 6. № 6. С. 1980—1981.
- [16] Trybula M., Stankowski J., Tribula Z., Zvyagin A. I. // Sixth European meeting of ferroelectricity. Poznan. Sept. 7—11. 1987. P. 299.
- [17] Иванов М. А., Фишман А. Я. // ФНТ. 1987. Т. 13. № 9. С. 954—957.
- [18] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М., 1984. 405 с.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького
Физико-технический институт
низких температур АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
10 августа 1988 г.