

Роль акустических фононов в отрицательном тепловом расширении слоистых структур и нанотрубок на их основе

В.В. Еременко¹, А.Ф. Сиренко², В.А. Сиренко¹, А.В. Долбин¹, И.А. Господарев¹,
Е.С. Сыркин¹, С.Б. Феодосьев¹, И.С. Бондарь¹, К.А. Минакова³

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: feodosiev@ilt.kharkov.ua

²Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

³Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Багалия, 21, г. Харьков, 61002, Украина

Статья поступила в редакцию 8 февраля 2016 г., опубликована онлайн 23 марта 2016 г.

На основе проведенных на микроскопическом уровне расчетов объяснена природа отрицательного линейного теплового расширения вдоль некоторых направлений, наблюдаемого экспериментально в ряде кристаллических соединений со сложной решеткой и анизотропным взаимодействием между атомами. Проанализированы аномалии температурной зависимости коэффициентов линейного теплового расширения вдоль различных направлений: в слоистых кристаллах, сформированных как монокристаллическими слоями (графит и графеновые нанопленки), так и многослойными «сэндвичами» (дихалькогениды переходных металлов); в многослойных кристаллических структурах типа высокотемпературных сверхпроводников, в которых анизотропия межатомного взаимодействия не сохраняется в дальнем порядке; в графеновых нанотрубках. Результаты теоретических расчетов сопоставлены с данными рентгеновских, нейтронографических и дилатометрических измерений.

На підставі розрахунків, які проведено на мікроскопічному рівні, пояснено природу від'ємного лінійного теплового розширення уздовж деяких напрямів, який спостерігається експериментально у ряді кристалічних сполук із складною граткою та анізотропною взаємодією між атомами. Проаналізовано аномалії температурної залежності коефіцієнтів лінійного теплового розширення уздовж різних напрямків: в шаруватих кристалах, які сформовані як монокристалічними шарами (графіт та графенові наноплівки), так і багат шаровими «сэндвічами» (дихалькогеніди перехідних металів); у багат шарових кристалічних структурах типу високотемпературних надпровідників, в яких анізотропія міжатомної взаємодії не зберігається в далекому порядку; у графенових нанотрубках. Результати теоретичних розрахунків зіставлено з даними рентгенівських, нейтронографічних та дилатометричних вимірів.

PACS: 63.20.-e Фононы в кристаллических решетках.

Ключевые слова: межатомные взаимодействия в кристаллах, фононный спектр, квазигармоническая динамика кристаллической решетки, тепловое расширение.

1. Введение

Определение межатомных взаимодействий — ключевая проблема динамики кристаллической решетки и многих других разделов физики твердого тела [1]. За последние годы в этой области был достигнут большой прогресс благодаря развитию и широкому применению

методов расчета из первых принципов (см., например, [2–4]), а также квантово-химическим расчетам. Вместе с тем теоретические и экспериментальные исследования фононных спектров и колебательных характеристик по-прежнему остаются актуальными для решения данной задачи. Информация, получаемая на основе этих исследований, особенно важна для структур, в которых

сочетаются различные типы межатомных взаимодействий. Такие соединения, как правило, имеют сложные решетки с многоатомными элементарными ячейками и отличаются заметной анизотропией взаимодействий между атомами. Причем анизотропия межатомных взаимодействий может как сохраняться в дальнем порядке и приводить к сильной анизотропии упругих характеристик, так и носить локальный характер, когда направления сильной и слабой связи меняются от атома к атому. Одним из наиболее информативных методов изучения фононного спектра соединений с обоими вышеназванными типами анизотропии является определение и анализ температурных зависимостей их колебательных термодинамических характеристик, особенно тензорных, таких, как коэффициенты линейного теплового расширения (КЛТР) вдоль различных кристаллографических направлений.

2. Отрицательное тепловое расширение в кристаллах со сложной решеткой и сильной анизотропией межатомного взаимодействия

Анизотропия межатомного взаимодействия приводит к ряду интересных особенностей в поведении теплового линейного расширения, среди которых выделяются немонотонность температурных зависимостей КЛТР $\alpha_i(T) \equiv a_i^{-1}(T) \partial a_i(T) / \partial T$ (a_i — постоянная кристаллической решетки в кристаллографическом направлении i) и возможность данной величины в определенных направлениях принимать отрицательные значения. Отрицательное тепловое расширение графита в направлении вдоль образующих его графеновых слоев обнаружено экспериментально очень давно (см., например, [5]). В 1952 г. И.М. Лифшиц [6] для сильно анизотропных слоистых структур, в которых атомные колебания, поляризованные вдоль направления слабой связи, имеют ярко выраженный квазиизгибный характер, предсказал возможность отрицательного значения КЛТР в направлениях вдоль сильных связей в слоях или цепочках. В длинноволновой области закон дисперсии квазиизгибной фононной моды имеет вид

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

где ρ — плотность вещества; $\mathbf{k} = (\mathbf{k}, k_z)$ — волновой вектор; $C_{44} \equiv c_{xzxz}$ — упругий модуль, определяющий скорость поперечного звука, распространяющегося вдоль слоев и поляризованного в перпендикулярном к ним направлении; параметр γ характеризует изгибную жесткость слоев. Этим фактически был предсказан близкий к (1) закон дисперсии у поперечной акустической фононной моды графита, поляризованной вдоль оси c . Спустя 20 лет такая дисперсионная кривая была обнаружена в эксперименте по рассеянию неупругих нейтронов [7].

Вместе с тем отрицательные значения КЛТР в направлении вдоль слоев были обнаружены и в ряде слоистых кристаллов (см., например, [8]), фононные спектры которых либо вовсе не содержат такие моды, либо квазиизгибное искривление соответствующей дисперсионной кривой выражено крайне слабо [9]. Объяснить отрицательные значения КЛТР как при наличии в фононном спектре квазиизгибных мод с квадратичным законом дисперсии, так и в случае их отсутствия можно на основе микроскопического рассмотрения. 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 также, 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

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

где u_{ik} — тензор деформации; коэффициент $D_i = \sum_{\mathbf{r}, k} \Phi_{ik}(\mathbf{r}) |x_k|$; x_i — 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;

$$\Phi_{ikl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'', \mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = \frac{\partial^3 U}{\partial u_i(\mathbf{r}) \partial u_k(\mathbf{r}') \partial u_l(\mathbf{r}'')}$$

— силовые постоянные третьего порядка.

При построении элементарной нелинейной теории колебаний кристаллической решетки (см., например, [10]) 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 (2) можно пренебречь слагаемыми, содержащими корреляторы смещений атомов из различных слоев или корреляторы вида $\langle u_x(\mathbf{r}) u_z(0) \rangle_T$. Для атомных смещений вдоль направления сильной

связи корреляторы растут с температурой не быстрее, чем соответствующие среднеквадратичные смещения (СКС), причем обе эти температурные зависимости подобны. Поэтому поведение температурной зависимости КЛТР вдоль направления сильной связи слоистого кристалла можно описать достаточно простым выражением [11]:

$$\alpha_{\parallel}(T) = A \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{\parallel}^2 \rangle_T [\delta - \Delta(T)]; \quad (3)$$

$$\Delta(T) \equiv \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{\perp}^2 \rangle_T / \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{\parallel}^2 \rangle_T.$$

Поскольку производные по температуре от СКС положительны, то из (3) следует, что колебания атомов вдоль направления сильной связи обуславливают расширение кристалла в данном направлении, а гораздо более высокоамплитудные колебания вдоль направления слабой связи, наоборот, сжимают кристалл (см. рис. 1(а)). Очевидно, что величина $\Delta(T)$ имеет максимум при температуре, соответствующей выходу температурной зависимости СКС вдоль направления слабой связи на классический предел (см. рис. 1(б)). Поэтому вблизи данной температуры величина КЛТР вдоль направления сильной связи может принимать отрицательные значения. Таким образом, сжатие структуры вдоль направления сильной связи обусловлено ее расширением вдоль направления слабой связи. Для слоистых кристаллов такое явление получило название «мембранный эффект» [6].

Отметим, что с ростом изгибной жесткости слоев или цепочек уменьшается как СКС нормальных к слоям (цепочкам) колебаний, так и производная от данных СКС по температуре.

На рис. 1(б) кривые 1, 3 и 5 соответствуют слоистому кристаллу с малой изгибной жесткостью слоев, а кривые 2, 4 и 6 — с большой изгибной жесткостью. Видно, что с ростом изгибной жесткости слоев максимум на зависимости $\Delta(T)$ снижается по величине и становится более пологим. На рисунке величина $\Theta_P \equiv \hbar \omega_{\max} / k$, где ω_{\max} — верхняя граница квазинепрерывного фононного спектра, а \hbar и k — постоянные Планка и Больцмана соответственно.

Входящие в (2) параметры A и δ очевидным образом выражаются через ангармонические постоянные $\Phi_{ikl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, а величины $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_T$ и $\langle u_{\perp}^2 \rangle_T$ имеют вид: для слоистого кристалла

$$\langle u_{\parallel}^2 \rangle_T = \langle u_a^2 \rangle_T + \langle u_b^2 \rangle_T; \quad \langle u_{\perp}^2 \rangle_T = \langle u_c^2 \rangle_T$$

(ось c направлена нормально к слоям);
для квазицепочечной структуры

$$\langle u_{\parallel}^2 \rangle_T = \langle u_a^2 \rangle_T; \quad \langle u_{\perp}^2 \rangle_T = \langle u_b^2 \rangle_T + \langle u_c^2 \rangle_T$$

(ось a направлена вдоль цепочек).

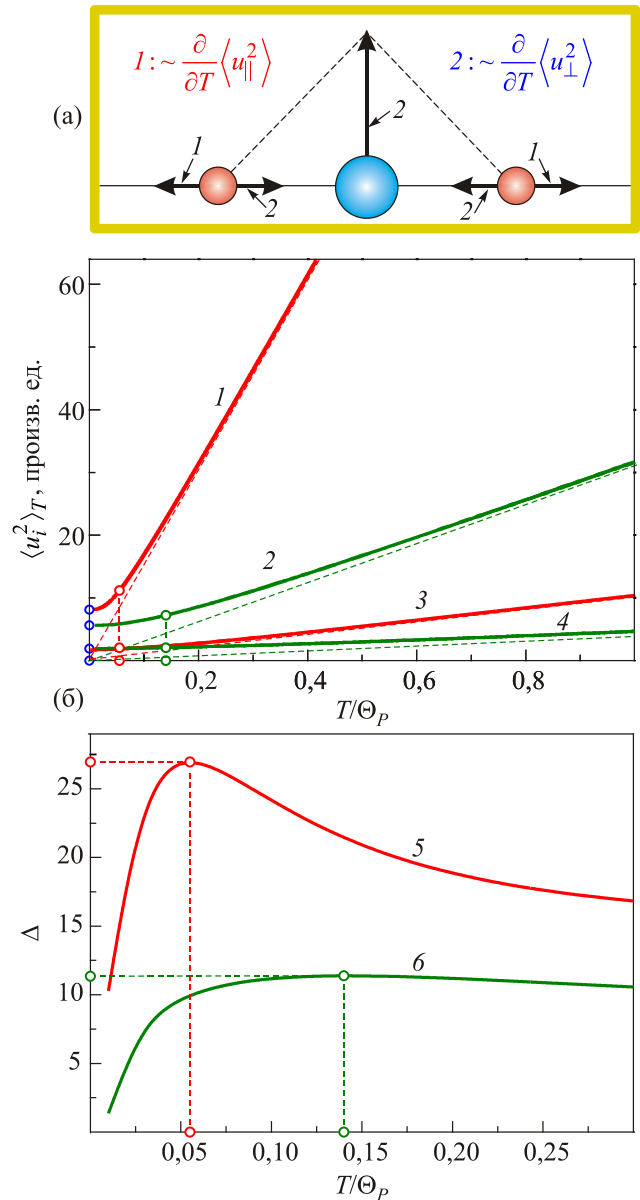


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Иллюстрация механизма возникновения силы, сжимающей слой в сильно анизотропных слоистых кристаллах за счет высокоамплитудных атомных колебаний в перпендикулярном к слоям направлении (а); возникновение максимума на зависимости $\Delta(T)$ из-за анизотропии среднеквадратичных смещений атомов (б). На рис. 1(б) кривые 1 и 2 — температурные зависимости СКС в нормальном к слоям направлении, кривые 3 и 4 — вдоль слоев, кривые 5 и 6 — зависимости $\Delta(T)$.

В [11] было показано, что для большинства слоистых и цепочечных структур мембранный механизм отрицательного теплового расширения, который описывается выражением (2), является определяющим. Вместе с тем выражение (1) включает в себя также возможность сжатия кристалла с температурой из-за смещений или поворотов слоев как целого (т.н. пуассоново сжатие и либрации соответственно). Эти механизмы не играют существенной роли для большинства

слоистых или цепочечных структур, однако для некоторых полимеров [12], льда [13] и т. п. их вклад может оказаться определяющим.

В последующих разделах работы представлены результаты экспериментального и теоретического исследования особенностей проявления мембранного механизма в формировании отрицательных значений КЛТР для слоистых кристаллов, состоящих как из слабосвязанных монослоев (на примере графита и тонких углеродных нанопленок), так и из трехслойных «сэндвичей» (на примере диселенида ниобия). Также изучена немонотонность КЛТР вдоль различных кристаллографических направлений в многослойном кристалле высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) Eu-Ba-Cu-O . ВТСП типа 1–2–3 присуща сильная локальная анизотропия межатомных взаимодействий, не сохраняющаяся в дальнем порядке и не приводящая к сильной анизотропии упругих модулей. Проанализировано тепловое расширение углеродных нанотрубок, где имеют место высокоамплитудные смещения, соответствующие изгибным и крутильным колебательным модам.

3. Мембранный эффект в графите и углеродных нанопленках

Слоистый кристалл графита состоит из связанных слабыми ван-дер-ваальсовыми силами графеновых монослоев. Межатомное взаимодействие в графеновых слоях очень сильное. Им обусловлено колоссальное значение дебаевской температуры графита ($\Theta_D \approx 2500 \text{ K}$). Для графита характерна чрезвычайно сильная анизотропия упругих свойств ($C_{11}/C_{44} \geq 300$ — см., например, [7]). Устойчивость кристалла (его температура плавления $\sim 4000 \text{ K}$) обеспечивается высокой изгибной жесткостью слоев [14], что придает поперечной акустической ветви фононного спектра, поляризованной вдоль оси шестого порядка, характерный квазиизгибный вид (1). Данная дисперсионная кривая была обнаружена методом рассеяния неупругих нейтронов [7] (см. левую вставку на рис. 2(a)).

Среднеквадратичные смещения атомов подрешетки s вдоль кристаллографического направления i связаны с фононным спектром кристалла следующим выражением [10]:

$$\left\langle \left[u_i^{(s)} \right]^2 \right\rangle_T = \frac{\hbar}{2m_s} \int_D \frac{\rho_i^{(s)}(\omega)}{\omega} \text{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) d\omega, \quad (4)$$

где $\rho_i^{(s)}(\omega)$ — спектральная плотность, порожденная соответствующим смещением данного атома, интегрирование производится по всей области фононного спектра D . В случае идеального кристалла:

$$\rho_i^{(s)}(\omega) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha=1}^{3q} \int_{\omega_{\alpha}(\mathbf{k})=\omega} \frac{|e_{i\alpha}^{(s)}(\mathbf{k})|^2}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{\alpha}(\mathbf{k})|} dS_{\alpha} \quad (5)$$

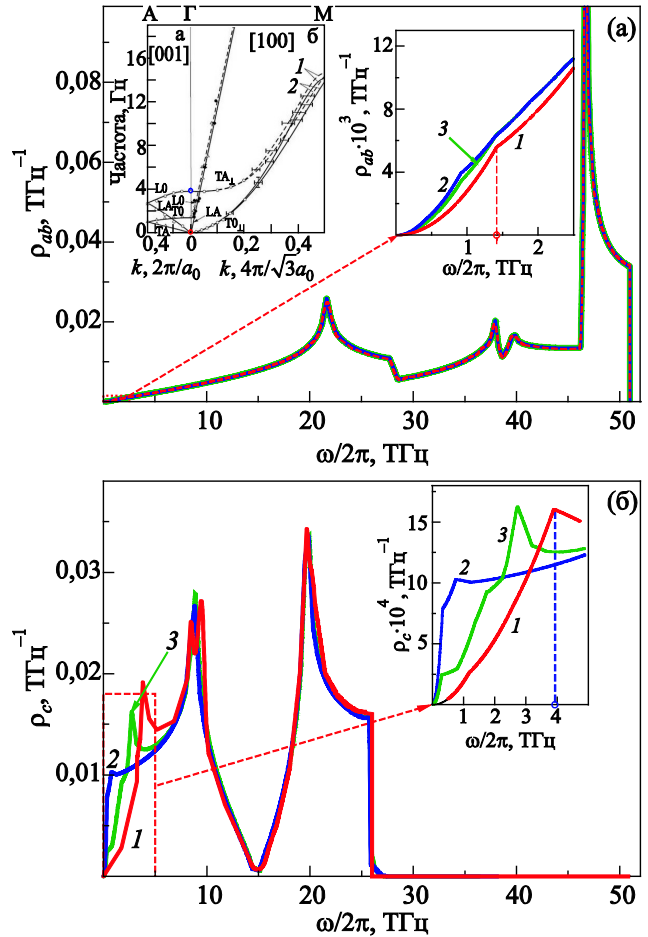


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Вклады в фононные плотности графита (кривые 1), би- и триграфена (кривые 2 и 3 соответственно) от атомных смещений вдоль слоев (а) и в нормальном к слоям направлении (б).

На рис. 2 приведены вклады в фононную плотность атомных смещений вдоль разных кристаллографических направлений $\rho_i(\omega) = q^{-1} \sum_{s=1}^q \rho_i^{(s)}(\omega)$ для графита (кривые 1) и графеновых нанопленок: биграфена (кривые 2) и триграфена (кривые 3).

Поведение величин $\rho_i(\omega)$ в области низких частот, которое определяет низкотемпературные термодинамические характеристики, представлено на врезках к обоим фрагментам. Видно, что при частотах, соответствующих открытию вдоль оси шестого порядка изочастотных поверхностей поперечных акустических фононных ветвей, происходит переход поведения функции $\rho_{ab}(\omega)$ графита от трехмерного ($\sim \omega^2$) к двумерному ($\sim \omega$). Аналогичное изменение поведения функций $\rho_c(\omega)$ происходит при частоте, соответствующей открытию вдоль оси шестого порядка изочастотных поверхностей продольных акустических мод. Для би- и триграфена, когда квазиволновой вектор двумерен, аналогичные переходы происходят при наибольшей из дискретных частот, соответствующих колебаниям слоев друг относительно друга. Отметим, что в двумер-

ной решетке из-за квадратичной дисперсии изгибных колебаний при $\omega \rightarrow 0$ спектральная плотность $\rho_c(\omega) \rightarrow \text{const}$.

Расчет спектральных плотностей был произведен методом якобиевых матриц [15–17] с использованием силовых постоянных, определенных в [18,19].

На рис. 3 для разных кристаллографических направлений представлены температурные зависимости усредненных по всем подрешеткам величин СКС:

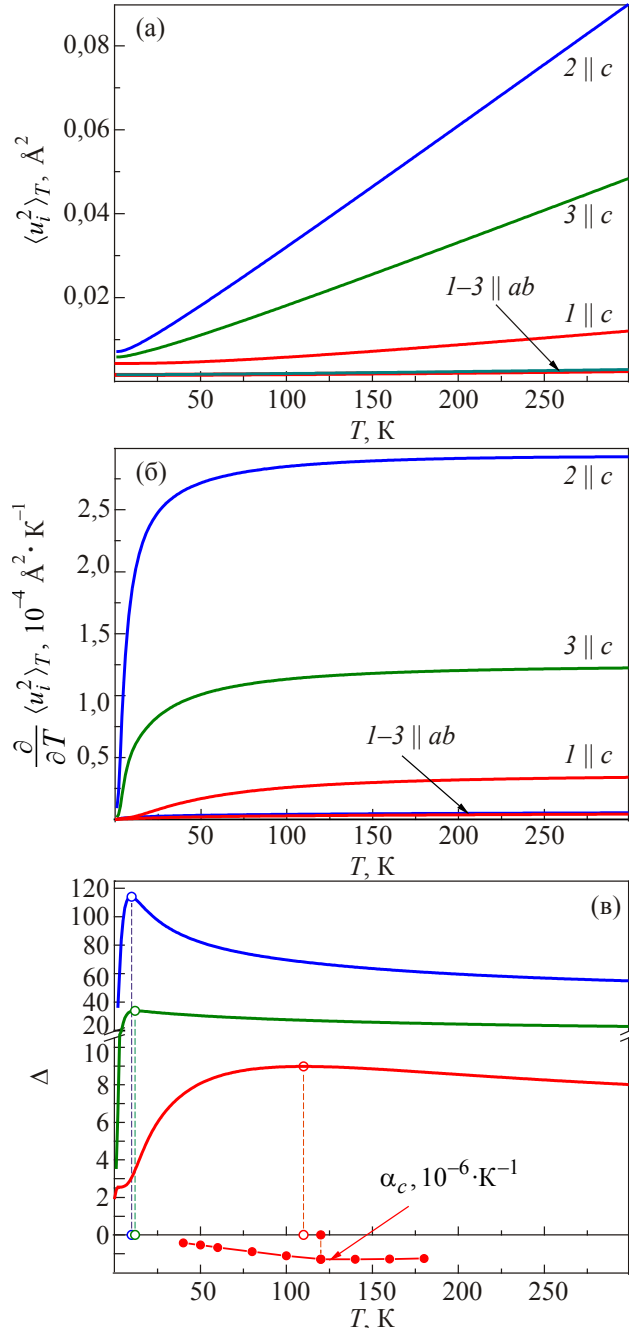


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости СКС (а); производных СКС по температуре (б); отношений производных СКС $\Delta(T) = \frac{\partial \langle u_c^2 \rangle_T}{\partial T} / \frac{\partial \langle u_{ab}^2 \rangle_T}{\partial T}$ и экспериментальных значений КЛТР α_{ab} графита (в). На рис. 3(а–в) расчетные кривые 1 соответствуют графиту, кривые 2 — биграфену, кривые 3 — триграфену.

$$\langle u_i^2 \rangle_T = q^{-1} \sum_{s=1}^q \left\langle \left[u_i^{(s)} \right]^2 \right\rangle_T$$

(рис. 3(а)), а также производных от данных СКС по температуре (рис. 3(б)) и отношений этих производных

$$\Delta(T) = \frac{\partial \langle u_c^2 \rangle_T}{\partial T} / \frac{\partial \langle u_{ab}^2 \rangle_T}{\partial T}$$

(рис. 3(в)). Данные зависимости рассчитаны с помощью спектральных плотностей, приведенных на рис. 2. Как и на рис. 2, на рис. 3(а–в) кривые 1 соответствуют графиту, а кривые 2 и 3 — би- и триграфену соответственно. Для би- и триграфена СКС атомных колебаний в плоскости слоев мало отличаются от соответствующей зависимости массивного графита. СКС в направлении вдоль оси шестого порядка, т.е. вдоль направления слабой связи, значительно выше и существенно возрастает с уменьшением толщины пленки. Аналогично быстро растут и производные по температуре $\frac{\partial \langle u_c^2 \rangle_T}{\partial T}$, благодаря чему вблизи температур выхода на

классический предел величин $\langle u_c^2 \rangle_T$ на функциях $\Delta(T)$

формируются максимумы. Из-за большой изгибной жесткости слоев эти максимумы достаточно пологие — вид кривых $\Delta(T)$ на рис. 3(в) аналогичен кривой б на рис. 1(б). На рис. 3(в) приведены также экспериментальные данные по измерению температурной зависимости КЛТР α_{ab} графита [8,20].

Высокая изгибная жесткость графеновых слоев обуславливает большую ширину температурного интервала, на котором КЛТР в плоскости слоев отрицателен, и пологий ход кривой $\alpha_{ab}(T)$ на этом интервале. Учитывая крайне пологий ход этих кривых вблизи точек экстремумов, совпадение температур максимума на кривой 1 фрагмента в и минимума на кривой $\alpha_{ab}(T)$ является вполне удовлетворительным, и тепловое расширение графита хорошо объясняется в рамках предложенной в предыдущем разделе микроскопической модели.

Анизотропия СКС в би- и триграфене еще выше, чем в графите. По виду кривых 2 и 3 на рис. 3(в) можно сделать вывод, что КЛТР $\alpha_{ab}(T)$ данных структур будет отрицательным во всей области их существования (т.е. до температур $\sim 400\text{--}500$ К [21]), но температура минимума на данной зависимости будет существенно ниже, чем у графита.

4. Аномалии теплового расширения диселенида ниобия

Сильно анизотропный слоистый кристалл диселенида ниобия состоит из трехслойных структурных элементов («сэндвичей»), 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 «сэндвичами». 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 $\Delta_i(T)$ 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 покоящемся атоме ниобия $\text{Se}^\uparrow \text{Se}^\downarrow$ и 3) смещения, при котором атомы селена движутся синфазно друг другу, но в противофазе к атому ниобия $\text{Se}^\uparrow \text{Nb}^\downarrow \text{Se}^\uparrow$.

Соответствующие среднеквадратичные смещения определяются формулой (4) с использованием спектральных плотностей, порожденных этими смещениями. Величины эффективных масс для каждого из данных смещений:

для 1-го смещения: $m_1 = m_{\text{Nb}} + 2m_{\text{Se}}$;

для 2-го смещения: $m_2 \approx m_{\text{Se}}$.

Для 3-го смещения зависимость $\langle u_3^2 \rangle_T$ следует рассчитывать как

$$\langle u_3^2 \rangle_T \approx 4 \left\langle \left[u_c^{(\text{Nb})} \right]^2 \right\rangle_T + 4 \left\langle \left[u_c^{(\text{Se})} \right]^2 \right\rangle_T - 8 \left\langle u_c^{(\text{Nb})} u_c^{(\text{Se})} \right\rangle_T, \quad (6)$$

где коррелятор:

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

а $\rho_+(\omega)$ и $\rho_-(\omega)$ — спектральные плотности, порожденные противофазными и синфазными смещениями ближайших друг к другу атомов ниобия и селена вдоль оси *c*. При выводе (6) и определении эффективной массы m_2 мы пренебрегли малыми корреляторами смещений атомов селена, лежащих в разных плоскостях одного «сэндвича».

Расчет величин

$$\Delta_i(T) = \frac{\partial \langle u_i^2 \rangle}{\partial T} \bigg/ \frac{\partial \langle u_{ab}^2 \rangle}{\partial T} \quad (i=1,2,3)$$

был произведен методом якобиевых матриц в рамках модели, предложенной в [18,19], где были определены силовые постоянные, описывающие ван-дер-ваальсову, ковалентную и металлическую связи, сосуществующие в диселениде ниобия.

Величины $\Delta_i(T)$ для каждого из этих смещений представлены на рис. 4. На каждой кривой $\Delta_i(T)$ имеется отчетливо выраженный максимум, причем эти

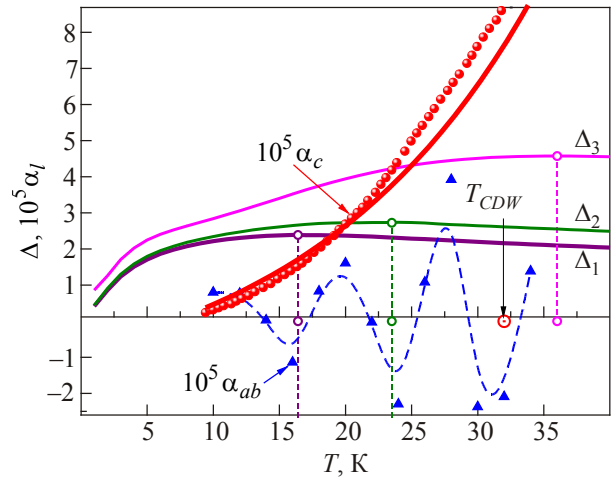


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Зависимости $\Delta_i(T)$ ($i=1, 2, 3$) и КЛТР вдоль разных кристаллографических направлений диселенида ниобия.

максимумы заметно различаются и по величине, и по температуре. Достаточно высокое значение изгибной жесткости диселенида ниобия (см., например, [9,21,22]) обуславливают пологий ход кривых $\Delta_i(T)$ вблизи этих максимумов. Отметим, что изгибная жесткость трехслойных сэндвичей, образующих кристалл диселенида ниобия, формируется не столько нецентральной взаимодействием атомов из одного слоя, как в случае графеновых слоев [14], а является следствием их конечной толщины и присущему такому сэндвичу отличию от нуля всех шести упругих модулей. Данная изгибная жесткость хорошо описывается выражением, полученным в рамках теории упругости [23].

Экспериментально было исследовано упругое рентгеновское (ФТИНТ НАН Украины) и нейтронное (лаборатория Л. Бриллюэна, Франция) рассеяние с длиной волны $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ и $2,4225 \text{ \AA}$ соответственно. Порошковые дифрактограммы прописывались в интервале углов $2\theta = 0-90^\circ$ с шагом сканирования $0,02^\circ$ при температурах 1,5–300 К в нейтронном эксперименте и 10–300 К в рентгеновском. В диапазоне температур 10–40 К измерения проводились с шагом $\Delta T = 2 \text{ К}$. Результаты, полученные обоими методами для комнатной температуры, подтверждают $2H$ -модификацию образцов и индицируются в пространственной группе с двумя формульными единицами NbSe_2 на элементарную ячейку. Это соответствует гексагональной упаковке слоев Se-Nb-Se , связанных слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Результаты исследования иллюстрируются данными нейтронных измерений, так как они отражают непосредственно смещение ионных остовов. Отметим, что в противоположность измерениям упругого рентгеновского рассеяния на монокристаллах $2H\text{-NbSe}_2$ [24], полученные порошковые нейтронограммы не обнаруживают в явном виде особенностей, связанных с переходом в состояние с вол-

ной зарядовой плотности. 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 $\delta\theta_{\max} \approx 0,001$ град ($2 \cdot 10^{-5}$ рад), что соответствует максимальной погрешности определения параметра решетки $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ Å.

На рис. 4 также представлен результат рентгеновского определения КЛТР $\alpha_{ab}(T)$ в температурном интервале $T \in [12-32 \text{ К}]$ (символы ▲ и сглаженная кривая — штриховая линия), а также КЛТР $\alpha_c(T)$ (символы ● — рентгеновский, а сплошная линия — нейтронографический методы).

Температурная зависимость $\alpha_c(T)$ — монотонна, зависимость $\alpha_{ab}(T)$ демонстрирует существенную немонотонность поведения и принимает в температурном диапазоне измерений отрицательные значения на трех температурных интервалах. Температура одного из минимумов этой зависимости лежит вблизи температуры перехода в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП — CDW — отмечена на рисунке). Температуры двух других минимумов хорошо согласуются с температурами максимумов на зависимостях $\Delta_1(T)$ и $\Delta_2(T)$. Температура максимума на кривой $\Delta_3(T)$, которая соответствует более высокочастотным колебаниям, порожденным смещением 3, лежит за пределами проведенного эксперимента.

Таким образом, можно утверждать, что особенности поведения фононного спектра NbSe₂ 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.

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», в рамках которой удалось успешно объяснить отрицательные значения КЛТР в направлении плоскости слоев сильно анизотропного слоистого кристалла TlGaSe₂ [25]. Наличие на температурной зависимости КЛТР $\alpha_{ab}(T)$ слоистого соединения 2H-NbSe₂ отдельных минимумов, обусловленных вкладами различных фононных мод, поляризованных вдоль оси *c*, свидетельствует о проявлении в их формировании дискретности кристаллической решетки и не может быть объяснено в длинноволновом приближении.

Отметим согласие минимумов на температурной зависимости КЛТР $\alpha_{ab}(T)$ при температурах 16 и 22 К, при которых диселенид ниобия находится в состоянии с волной зарядовой плотности, и максимумов на функциях $\Delta_i(T)$, рассчитанных в рамках модели, предложенной в [19,21]. В этих работах силовые постоянные 2H-NbSe₂ определены на основе экспериментальных данных, полученных при более высоких температурах. Поэтому такое согласие результатов свидетельствует о том, что при переходе в состояние с волной зарядовой плотности изменение силовых постоянных межатомного взаимодействия в 2H-NbSe₂ незначительно.

5. Особенности теплового расширения кристаллов с сильной локальной анизотропией межатомного взаимодействия

В предыдущих разделах рассматривались кристаллические структуры, сильная анизотропия межатомного взаимодействия в которых сохраняется в дальнем порядке и проявляется, в частности, в анизотропии упругих модулей. В кристаллах типа ВТСП 1–2–3 анизотропия упругих модулей невелика — скорости звука вдоль слоев выше, чем в перпендикулярном к слоям направлении примерно в полтора раза [26]. Вместе с тем, у таких *многослойных соединений* период решетки вдоль оси *c* не только выше, чем вдоль осей *a* и *b*, но и существенно превышает характерный радиус межатомного взаимодействия. Это приводит к ослаблению влияния регулярности кристаллической структуры на характер квазичастичных возбуждений. В спектральных характеристиках таких кристаллов проявляются черты, свойственные неупорядоченным системам. В частности, для фононных спектров многослойных структур характерно наличие квазилокализованных (малодисперсионных) мод [27–29], благодаря чему распространение возбуждений вдоль оси *c* в таких системах будет затруднено, по сравнению с их распространением вдоль слоев.

В многослойных решетках, даже таких, чьи упругие модули не отличаются заметной анизотропией (как, например, ВТСП типа 1–2–3), взаимодействие между отдельными атомами или атомными группами может быть сильно анизотропным. Присущая веществам данного класса «заторможенность» распространения вза-

имодельствий между слоями может приводить к заметному проявлению такой *локальной анизотропии* в фоновом спектре [30] и поведении ряда колебательных характеристик, в частности среднеквадратичных смещений атомов *отдельных слоев* вдоль различных кристаллографических направлений.

Некоторые многослойные ВТСП, например $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, демонстрируют анизотропию упругих модулей, присущую слоистым кристаллам, и отрицательное тепловое расширение в направлении слоев [31], которое может быть описано формулой (2). В то же время, для многослойных структур типа ВТСП 1–2–3 межслоевое взаимодействие между всеми слоями одного порядка, а внутрислоевое взаимодействие существенно меняется от слоя к слою. Для слоев со слабым внутрислоевым взаимодействием (слой редкоземельного элемента и слой цепочек Cu–O) характерна локальная анизотропия «цепочечного типа», т.е. в этих слоях СКС атомов в направлении плоскости слоев заметно выше и выходят на классический предел при более низких температурах, чем СКС тех же атомов в перпендикулярном к слоям направлении. Поэтому возможно существование температурных интервалов, на которых межслоевые промежутки $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{R} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{BaO} \leftrightarrow \text{CuO} \leftrightarrow \text{BaO}$ с ростом температуры сжимаются, что будет приводить к отрицательным значениям КЛТР вдоль оси *c*. Температурная зависимость изменения размера каждого из данных промежутков может быть описана некоторым локальным коэффициентом

теплого расширения $\alpha_c^{(l)}(T)$, для которого справедливо соотношение типа формулы (3), а именно:

$$\alpha_c^{(l)}(T) = A \frac{\partial}{\partial T} \left\langle \left[u_c^{(l)} \right]^2 \right\rangle_T \left\{ \delta^{(l)} - \Delta^{(l)}(T) \right\}, \quad (3a)$$

где индекс *l* нумерует атомные слои, а функции $\Delta_i^{(l)}(T)$ определяются аналогично (3) добавлением индексов *l* и *i* для соответствующих среднеквадратичных смещений. При этом под $\left\langle \left[u_i^{(l)} \right]^2 \right\rangle_T$ (*i* = *a*, *b*, *c*) мы подразумеваем либо само среднеквадратичное смещение $\left\langle \left[u_i^{(R)} \right]^2 \right\rangle_T$ — для слоев редкоземельных элементов, либо полусумму $\frac{1}{2} \left\{ \left\langle \left[u_i^{(\text{Cu})} \right]^2 \right\rangle_T + \left\langle \left[u_i^{(\text{O1})} \right]^2 \right\rangle_T \right\}$ — для слоев, состоящих из цепочек CuO.

В слоях BaO среднеквадратичные смещения атомов бария вдоль оси *c* существенно выше, чем в базисной плоскости. Для атомов кислорода O1 выполняется несколько иное соотношение:

$$\left\langle \left[u_a^{(\text{O1})} \right]^2 \right\rangle_T \gg \left\langle \left[u_c^{(\text{O1})} \right]^2 \right\rangle_T > \left\langle \left[u_b^{(\text{O1})} \right]^2 \right\rangle_T$$

(ось *b* выбрана вдоль цепочек Cu–O). Но, поскольку барий тяжелее кислорода более чем в восемь раз, максимум при $T \approx 60$ К присутствует на величине

$$\Delta_{ab}^{\text{BaO}}(T) = \frac{2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left\langle \left[u_c^{(\text{Ba})} \right]^2 \right\rangle_T + \frac{\partial}{\partial T} \left\langle \left[u_c^{(\text{O1})} \right]^2 \right\rangle_T \right)}{\frac{\partial}{\partial T} \left\langle \left[u_a^{(\text{Ba})} \right]^2 \right\rangle_T + \frac{\partial}{\partial T} \left\langle \left[u_a^{(\text{O1})} \right]^2 \right\rangle_T + \frac{\partial}{\partial T} \left\langle \left[u_b^{(\text{Ba})} \right]^2 \right\rangle_T + \frac{\partial}{\partial T} \left\langle \left[u_b^{(\text{O1})} \right]^2 \right\rangle_T}.$$

Вычисление температурных зависимостей $\Delta_i^{(l)}(T)$ производилось методом якобиевых матриц. Необходимые сведения о силовых постоянных получены на основе данных работ [32–34]. Результаты расчета температурных зависимостей $\Delta_i^{(l)}(T)$ представлены на рис. 5.

На этом же рисунке приведены экспериментальные значения КЛТР вдоль разных кристаллографических направлений, измеренные на порошковых образцах $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных способом, описанным в [35], в интервале температур 20–300 К. Измерения производили методом регистрации рентгеновской дифракции $\text{CuK}\alpha$ -излучения [36] с помощью дифрактометра ДРОН-2, оснащенного проточным рентгеновским криостатом оригинальной конструкции. Во всем интервале исследованных температур структура описывается пространственной группой *Pnma* орторомбической синго-

нии. Ошибка в определении параметров решетки составляла $5 \cdot 10^{-4}$ Å, стабильность поддержания температуры — не ниже 0,1 К.

Хорошая корреляция минимумов и максимумов на температурных зависимостях КЛТР вдоль взаимно перпендикулярных направлений и совпадение данных экстремумов с максимумами на величинах $\Delta_i^{(l)}(T)$ указывают на решеточный механизм формирования отрицательных значений КЛТР. Температуры максимумов и минимумов на кривых $\alpha_i(T)$ в направлениях вдоль базисной плоскости и перпендикулярно к ней хорошо коррелируют между собой, что также свидетельствует в пользу того, что обусловивший их механизм является чисто решеточным.

Более чем удовлетворительное совпадение полученных экспериментально минимумов на температурных

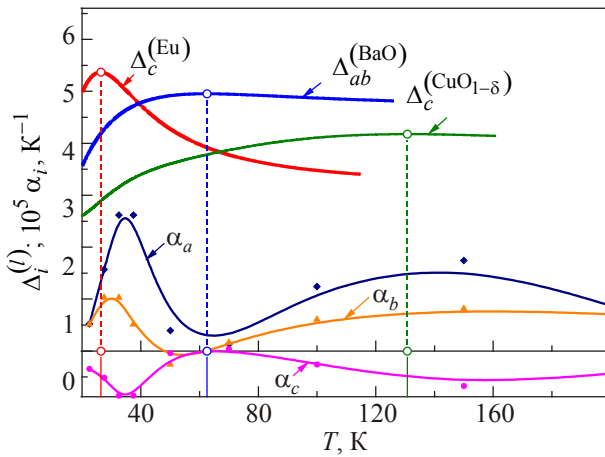


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Зависимости $\Delta_i^{(l)}(T)$ и КЛТР вдоль разных кристаллографических направлений $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

зависимостях КЛТР вдоль различных направлений с рассчитанными максимумами на зависимостях $\Delta_i^{(l)}(T)$ указывает на то, что:

- минимум на $\alpha_c(T)$ (и, соответственно, максимумы на $\alpha_a(T)$ и $\alpha_b(T)$) при $25 \text{ K} \leq T \leq 40 \text{ K}$ обусловлены высокими амплитудами колебаний атомов Eu вдоль кристаллографических направлений a и b , что приводит к сжатию вдоль оси c межслоевых промежутков $\text{CuO}_2 \leftrightarrow \text{Eu} \leftrightarrow \text{CuO}_2$;

- при $50 \text{ K} \leq T \leq 70 \text{ K}$ происходит сжатие слоев BaO, причиной которого является сильная локальная анизотропия взаимодействия атомов Ba (амплитуда колебаний вдоль оси c существенно выше, чем в базисной плоскости);

- при $120 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$ сжимаются вдоль оси c межслоевые промежутки $\text{BaO} \leftrightarrow \text{CuO} \leftrightarrow \text{BaO}$, что обусловлено высокими амплитудами колебаний меди и кислорода вдоль оси a .

6. Тепловое расширение углеродных нанотрубок

Нанотрубку, длина которой достаточна, чтобы пренебречь эффектами, связанными с конечностью ее размера и структурой концов, можно рассматривать как одномерную периодическую структуру с большим числом атомов в элементарной ячейке. Так, одностенные углеродные нанотрубки «zig-zag», которые мы будем рассматривать в данном разделе, содержат в элементарной ячейке $2n$ атомов, где n — число «зубцов» на срезе, перпендикулярном к ее оси.

Вместе с тем очевидно, что при учете взаимодействия каждого атома трубки с конечным числом соседей, замкнутость нанотрубки начнет проявляться в ее спектральных плотностях, начиная с некоторого, довольно высокого, момента. Для рассматриваемой нами модели, учитывающей в образовавшем нанотрубку графеном монослое взаимодействие первых–третьих бли-

жайших соседей, замкнутость проявится, начиная с момента номер $2n$.

На рис. 6 приведены спектральные плотности, порожденные смещениями атомов вдоль оси нанотрубки ($\rho_l(\omega)$ — рис. 6(а)); вдоль касательной к ее поверхности ($\rho_\tau(\omega)$ — рис. 6(б)) и вдоль нормали к этой поверхности ($\rho_n(\omega)$ — (рис. 6(в)). Расчеты выполнены

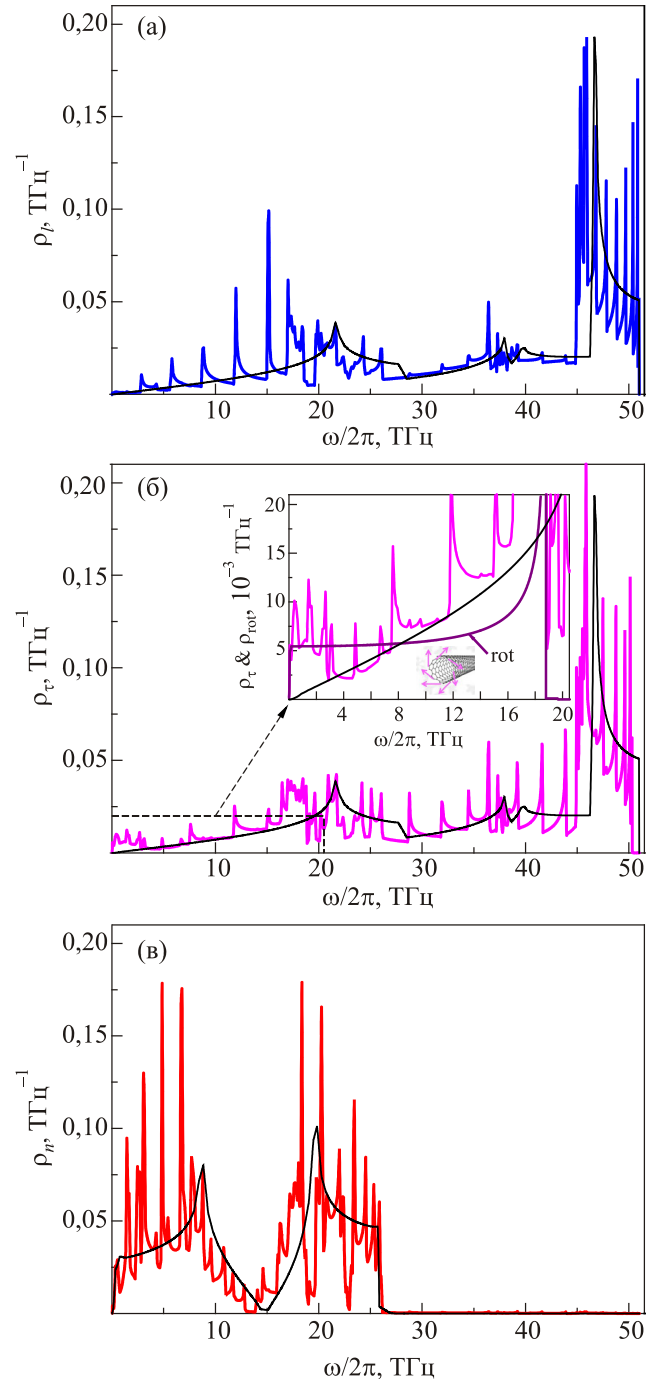


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Спектральные плотности одностенной углеродной нанотрубки «zig-zag» для разных направлений атомных смещений: вдоль оси трубки (а); вдоль касательной и нормали к ее поверхности (б) и (в). Тонкие сплошные линии — спектральные плотности графеновых нанопленок (рис. 2).

методом якобиевых матриц для одностенной нанотрубки «zig-zag» с числом зубцов $n = 14$, что соответствует нанотрубке диаметром $\sim 1,1$ нм, которые изучались в многочисленных экспериментах [37-41]. Ранг вычисленных якобиевых матриц $r = 700$, что соответствует нахождению спектральных плотностей с точностью до 1400-го момента. Поэтому рассчитанный нами фононный спектр одностенной нанотрубки (аналогично электронному [42]) в широком частотном интервале имеет квазидвумерный вид (подобный спектральным плотностям углеродных нанопленок (см. рис. 2)), промодулированный сингулярными всплесками, которые связаны с размерным квантованием.

Квазиодномерные особенности в поведении фононного спектра и колебательных термодинамических характеристик определяются длинноволновыми возбуждениями всей элементарной ячейки в целом — изгибными и крутильными колебаниями. Крутильные колебания имеют в длинноволновом пределе обычный акустический (линейный), а изгибные колебания — квадратичный закон дисперсии. Вклад крутильных колебаний отчетливо прослеживается в поведении спектральной плотности $\rho_\tau(\omega)$, представленной на рис. 6(б).

На вставке рис. 6(б) в увеличенном масштабе приведена низкочастотная часть спектральной плотности $\rho_\tau(\omega)$, а также спектральная плотность, порожденная вращательным смещением всех атомов одной элементарной ячейки нанотрубки. Данная спектральная плотность совпадает с плотностью состояний крутильной (вращательной) моды. Одномерное поведение этой моды ярко выражено: при $\omega \rightarrow 0$ функция $\rho_{\text{tot}}(\omega) \rightarrow \text{const}$. Действительно, квазиволновой вектор можно ввести только для направления вдоль оси трубки, т.е. фононный спектр нанотрубки бесконечной длины при стремлении частоты колебаний к нулю является одномерным, и СКС атомов такой структуры расходятся [43].

Тем не менее подход, предложенный в предыдущих разделах, вполне применим для объяснения поведения КЛТР нанотрубок. Применяемый в наших расчетах метод якобиевых матриц аппроксимирует реальный фононный спектр разложением по его первым $2r$ -моментам (r — ранг вычисленной якобиевой матрицы), что соответствует трубке длиной $L \approx 0,4$ мкм. При таком соотношении длины и диаметра вполне можно пренебречь краевыми эффектами и, вместе с тем, вычисляемые СКС и производные от них по температуре сходятся.

На рис. 7 приведены температурные зависимости СКС атомов нанотрубки вдоль разных направлений (рис. 7(а)), производные от этих СКС по температуре (рис. 7(б)) и отношение производных

$\Delta(T) = \frac{\partial}{\partial T} \langle u_\tau^2 \rangle_T / \frac{\partial}{\partial T} \langle u_n^2 \rangle_T$ (рис. 7(в)). На этом же фрагменте приведен результат измерения КЛТР $\alpha_R(T)$ [37,38], выполненного при помощи низкотемпературного емкостного dilatометра с чувствительностью $2 \cdot 10^{-9}$ см.

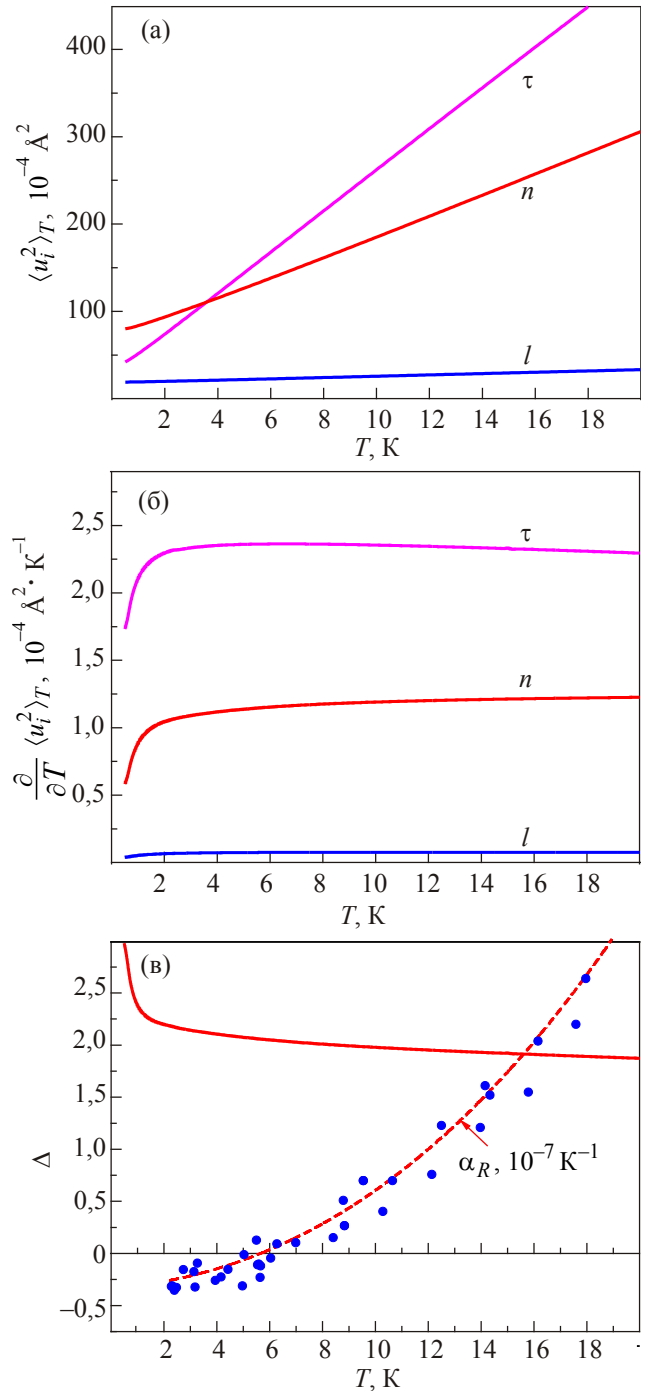


Рис. 7. (Онлайн в цвете) СКС атомов одностенной углеродной нанотрубки вдоль разных направлений и производные от этих величин по температуре (фрагменты а и б соответственно). Фрагмент в содержит экспериментально полученную зависимость КЛТР $\alpha_R(T)$ в сопоставлении с величиной

$$\Delta(T) = \frac{\partial}{\partial T} \langle u_\tau^2 \rangle_T / \frac{\partial}{\partial T} \langle u_n^2 \rangle_T.$$

Подробно конструкция dilatометра и методика измерений описаны в работе [44]. Важным преимуществом dilatометрического метода является гораздо большая чувствительность по сравнению с дифракционными методами, особенно в области низких темпе-

ратур, где КЛТР очень малы, а также имеют место квантовые и размерные эффекты, в результате которых КЛТР, как и в данном случае, становится отрицательным. Зафиксировать весьма малые удлинения образца в температурном интервале перехода значений КЛТР через ноль возможно только методом прецизионной дилатометрии. При анализе дилатометрическим методом фазовых превращений и особенностей температурных зависимостей КЛТР важными также являются возможности получения очень небольших скоростей нагрева и стабильного поддержания заданной температуры (с точностью до 0,01 К) в течение времени, достаточного для достижения равновесия и релаксации механических напряжений.

Поведение представленной на рис. 7 температурной зависимости $\Delta(T)$ отличается от поведения данных зависимостей, приведенных в предыдущих разделах. Вплоть до $T = 0,5$ К, т.е. примерно до $2 \cdot 10^{-4} \Theta_D$, максимум не проявляется. Аналогично минимум на зависимости $\alpha_R(T)$ также не обнаружен вплоть до температуры 2 К, которую, учитывая высокую дебаевскую температуру графена и графеновых структур, можно считать для данной системы чрезвычайно низкой. Отсутствие экстремумов на приведенных характеристиках объясняется тем, что квазиодномерное поведение фононных спектров сильнее проявляется для тангенциальных смещений, чем для нормальных. В эксперименте изучались не изолированные нанотрубки, а их пучки с одинаково направленными векторами нормали к поверхности трубок. Температура минимума на зависимости $\alpha_R(T)$ для такого пучка будет определяться взаимодействием между образующими его нанотрубками.

Таким образом, сжатие нанотрубки в радиальном направлении обусловлено быстрым температурным ростом амплитуд вращательного движения их атомов. Такое сжатие, в отличие от эффектов, рассмотренных в предыдущих разделах, может привести и к отрицательным значениям объемного расширения. Это во многом аналогично поведению теплового расширения фуллеритов [45]. В работе [46] данный эффект был объяснен последовательно квантово-механически, но было показано, что он также обусловлен *вращательными движениями* молекул фуллерена. В отличие от фуллерена, крутильные колебания углеродных нанотрубок можно рассматривать квазиклассически, методами динамики решетки. На рис. 7(a) видно, что при температурах ниже 10 К среднеквадратичные амплитуды, как нормальных, так и тангенциальных смещений, не превышают 0,15 Å, т.е. 0,1 от расстояния между ближайшими соседями в трубке. Поэтому для нахождения фононных спектров, а также СКС и производных от них можно пользоваться гармоническим приближением, по крайней мере в области низких температур, где и наблюдаются отрицательные значения КЛТР.

Выводы

В работе показано, что отрицательное тепловое расширение (или более обще, немонотонность температурной зависимости КЛТР) свойственно структурам, которые характеризуются сильной анизотропией межатомного взаимодействия. Эта анизотропия может как сохраняться в дальнейшем порядке и приводить к заметной анизотропии упругих модулей и скоростей звука, так и носить сугубо локальный характер, меняя свое направление от атома к атому.

На микроскопическом уровне методами динамики кристаллической решетки объяснена природа силы, сжимающей кристалл с ростом температуры, которая обусловлена его быстрым расширением в ортогональном направлении. Найдена связь этой силы с производными по температуре от среднеквадратичных атомных смещений вдоль разных направлений.

На основе микроскопических расчетов для конкретных структур продемонстрирована хорошая корреляция минимумов на экспериментальных температурных зависимостях КЛТР и максимумов на рассчитанных отношениях соответствующих производных по температуре от среднеквадратичных смещений. Причем такая корреляция проявляется как в структурах с сильной анизотропией упругих модулей (графит, диселенид ниобия), так и в кристаллах, где анизотропия межатомного взаимодействия носит локальный характер (ВТСП типа 1–2–3).

Установлено, что причиной отрицательного расширения графеновых нанотрубок являются высокие амплитуды их крутильных колебаний, в которых наиболее сильно проявляется квазиодномерность кристаллической структуры таких систем.

Связь минимумов на температурных зависимостях КЛТР, которые активно изучаются в эксперименте, и максимумами на расчетных зависимостях отношений производных от среднеквадратичных смещений, позволяет извлекать (или проверять) информацию о межатомных взаимодействиях в сложных, сильно анизотропных кристаллических структурах.

Изучение природы межатомных взаимодействий было одной из ярких сторон многогранной научной деятельности Кирилла Борисовича Толпыго. Большинству из авторов настоящей работы довелось лично общаться с этим выдающимся ученым, видным организатором науки и прекрасным человеком. Для нас большая честь посвятить работу его светлой памяти.

Работа частично поддержана грантом 4/15-Н НАН Украины.

1. Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
2. W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
3. В. Кон, *УФН* **172**, 336 (2002).

4. С.Ю. Саврасов, Е.Г. Максимов, *УФН* **165**, 773 (1995).
5. D.P. Riley, *Proc. Phys. Soc. London* **57**, 486 (1945).
6. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **22**, 475 (1952).
7. R. Nicklow, N. Wakabayashi, and H.G. Smith, *Phys. Rev. B* **5**, 4951 (1972).
8. Г.Л. Беленький, Р.А. Сулейманов, Н.А. Абдуллаев, В.Я. Штейншрайбер, *ФТТ* **26**, 3560 (1984).
9. Н. Вакабаяси, Г. Смит, *Фононы*, в кн.: *Физические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования методом рассеяния нейтронов*, Мир, Москва (1980).
10. А.М. Kosevich, *The Crystal Lattice (Phonons, Solitons, Dislocations)*, WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, Berlin (1999).
11. С.Б. Феодосьев, А.А. Гуркас, В.П. Попов, И.А. Господарев, Е.С. Сыркин, Н.М. Нестеренко, *ФТТ* **31**, № 1, 186 (1989).
12. J.L. van Smaalen de Boer, C. Haas, and J. Kommadeur, *Phys. Rev. B* **31**, 3496 (1985).
13. А. Катрусиак, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4366 (1996).
14. Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, К.В. Кравченко, А.В. Еременко, Б.Я. Кантор, Ю.А. Косевич, *ФНТ* **35**, 208 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 158 (2009)].
15. В.И. Пересада, *Новый вычислительный метод в теории гармонических колебаний кристаллической решетки, дисс. докт. физ.-мат. наук*, Харьков, ФТИНТ АН УССР (1972).
16. В.И. Пересада, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968).
17. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975) [*Sov. Low Temp. Phys.* **1**, 227 (1975)].
18. И.А. Господарев, К.В. Кравченко, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **35**, 751 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 589 (2009)].
19. И.А. Господарев, В.В. Еременко, К.В. Кравченко, В.А. Сиренко, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **36**, 436 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 344 (2010)].
20. A.C. Bailey and B.J. Yates, *J. Appl. Phys.* **41**, 5088 (1970).
21. I.K. Galetich, I.A. Gospodarev, V.I. Grishaev, A.V. Eremenko, K.V. Kravchenko, V.A. Sirenko, and S.B. Feodosyev, *Superlatt. Microstruct.* **45**, 564 (2009).
22. R. Corcorant, P. Meesont, Y. Onuki, P.A. Probst, M. Springford, K. Takita, H. Harima, G.Y. Guo, and B.L. Gyorffy, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 4479 (1994).
23. Ю.А. Косевич, Е.С. Сыркин, *ФНТ* **9**, 624 (1983) [*Sov. Low Temp. Phys.* **9**, 317 (1983)].
24. C-H Du, W.J. Lin, Y. Su, B.K. Tanner, P.D. Hatton, D. Casa, B. Keimer, J.P. Hill, C.S. Oglesby, and H. Hohl, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 5361 (2000).
25. Н.А. Абдуллаев, Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов, *ФНТ* **27**, 915 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 676 (2001)].
26. Ming Lei, J.L. Sarrao, W.M. Visssher, T.M. Bell, J.D. Thompson, A. Migliori, U.W. Welp, and B.W. Veal, *Phys. Rev. B* **47**, 6154 (1993).
27. E.S. Syркин and S.B. Feodos'ev, *Fiz. Nizk. Temp.* **17**, 1055 (1991) [*Sov. Low Temp. Phys.* **17**, 549 (1991)].
28. A.M. Kosevich, E.S. Syркин, and S.B. Feodosyev, *Phys. Lett. A* **167**, 94 (1992).
29. И.А. Господарев, А.М. Косевич, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **22**, 593 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 457 (1996)].
30. S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, A.M. Kosevich, and E.S. Syркин, *Phys. Low Dim. Str.* **10/11**, 209 (1995).
31. И.А. Господарев, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **16**, 673 (1990) [*Sov. Low Temp. Phys.* **16**, 397 (1990)].
32. S. Mase, T. Yasuda, Y. Horie, M. Kusada, and T. Fukami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1024 (1988).
33. В.К. Федотов, А.И. Колесников, В.И. Кулаков, Е.Г. Понятовский, И. Натканец, Я. Майер, Я. Кравчик, *ФТТ* **35**, 310 (1993).
34. L. Pintschovius, N. Pyka, W. Reichard, A.Yu. Rumiantsev, N.L. Mitrifanov, A.S. Ivanov, G. Golin, and A. Bourges, *Physica B* **174**, 323 (1991).
35. Youwen Xu, M.J. Kramer, K.W. Dennis, H. Wu, A. O'Connor, R.W. McCallum, S.K. Malik, and W.B. Yelon, *Physica C* **333**, 195 (2000).
36. З.З. Зыман, А.Ф. Сиренко, *Введение в рентгенографию. Рентгеновские лучи и их взаимодействие с веществом*, Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков (1972).
37. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 860 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 678 (2008)].
38. А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, С.Н. Попов, Б.А. Данильченко, Н.А. Трипачко, *ФНТ* **37**, 744 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 589 (2011)].
39. M.I. Bagatskii, M.S. Barabashko, and V.V. Sumarokov, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 568 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 441 (2013)].
40. M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, V.V. Sumarokov, and M.S. Barabashko, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 801 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 618 (2013)].
41. М.И. Багацкий, М.С. Барабашко, В.В. Сумароков, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 532 (2014).
42. *Carbon Nanotubes, Topics Appl. Phys.* **111**, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2008).
43. Л.Д. Ландау, *ЖЭТФ* **7**, 627 (1937).
44. A.N. Aleksandrovskii, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, B.G. Udovidchenko, A.V. Soldatov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **23**, 1256 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 943 (1997)].
45. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, G.E. Gadd, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 324 (2003)].
46. M.A. Strzhemechny and I.V. Legchenkova, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 470 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 370 (2010)].

The part of acoustic phonons in the negative thermal expansion of the layered structures and nanotubes based on them

V.V. Eremenko, A.F. Sirenko, V.A. Sirenko,
A.V. Dolbin, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin,
S.B. Feodosyev, I.S. Bondar, and K.A. Minakova

A negative linear thermal expansion observed experimentally in a number of crystalline compounds with a complicated lattice and anisotropic interaction between atoms. The nature of negative linear thermal expansion along a number of directions is explained on the basis of calculations which were carried out at a microscopic level. We analyze anomalies in the temperature dependence of the coefficients of linear ther-

mal expansion (the LTEC) along different directions: in layered crystals, formed as a monoatomic layers (graphite and carbon nanofilms) and multilayer “sandwiches” (dichalcogenides of transition metals); in multilayer crystal structures such as high-temperature superconductors in which the anisotropy of the interatomic interaction is not saved in the long-range order; in carbon nanotubes. The results of theoretical calculations are compared with the data of x-ray, neutron diffraction and dilatometric measurements.

PACS: **63.20.-e** Phonons in crystal lattices.

Keywords: interatomic interaction in crystals, phonon spectrum, quasiharmonic dynamics of the crystal lattice, thermal expansion.