

Теория колебаний твердых растворов с учетом кластерных эффектов: несамосогласованное и самосогласованное приближения

© В.С. Виноградов

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

E-mail: vvs@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2009 г.)

Развивается предложенная автором теория колебательных спектров твердых растворов, в которой в качестве рассеивающей фононы единицы используется кластер из n -ячеек, статистически заполненных примесными атомами. Расчет колебательных спектров неупорядоченной линейной цепочки в обобщенном несамосогласованном приближении демонстрирует сильную зависимость спектра от числа n . При $n = 6$ рассчитанный спектр превосходно согласуется с результатом компьютерного эксперимента Дина для цепочки, состоящей из 8000 атомов. Максимальное число подлежащих учету примесей в кластере зависит от величины затравочного затухания (в реальных кристаллах — затухания, обусловленного ангармонизмом). Произведен также расчет спектра в обобщенном самосогласованном приближении. Расчет дает размытую бесструктурную кривую, которая совершенно не согласуется ни с теоретическим расчетом в несамосогласованном приближении, ни с результатами Дина. Это означает, что обобщенное самосогласованное приближение преувеличивает вес процессов некогерентного рассеяния, что приводит к усреднению фаз. С использованием простой модели кристалла производится расчет спектра трехмерного твердого раствора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-00899-а).

1. Введение

В [1,2] была предложена теория колебательных спектров твердых растворов, способная объяснить сложную структуру спектра и свободная от недостатков предшествующих теорий (см. обзоры [3,4]). Особенностью теории является использование в качестве единицы, рассеивающей фононы, не отдельной примеси, а примесного комплекса (кластера), что позволяет учесть фазовые соотношения при рассеянии на примесях кластера. Более детально, под кластером понимается совокупность n ячеек решетки, каждая из которых с вероятностью x (x — доля примесных атомов в решетке) может быть заполнена примесным атомом. Предполагается, что кластер транслируется по решетке как целое, а его начало координат может находиться в любой ее точке. При суммировании таких кластеров по решетке каждый ее атом будет учитываться n -раз. Чтобы избежать ошибки повторного счета, перед знаками суммирования ставятся коэффициенты вида $1/n$. Результат теории представляется рядом для функции Грина, в котором учитывается многократное рассеяние фононов на кластерах и включены поправки многократного заполнения. После усреднения по положениям кластеров ряд может быть просуммирован. Физические величины (функции ответа, спектр) выражаются через функции Грина.

В настоящей работе в развитие теории [1,2] рассмотрены следующие вопросы.

- 1) Изучено изменение спектра твердого раствора с ростом числа ячеек в кластере n .
- 2) Определено число ячеек в кластере n , достаточное для хорошего описания спектра твердого раствора при

данной величине параметра затухания колебательных возбуждений.

- 3) Проведено сравнение колебательных спектров твердых растворов, рассчитанных в несамосогласованном и самосогласованном приближениях, между собой и с результатом компьютерного эксперимента [5].

Перечисленные исследования проведены в основном с использованием одномерной модели твердого раствора, поскольку она требует меньшего расчетного времени. Кроме того, для нее имеется компьютерный эксперимент, с результатами которого можно проводить сравнение.

- 4) Чтобы судить о том, как колебательный спектр твердого раствора зависит от его мерности, произведен расчет спектра с использованием простой трехмерной модели.

2. Основные соотношения

Чтобы избежать громоздких обозначений, будем пользоваться простейшей моделью кристаллической решетки — решеткой с одним атомом в элементарной ячейке. Соотношения легко обобщаются на случай более сложной решетки.

Будем считать, что при замещении атома решетки примесью происходит только изменение массы на величину Δm . Эффект такого возмущения зависит от частоты ω . Удобно преобразовать его в форму, не зависящую от частоты [1,2,6]. Тогда полученные соотношения легко переносятся на электронные системы.

Уравнение для Фурье-компоненты полной функции Грина F , усредненной по расположению примесей,

имеет вид

$$\langle F(\mathbf{y}) \rangle = f(\mathbf{y}) + f(\mathbf{y})\Sigma(\mathbf{y})\langle F(\mathbf{y}) \rangle, \quad (1)$$

где $f(\mathbf{y})$ — Фурье-компонента свободной функции Грина, $\Sigma(\mathbf{y})$ — собственно-энергетическая часть, \mathbf{y} — волновой вектор. Связь $\langle F(\mathbf{y}) \rangle$ с функцией Грина $\langle F(l'l') \rangle$ в реальном пространстве дается формулой

$$\langle F(l'l') \rangle = N^{-1} \sum_{\mathbf{y}} \langle F(\mathbf{y}) \rangle \exp(2\pi i(\mathbf{y}\mathbf{x})(l'l')), \quad (2)$$

где l, l' нумеруются ячейки в решетке, N — число ячеек в периодически повторяющемся объеме. Фурье-компонента свободной функции Грина $f(l'l')$ имеет вид $f(\mathbf{y}) = \omega(\mathbf{y})^2 / [\omega(\mathbf{y})^2 - \omega^2]$, где $\omega(\mathbf{y})$ — закон дисперсии фононов в идеальной решетке. Такой не вполне обычный вид функции Грина объясняется преобразованием возмущения от частотно-зависимой к частотно-независимой форме. Обычная функция Грина $g(l'l')$ отличается от $f(l'l')$ отсутствием $\omega(\mathbf{y})^2$ в числителе выражения для $f(\mathbf{y})$. Собственно-энергетическая часть $\Sigma(\mathbf{y})$ выражается через ее матричную форму $\bar{\Sigma}(\mathbf{y})$ с помощью соотношения $\Sigma(\mathbf{y}) = \bar{u}'\bar{\Sigma}(\mathbf{y})\bar{u}$, где \bar{u}', \bar{u} — строка и столбец из n единиц. Здесь черточками над символами обозначаются строки, векторы и матрицы в пространстве индексов кластера; $\bar{\Sigma}(\mathbf{y})$ — матрица из $n \times n$ элементов, \bar{u}', \bar{u} — строка и столбец из n единиц.

В несогласованном приближении, названном в [1,2] АТАМ- n (modified average t -matrix approximation), $\bar{\Sigma}(\mathbf{y})$ имеет вид

$$\bar{\Sigma}(\mathbf{y}) = n^{-1}[\bar{I} + \bar{\tau}_\phi \bar{f}_\phi]^{-1} \bar{\tau}_\phi, \quad (3)$$

где $f_\phi \equiv f(i\mu|i\mu') \exp(-i\phi_{\mu\mu'})$. Здесь в свободной функции Грина вместо индексов l или l' точки решетки нумеруются парами индексов i, μ или i, μ' , где i отмечает положение кластера как целого, μ или μ' — положение ячейки в кластере ($\mu, \mu' = 1, 2, \dots, n$). Функция $\phi_{\mu\mu'} = 2\pi\mathbf{u}\mathbf{R}_{\mu\mu'}$ определяет разность фаз при рассеянии фонона на примесях μ и μ' , $\mathbf{R}_{\mu\mu'} = \mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_{\mu'}$ — вектор, соединяющий ячейки μ и μ' кластера. Матрица $\bar{\tau}_\phi$ обозначает матрицу рассеяния $\bar{\tau}_\phi(i)$, усредненную по распределению примесей. Усреднение задается выражением

$$\bar{\tau}_\phi = \sum_{\eta(i1)=0,1} \sum_{\eta(i2)=0,1} \dots \sum_{\eta(in)=0,1} (1-x)^n \times [x/(1-x)]^{(\eta(i1)+\eta(i2)+\dots+\eta(in))} \bar{\tau}_\phi(i), \quad (4)$$

где x — доля примесных атомов в решетке ($0 \leq x \leq 1$).

Матрица $\bar{\tau}_\phi(i)$ задается соотношениями

$$\bar{\tau}_\phi(i) \equiv \Delta \bar{I}_\eta [\bar{I} - \Delta \bar{f}_{\eta\phi}(ii)]^{-1},$$

где $\bar{I} \equiv \delta_{\mu\mu'}$, $\bar{I}_\eta(i) \equiv \eta(i\mu)\delta_{\mu\mu'}$, $\bar{f}_{\eta\phi}(ii) \equiv f(i\mu|i\mu') \times \eta(i\mu)\eta(i\mu') \exp(-i\phi_{\mu\mu'})$, $\Delta = \Delta m / (m + \Delta m)$, Δm — изменение массы атома с массой m при замещении его примесью.

Результат обобщенного самосогласованного приближения, названного в [1,2] СРАМ- n (modified coherent potential approximation), получается, если в правой части (3) (включая выражение $\bar{\tau}_\phi$) сделать замену $\bar{f}_\phi \rightarrow \bar{F}'_\phi$, где

$$\bar{F}'_\phi = \langle \bar{F}_\phi \rangle [\bar{I} + n\bar{\Sigma}(\mathbf{y})\langle \bar{F}_\phi \rangle]^{-1}. \quad (5)$$

В отличие от (3), где $\bar{\Sigma}(\mathbf{y})$ является функцией \bar{f}_ϕ , здесь $\bar{\Sigma}(\mathbf{y})$ есть функция \bar{F}'_ϕ , т.е. $\bar{\Sigma}(\mathbf{y}) \equiv \bar{\Sigma}(\bar{F}'_\phi)$.

3. Колебательный спектр неупорядоченной линейной цепочки в зависимости от числа учитываемых в кластере ячеек

Колебательный спектр рассчитывался по формуле

$$\sigma(\nu) = (1/\pi) \int_0^\pi \Delta(\varphi, \nu) d\varphi, \quad (6)$$

где $\Delta(\varphi, \nu) = (1/\pi)\omega_0^2 \text{Im}[G(\varphi, \nu)]$. Здесь $G(\varphi, \nu)$ — функция Грина с зависящим от частоты возмущением. Эта функция Грина связана с функцией Грина F соотношением (6) из работы [1]. Величина ν представляет собой безразмерный квадрат частоты $\nu = (\omega/\omega_0)^2$, где ω_0 — максимальная частота в спектре идеальной линейной цепочки $\omega(\mathbf{y})^2 = (1/2)\omega_0^2(1 - \cos(\varphi))$, $\varphi = 2\pi|\mathbf{y}\mathbf{a}$ — безразмерный волновой вектор, a — постоянная решетки. Функция $\sigma(\nu)$ нормирована так, что $\int_0^\infty \sigma(\nu) d\nu = 1$. Затраченное затухание ε вводилось с помощью замены $\nu \rightarrow \nu + (1/2)i\varepsilon$. В реальных кристаллах ему соответствует затухание, обусловленное ангармонизмом.

Рис. 1 иллюстрирует изменения в колебательном спектре $\sigma(\nu)$ линейной цепочки при изменении числа ячеек в кластере n . Функция $\sigma(\nu)$ рассчитана для кластеров, состоящих из $n = 1, 2, 3, 4$ соседних ячеек; $\Delta = -2$, $x = 1/3$, $\varepsilon = 0.01$.

При $n = 1$ (рис. 1, *a*) в области $\nu \approx 1.5-2.2$ видна единственная примесная зона, связанная с колебаниями единичных примесей. При переходе к кластерам с $n = 2$ (рис. 1, *b*) появляются две дополнительные примесные зоны при $\nu \approx 1.1$ и $\nu \approx 2.2-2.5$. Первая связана с колебаниями соседних примесей в фазе, а вторая — с их колебаниями в противофазе. Из-за взаимодействия двухпримесных и однопримесных мод форма однопримесной зоны ($\nu \approx 1.5-2.2$) существенно изменяется. В случае $n = 3$ (рис. 1, *c*) при $\nu \approx 2.6$ возникает новый пик, связанный с колебаниями тройки примесей, при которых соседи колеблются в противофазе. В дальнейшем для краткости будем называть такие колебания „противофазными“. Изменяется низкочастотный край двухпримесной зоны при $\nu \approx 2.2-2.5$. В однопримесной зоне добавляются мелкие детали. Спектр для случая $n = 4$ (рис. 1, *d*)

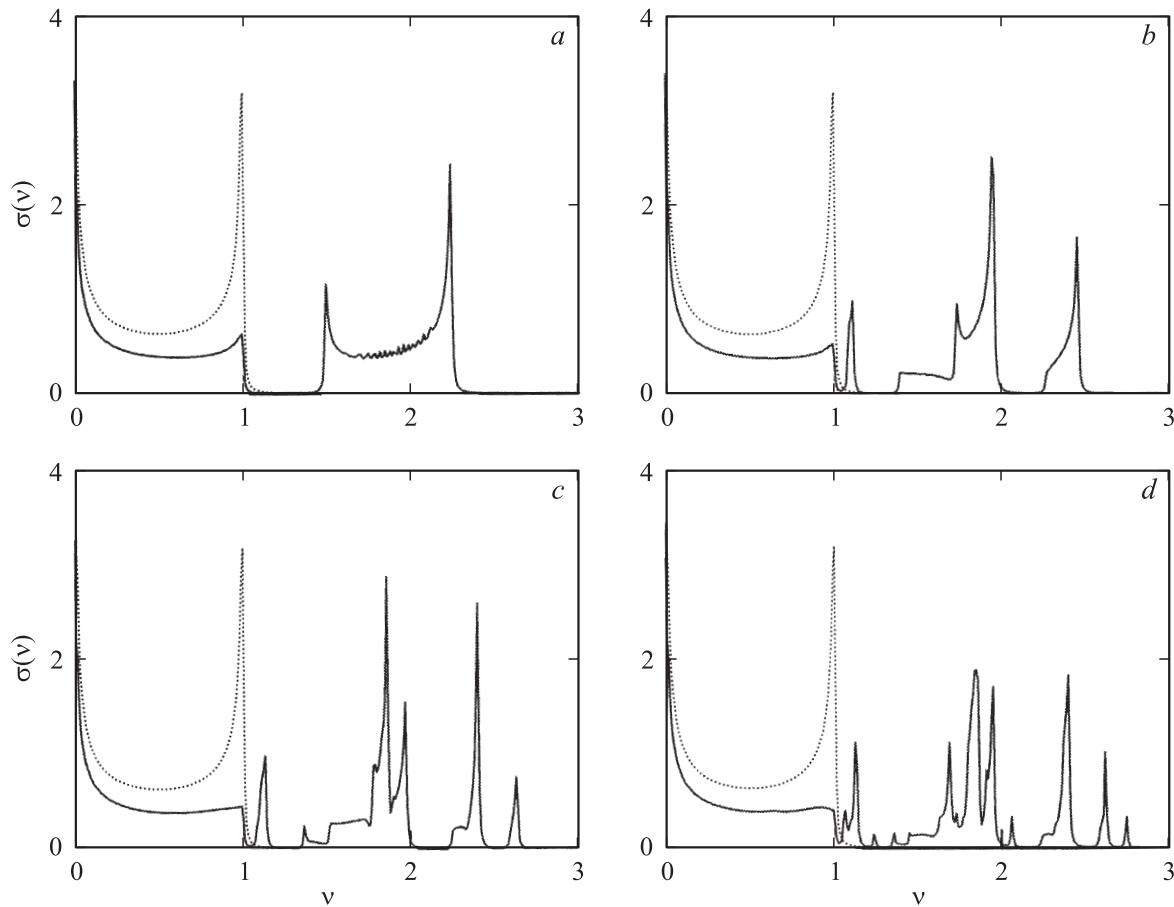


Рис. 1. Спектральная функция $\sigma(\nu)$ линейной неупорядоченной цепочки (в безразмерных единицах), рассчитанная с учетом кластеров из $n = 1$ (a), 2 (b), 3 (c) и 4 (d) ячеек. Отношение масс примесного и основного атомов $(m + \Delta m)/m = 1/3$ ($\Delta = -2$), доля примесных атомов $x = 1/3$, параметр затухания $\varepsilon = 0.01$; $\nu = (\omega/\omega_0)^2$. Пунктирная кривая описывает спектр решетки без примесей.

в сравнении со спектром для $n = 3$ содержит следующие отличия: пик при $\nu \approx 1.1$ расщепляется на две компоненты, в щели $\nu \approx 1.2-1.4$ появляются два слабых пика, в однопримесной зоне возникает третий интенсивный пик, в высокочастотной области при $\nu \approx 2.75$ появляется пик, связанный с „противофазными“ колебаниями четверки примесей. При дальнейшем увеличении числа ячеек в кластере, начиная с $n \sim 4$, крупномасштабная структура спектра существенно не меняется, меняются лишь мелкомасштабные детали. Происходит слабое расщепление наиболее интенсивных пиков спектра с перекачкой интенсивности между компонентами с ростом n . С увеличением затухания ε это расщепление замывается. Растет число слабых пиков в щели $\nu \approx 1.2-1.4$, а также увеличивается число высокочастотных пиков, связанных с „противофазными“ модами. Их интенсивность падает пропорционально $\sim x^n$.

На рис. 2, a изображен спектр, рассчитанный для $n = 6$, остальные параметры имеют такие же значения, как для рис. 1. На рис. 2, b приведен спектр, полученный в компьютерном эксперименте Дина [5] для неупорядоченной линейной цепочки из 8000 атомов.

Параметры имеют значения $\Delta = -2$, $x = 0.26$, значение ε неизвестно. Также неизвестно, какова нормировка кривой на рис. 2, b. Значение абсциссы 4 на рис. 2, b соответствует значению 1 на рис. 2, a. Теоретическая кривая рис. 2, a хорошо согласуется с „экспериментальной“ кривой рис. 2, b.

При рассмотрении рис. 1 и 2 можно прийти к заключению, что для хорошего описания спектров неупорядоченной линейной цепочки нужно учитывать достаточно большое число ячеек в примесном кластере. Возникает вопрос, каким n можно ограничиться. Этот вопрос удобно решать, рассматривая спектр в области высокочастотных пиков. С ростом n расстояние между пиками с номерами n и $(n-1)$ $\Delta\nu_n = \nu_n - \nu_{n-1}$ уменьшается и достигает при некотором $n = n_m$ значения ε . При этом пик n размывается и становится трудноотличимым от фона. Очевидно, это значение n_m и следует принять за максимальное число ячеек кластера. Легко вывести приближенную зависимость $\Delta\nu_n$ от n , если учесть, что спектр кластера из достаточно большого числа соседних примесей мало отличается от спектра линейной цепочки, целиком состоящей из примесных атомов,

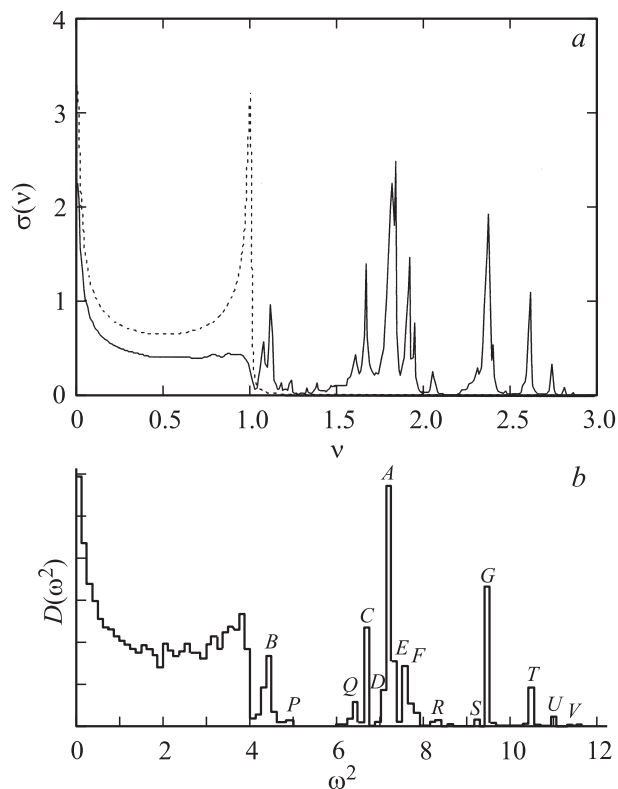


Рис. 2. *a*) Спектральная функция $\sigma(v)$, рассчитанная с учетом кластеров из $n = 6$ ячеек, остальные параметры имеют те же значения, что для рис. 1. *b*) Спектр, полученный в компьютерном эксперименте Дина [5] для неупорядоченной линейной цепочки из 8000 атомов; параметры имеют значения $\Delta = -2$, $x = 0.26$, значение ε неизвестно. Значение абсциссы 4 на части *b* соответствует значению 1 на части *a*.

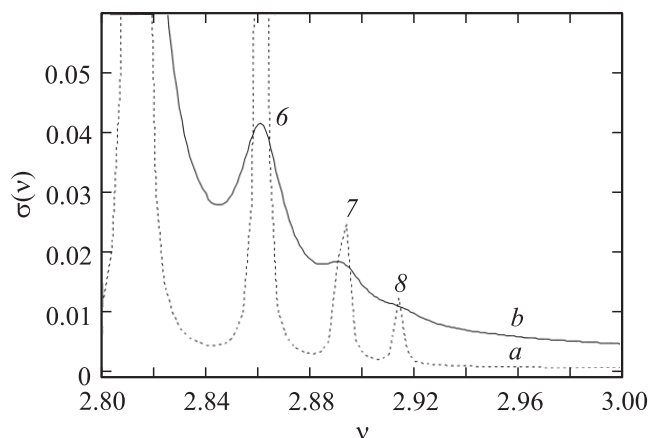


Рис. 3. Спектральная функция $\sigma(v)$ в области высокочастотных пиков 6–8, рассчитанная с учетом кластеров из $n = 8$ ячеек для двух значений параметра затухания $\varepsilon = 1/300$ (*a*) и 0.02 (*b*); $\Delta = -2$, $x = 1/3$.

который имеет вид $\omega(\mathbf{y})^2 = (1/2)\omega_0^2(1 - \Delta)(1 - \cos(\varphi))$. Будем интересоваться колебательными модами, наиболее близко примыкающими к максимуму спектра, и отсчитывать волновой вектор от этого максимума. То-

гда $\varphi = \pi - 2\pi|\mathbf{y}|a$, $|\mathbf{y}| = 1/\lambda$, $\lambda \sim 2na$. Пользуясь малостью $1/n$, получим $\Delta v_n \sim (1 - \Delta)(\pi^2/2)(1/n^3)$. При $\Delta = -2$, $n = 8$ $\Delta v_8 \sim 0.03$.

На рис. 3 приведены зависимости $\sigma(v)$ в области пиков 6–8 для случаев $\Delta v_8 \gg \varepsilon$ ($\varepsilon = 1/300$, кривая *a*) и $\Delta v_8 \sim \varepsilon$ ($\varepsilon = 0.02$, кривая *b*), иллюстрирующие приведенные выше соображения.

4. Расчет спектра неупорядоченной линейной цепочки с использованием самосогласованного приближения

Обобщенное самосогласованное приближение (СРАМ- n) отличается от несамосогласованного (АТАМ- n) тем, что распространение возбуждения между примесями выделенного кластера описывается не свободной функцией Грина, а функцией Грина F' , учитывающей рассеяние на примесях всех кластеров из n ячеек, кроме выделенного.

Спектр в самосогласованном приближении можно рассчитать, применяя метод итерации к связанным соотношениям (5), (1) и (3). В правой части (3), включая выражение для \bar{f}_ϕ , подразумевается замена \bar{f}_ϕ на \bar{F}'_ϕ . В качестве нулевого приближения берутся $\bar{F}'_\phi = \bar{f}_\phi$ и $\Sigma(\mathbf{y}) = 0$.

На рис. 4 сплошной линией *I* изображен спектр линейной цепочки с учетом кластеров из $n = 6$ ячеек после проведения 20 итераций уравнений (3) и (5). Используются следующие значения параметров: $\Delta = -2$, $x = 1/3$, $\varepsilon = 0.01$.

При сравнении кривой *I* на рис. 4 с рис. 2, *a, b* видно, что функция $\sigma(v)$, рассчитанная в самосогласованном приближении, не согласуется ни с „экспериментальной“ кривой, ни с теоретической кривой, рассчитанной в

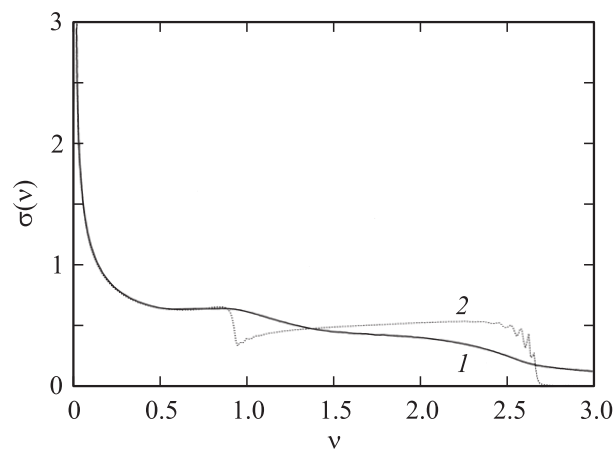


Рис. 4. Спектральная функция $\sigma(v)$, рассчитанная с использованием обобщенного самосогласованного приближения СРАМ- n ($n = 6$) (*I*) и обычного самосогласованного приближения СРА-1 (*2*). Для обеих кривых $\Delta = -2$, $x = 1/3$, $\varepsilon = 0.01$.

приближении АТАМ- n . Кривая 1 также несильно отличается от кривой $\sigma(\nu)$, рассчитанной в традиционном приближении СРА-1 (кривая 2). Это означает, что приближение СРАМ- n придает слишком большой вес процессам некогерентного рассеяния, что приводит к усреднению фаз при рассеянии на примесях выделенного кластера.

В предшествующих работах при сравнении приближений АТА-1 и СРА-1 преимущество отдавалось СРА-1, поскольку оно учитывает диаграммы с внутренними вставками („гнездовые диаграммы“), а АТА-1 их не учитывает. В случае АТАМ- n ($n \neq 1$) ситуация иная. Это приближение также учитывает гнездовые диаграммы, но с не более чем $n - 1$ примесными вершинами.

5. Расчет спектра неупорядоченной трехмерной решетки в приближении АТАМ- n

Цель этого раздела — продемонстрировать, что рассматриваемая теория применима для описания спектров неупорядоченных решеток любой размерности. Для проведения расчета требуется знание функций Грина идеальной решетки в точках, соответствующих расстояниям между ячейками примесного кластера при различных частотах и поляризациях колебаний. Расчет таких функций Грина производится численно и требует больших затрат компьютерного времени. Чтобы этого избежать, будем пользоваться упрощенной моделью трехмерной решетки. Будем считать, что спектр решетки изотропен по всем направлениям и совпадает в данном направлении с использованным выше спектром линейной цепочки $\omega(\mathbf{y})^2 = (1/2)\omega_0^2(1 - \cos(\varphi))$, а колебания поляризованы вдоль вектора \mathbf{y} . Возьмем кластер из семи точек: одна в центре, а остальные шесть располагаются симметрично на расстояниях $x = \pm a$, $y = \pm a$, $z = \pm a$ от центра. На

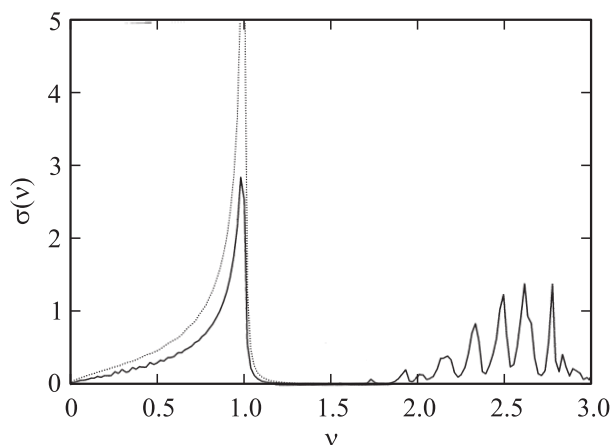


Рис. 5. Спектральная функция $\sigma(\nu)$ для простой трехмерной модели решетки, рассчитанная в несамосогласованном приближении АТАМ- n ($n = 7$); $\Delta = -2$, $x = 0.2$, $\varepsilon = 0.02$. Пунктирная кривая описывает функцию $\sigma(\nu)$ для решетки без примесей.

рис. 5 изображен спектр такой решетки, рассчитанный для значений параметров $\Delta = -2$, $x = 0.2$, $\varepsilon = 0.02$.

Сравнивая этот спектр со спектром одномерной цепочки (рис. 2, *a, b*), отметим концентрацию примесных пиков в более узкой частотной области и сдвиг всей группы пиков в высокочастотную сторону.

6. Заключение

В несамосогласованном приближении (АТАМ- n) рассчитаны спектры неупорядоченной линейной цепочки для кластеров с числом ячеек $n = 1, 2, \dots, 8$. С увеличением n спектр существенно меняется. При $n = 6$ рассчитанный спектр превосходно согласуется с полученным в компьютерном эксперименте Дина [5]. Максимальное число ячеек в кластере $n = n_m$, которое стоит учитывать в методе АТАМ- n , определяется из сравнения расстояния между слабыми высокочастотными пиками ν_{n-1} , ν_n в спектре с величиной параметра затухания ε (ангармоническое затухание в реальных кристаллах). При $\nu_n - \nu_{n-1} \sim \varepsilon$ „пик“ ν_n из максимума превращается в пологое плечо и становится слабо различимым в спектре. По этой причине учитывать кластеры с $n > n_m$ не имеет смысла.

С использованием приближения АТАМ- n ($n = 7$) рассчитан спектр для простой трехмерной модели твердого раствора и сопоставлен со спектром, полученным в компьютерном эксперименте для трехмерного неупорядоченного кристалла [3, стр. 498]. Хотя из-за различия моделей спектры в непрерывной области существенно различаются, они сходны в примесной области.

Таким образом, приближение АТАМ- n дает хорошие результаты при описании колебательных спектров твердых растворов любых размерностей.

Список литературы

- [1] В.С. Виноградов. ФТТ **47**, 10, 1861 (2005).
- [2] В.С. Виноградов. ФТТ **49**, 11, 2063 (2007).
- [3] R.J. Elliott, J.A. Krumhansl, P.L. Leath. Rev. Mod. Phys. **46**, 3, 465 (1974).
- [4] A. Gonis. Green functions of ordered and disordered systems. In: series: Studies in mathematical physics / Eds E. van Groesen, E.M. De-Jager. North-Holland, Amsterdam (1992). 685 p.
- [5] P. Dean. Proc. Roy. Soc. A **260**, 1301, 263 (1961).
- [6] А.М. Косевич. Основы механики кристаллической решетки. Наука, М. (1972). 280 с.