

©1993

## АНГАРМОНИЧЕСКОЕ УШИРЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО УРОВНЯ

А. П. Жернов, Т. Н. Кулагина

При анализе экспериментальных нейтронных данных наблюдаемые ширины локальных уровней в металлах связывают с динамическим взаимодействием между примесями и влиянием полей статических смещений. Ниже показано, что для легких примесей внедрения за счет ужесточения силовых параметров и большой амплитуды колебаний весьма существенным должно быть ангармоническое уширение.

Как хорошо известно, колебательный спектр легкой примеси в кристаллической решетке сконцентрирован вблизи локального уровня с частотой  $\omega_D$ , который расположен вне интервала непрерывного спектра матрицы. Ширины таких уровней  $\Gamma_l$  в случае металлов исследованы методом нейтронной спектроскопии. Установлено, что величины  $\Gamma_l$  для примесей внедрения существенно больше, чем для точечных дефектов замещения. При этом значения  $\Gamma_l$  для газообразных дефектов N, O и C заметно превышают аналогичную характеристику для атомов водорода (см., например, [1-6]).

Отметим, что в [1] анализировались эксперименты для слабого раствора  $V_{1-c}Be_c$  при разном содержании бериллия. В этом соединении околопримесные силовые параметры (СП) меняются слабо, и авторы предположили, что качественное поведение концентрационной зависимости  $\Gamma_l$  и  $\omega_D$  можно описать, если учесть динамическое взаимодействие между примесями. Конкретный расчет методом когерентного потенциала в одноузельном приближении дал результаты, близкие к наблюдаемым.

Далее в [2] рассматривались слабые растворы замещения Cu(Be). Оказалось, что в Cu(Be) ослабляются околопримесные СП, причем заметным образом. Следовательно, кристаллическая решетка здесь локально деформируется и существенны упругие поля статических напряжений. Но дискретные частоты изолированных примесей в кубических кристаллах вырождены. Взаимодействие же через поля статических смещений между случайным образом расположенными дефектами снимает вырождение и приводит к специфическому уширению. Учет статических смещений в рамках упругости позволил объяснить данные для Cu(Be), а также особенности поведения тройной системы Cu-Be-Sn (см. детали в [3]).

Что касается нейтронных экспериментов [4-6], в которых исследовались локальные уровни в твердых растворах внедрения O и N в металлах V, Nb и Zr, то ситуация следующая. Во-первых, в неупорядоченных растворах внедрения околопримесные СП в несколько раз (возможно, даже на порядок) превышают по величине СП для атомов матрицы ( $f_d \gg f_0$ ).

Затем установлено, что чем больше  $f_D$ , тем больше отношение ширины к характерной частоте  $\Gamma_1/\omega_D$ . Наблюдаемые значения ширины объясняются в [4-6] динамическим взаимодействием между примесями, включая в себя прямое взаимодействие между ними, а также влияние статических искажений в решетке. Проводились расчеты в псевдослучайном приближении и с использованием метода среднего кристалла. Кроме того, отмечалась возможная роль флуктуационного скопления примесей. Наконец, ширины примесных колебательных полос неоднократно исследовались для систем  $\text{MeN}_c$  при  $c \ll 1$ . Ограничимся упоминанием двух работ [7,8].

В [7] изучены соответственно спектры систем  $\text{NbTi}_{0.01}\text{N}_{0.009}$  и  $\text{NbO}_{0.01}\text{N}_{0.01}$ . (В таких системах посторонние примеси Ti и O играют роль ловушек, которые препятствуют водородной кластеризации). Как оказалось, значения характерных дискретных частот близки к частотам в  $\alpha$ -фазе  $\text{NbN}_c$ . Отношение же  $\Gamma_1/\omega_D$  меньше, чем для случая примесей внедрения O и N в Nb. Заметим, что применительно к системам с водородом при обсуждении ширины дополнительно обсуждается влияние делокализованного характера движения водорода.

По поводу конкретных теоретических расчетов, выполненных в [1-6], можно высказать ряд замечаний. Так, расчеты методом когерентного потенциала традиционно приводят к завышению эффективной ширины уровня. Что касается влияния полей статических смещений  $\{\xi_n\}$ , то значения  $\Gamma_1$  ( $\omega_D$ ) существенно зависят от масштаба  $\xi_n$  на сравнительно малых расстояниях от дефекта. Но в приближении теории упругости значения смещений вблизи дефекта сильно завышены (см., например, [9]). Поэтому, возможно, оценки [3] нуждаются в некотором уточнении.

В данной работе обращается внимание на то, что особенности ширины примесных уровней можно объяснить, учитывая стандартное ангармоническое взаимодействие между ионами. Оно, напомним, вызывает распад локальной моды на два или три фонона, а также взаимодействие между локальными модами и фононами из непрерывного спектра. Подчеркнем, что обычно ангармонические процессы приводят к сравнительно слабому уширению колебательных мод. Однако для случая примесей внедрения, когда сильно ужесточаются околоримесные СП и одновременно велика амплитуда колебаний, соответствующие перенормировки уровня могут оказаться значительными. Ниже это утверждение подкрепляется качественными оценками. Специфические механизмы расщепления и уширения уровня из-за ангармонической структуры примесного потенциала также важны, но они не рассматриваются здесь.

## 1. Дискретные частоты и силовые параметры

Частоты локальных уровней для примесей внедрения в одноатомных кристаллах определяются формулами вида (см., например, [10])

$$\omega_D^2 = \frac{\Phi_d^{\alpha\alpha}}{M_d} \left( 1 + \frac{M_d}{M} \Delta^{\alpha\alpha} \right),$$

$$\Delta^{\alpha\alpha} = \frac{\sum_{s, \alpha'} \left( \Phi_{ds}^{\alpha\alpha'} \right)^2 - \Phi_d^{\alpha\alpha}}{\Phi_d^{\alpha\alpha}}. \quad (1)$$

Здесь  $M_D$  и  $\dot{M}$  — массы атомов примеси матрицы,  $\Phi_{ds}^{\alpha\alpha'}$  — СП второго порядка ( $d$  — позиция дефекта,  $s$  — один из узлов решетки,  $\alpha$  — декартов индекс). В (1) суммирование выполняется по всем позициям, образующим подпространство дефекта.

В табл. 1 сведены значения параметра  $\Phi_{dd}$  для случая, когда примесный атом взаимодействует только с ближайшими соседями. Считается, что СП изгиба ( $\sim \phi'(R)/R$ ) пренебрежимо мала по сравнению с СП расщепления ( $\sim \phi''(R)$ ).

С использованием экспериментальных данных о дискретных частотах  $\omega_D$  и соотношения (1) можно оценить эффективные силовые константы второго порядка. Реально ситуация сложнее, так как следует принять во внимание околопримесные статические смещения на ближайших координационных сферах, но суть дела не меняется. Для ряда разбавленных растворов соответствующие значения  $\omega_D$  и СП второго порядка, а также ширин помещены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что для легких примесей замещения локальные СП могут смягчаться, а для примесей внедрения они существенно ужесточаются.

Аккуратно определить околопримесные СП третьего и четвертого порядков  $g$  и  $h$  трудно. Их расчеты в последовательном микроскопическом подходе пока, по-видимому, не проводились. (Расчеты же СП второго порядка на примере слабых растворов Al(H) выполнены в [11,12]; см. также [13]). Для грубой оценки  $g$  и  $h$  воспользуемся простейшей моделью линейной цепочки, в которой взаимодействие между внедренной примесью и атомом матрицы описываются потенциалом вида

$$\varphi_d(r) = \frac{A_m}{r_m} + \frac{A_n}{r^{n+1}}, \quad n > m > 1.$$

Тогда силовые константы второго, третьего и четвертого порядков соответственно равны [14]

$$\begin{aligned} f &= \varphi_d^{\text{II}}(l_d) = mn \frac{\eta}{l_d^2}, \quad \eta = \frac{n-m}{ml_d^m} A_m, \\ g &= \varphi_d^{\text{III}}(l_d) = (n+m+3)(f/l_d), \\ h &= \varphi_d^{\text{IV}}(l_d) = \frac{g^2}{f} - \frac{(mn-2)}{l_d^2} f = \frac{(m+n+3)^2 - (mn-2)}{l_d} f > 0, \end{aligned} \quad (2)$$

$l_d$  — равновесное расстояние между примесью и соседним с ним атомом матрицы. Из соотношений (2) непосредственно видно, что  $g \sim f$  и  $h \sim f$ . Таким образом, если  $f_d \gg f$ , то одновременно должны ужесточаться и локальные параметры  $g$  и  $h$ .

## 2. Ангармоническое уширение. Обсуждение результатов

Рассмотрим ангармоническое уширение уровня за счет процессов рамановского и распадного типов [1,2]. Будем считать, что гармоническая часть гамильтониана, описывающего колебания атомов кристалла с примесями, посредством канонического преобразования приведена к диагональной форме. Тогда выражение для оператора смещения  $z$ -атома можно записать в виде

$$u_s = \sum_l u_{sl} a_l + \sum_q u_{sq} a_q + \text{к.с.},$$

Значения параметра  $\Phi_d$  для примесей внедрения занимающих  $T$ - и  $O$ -позиции в одномерных ГЦК и ОЦК решетках

Тип позиции	ГЦК		ОЦК	
	точечная симметрия	$\Phi_d^{\alpha\alpha}$	$\Delta^{\alpha\alpha}$	точечная симметрия
$T$	$T_d(F_d)$	$\frac{4}{3}\Phi_{dn}\left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)$	$\frac{3}{4}$	$D_{2d}(B_2, E)$
$O$	$O_h(F_{1u})$	$2\Phi_{dn}\left(\frac{a}{2}\right)$	$\frac{1}{2}$	$D_{4h}(A_{2u}, E_u)$
				$\frac{1}{2}$

П р и м е ч а н и е.  $\Phi_{dn}(R_i)$  — параметр взаимодействия примеси с одним из ближайших соседей, находящийся на расстоянии  $R_i$ . Для ГПУ структуры с идеальной упаковки значения  $\Phi_d^{\alpha\alpha}$  те же, что и для ГЦК решетки. Для  $T$ - и  $O$ -позиций  $R_{dn}$  соответственно равно  $a/\sqrt{2}$  и  $(a/2)\sqrt{3/2}$ .

Таблица 2

Параметры колебательных уровней для слабых растворов замещения и внедрения

Система	Частота	Ширина	СП	Литературная ссылка
$V_{0.985}Be_{0.015}$	53.2	2.1	$\approx 0.33$	[1]
$Sn_{0.973}Fe_{0.027}$	42.0	$1 \pm 0.2$	$\approx 0.5$	[2]
		Растворы замещения		
$\alpha-V_{0.03}O$	$56 \pm 4$ ;	$90 \pm 3.1$	$25.2 \pm 2.0$	2.47; 0.96
$\alpha-VN_{0.05}$	$70 \pm 1.0$ ;	$92.2 \pm 2$	$1114.4 \pm 1.5$ ;	26 $\pm$ 2
$NbTi_{0.01}H_{0.009}$	$105 \pm 0.5$ ;	$155 \pm 2$	$9 \pm 1$ ;	29 $\pm$ 6
		Растворы внедрения		
				0.72; 0.24

П р и м е ч а н и е. Значения констант типа примесь-матрица (СП) даны в единицах  $10^5$  Дж/см.

Константа для ванадия равна  $0.33 \cdot 10^5$  Дж/см.

где через  $u_{sl}$  и  $u_{sq}$  — обозначены коэффициенты разложения по вещественным нормальным координатам локальных мод ( $l$ ) и мод непрерывного спектра ( $q$ ).

Для дальнейшего важно, что Фурье-компонента параметра ангармонического взаимодействия  $n$ -го порядка между ионами  $\Phi_{l\dots q}$  определяется через СП  $n$ -го порядка  $\Phi_{s_1\dots s_n}$  и амплитуды  $u_{s_1 l}$  и  $u_{s_n q}$ , а именно

$$\Phi_{l\dots q} = \Phi_{s_1\dots s_n} u_{s_1 l} \dots u_{s_n q}. \quad (3)$$

При этом, если легкая (или сильно связанная) примесь колеблется в основном с частотой  $\omega_D$ , то квадрат амплитуды  $u_{sl}$  обратно пропорционален корню квадратному из произведения массы примеси  $M_d$  на СП взаимодействия ее с окружением  $f_d$ , т.е.

$$u_{sd}^2 \sim \frac{1}{\sqrt{M_d f_d}} \delta_{sd}. \quad (4)$$

Поскольку в колебаниях непрерывного спектра примесь практически не участвует, то фактор  $u_{sq}$  слабо зависит от  $M_d$  и  $f_d$ .

Хорошо известно, что уширение уровня за счет ангармонизма третьего порядка описывается формулой (см., например, [15,16])

$$\Gamma_l^{(3)}(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{q_1 q_2} |\Phi_{l q_1 q_2}|^2 \left\{ (1 + n_{q_1} + n_{q_2}) \delta(\omega - \omega_{q_1} - \omega_{q_2}) + 2(n_{q_1} - n_{q_2}) \delta(\omega - \omega_{q_1} + \omega_{q_2}) \right\}.$$

Здесь первый член возник из-за процессов распада  $l$ -моды на два фонона, а второй член — из-за процессов, при которых исчезают  $l$ -мода и низкочастотный фонон, а взамен рождается высокоэнергетический фонон. Последний процесс возможен, только если примесный уровень лежит в запрещенной полосе между акустическими и оптическими ветвями спектра.

Ангармонизм третьего порядка приводит к заметному уширению для мод с частотами  $\omega_D$ , близкими к гармоничной частоте непрерывного спектра  $\omega_0$ . При этом фактор  $\Gamma_l^{(3)}$  в классическом температурном пределе линейно зависит от  $T$ . Согласно оценкам, сделанным в ряде работ, для случая изотопического дефекта

$$\Gamma_l^{(3)} \sim 0.1T/\Theta_D. \quad (5)$$

При  $T \rightarrow 0$  отношение  $\Gamma_l^{(3)}/\Theta_D$  приблизительно на порядок меньше (см., например, [1]).

Ангармоническое взаимодействие между ионами четвертого порядка существенно влияет на уширение уровня, если характерные частоты  $\omega_D$  больше или порядка  $2\omega_0$ . Распад на три фонона приводит к появлению в  $\Gamma_l$  члена, определяемого формулой

$$\Gamma_l^{(4,1)} = \frac{\pi}{6} \sum_{q_1 q_2 q_3} |\Phi_{l q_1 q_2 q_3}|^2 (1 + n_{q_1} + n_{q_2} + n_{q_3}) \delta(\omega - \omega_{q_1} - \omega_{q_2} - \omega_{q_3}). \quad (6)$$

Как правило, из-за закона сохранения энергии при  $\omega_D > 2\omega_0$  основной вклад в сумму (6) дают фононы с большими частотами. При  $\omega_D \gtrsim \omega_0$  преобладает, наоборот, вклад от фононов с низкой энергией. Наконец, из-за перераспределения локальных мод, сопровождающегося появлением и исчезновением фононов, возникает еще один вклад в уширение уровня  $\gamma_l^{(4,2)}$ . В предположении, что уровень трехкратно вырожден.

$$\Gamma_l^{(4,2)} = \sum_{q_1 q_2} |\Phi_{llq_1 q_2}|^2 (1 + n_{q_1}) n_{q_2} \delta(\omega_{q_1} - \omega_{q_2}). \quad (7)$$

В (7) нет ограничений на энергии фононов  $q_1$  и  $q_2$ . По этой причине обычно уширение рамановского типа  $\Gamma_l^{(4,2)}$  больше, чем распадное  $\Gamma_l^{(4,1)}$ .

Оба вклада в уширение уровня из-за ангармонизма четвертого порядка в классическом пределе зависят от температуры как  $T^2$ . В низкотемпературном пределе  $\Gamma_l^{(4,1)} \rightarrow \text{const}$ , а  $\Gamma_l^{(4,2)} \rightarrow 0$ . Заметим, что с хорошей точностью фигурирующий в выражении для  $\Gamma_l^{(4,2)}$  фактор  $n(n+1)$  пропорционален  $(T/\omega_0)^2$  уже при  $T/\omega_q \approx 0.5$ . Если учесть небольшую добавку к  $\Gamma_l^{(4,2)}$  от процессов распадного типа, то область квадратичной зависимости сильно затягивается до температур  $(T/\omega_0) \gtrsim 0.25$ .

Для качественных оценок  $\Gamma_l^{(3)}$  и  $\Gamma_l^{(4)}$  выразим их через параметры уровня  $M_d$  и  $f_d$ . С учетом (3), (4) и (2) имеем

$$\Gamma_l^{(3)} \approx \frac{f_d^{3/2}}{\sqrt{M_d}} p_1(M_d),$$

$$\Gamma_l^{(4,1)} \approx \frac{f_d^{3/2}}{\sqrt{M_d}} p_2(M_d), \quad \Gamma_l^{(4,2)} \approx \frac{f_d}{M_d} p_3, \quad (8)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  — некоторые функции от  $M_d$ .

Обсудим соотношения (8). Из этих формул следует, что, во-первых, ширина локального уровня существенно зависит от параметра  $f_d$ . При чем для относительно низкоэнергетических  $l$ -мод зависимость выражена сильнее  $\Gamma_l \sim f_d^{3/2}$ , чем для высокоэнергетических мод  $\Gamma_l \sim f_d$ . Как уже отмечалось, для легких примесей замещения локальные СП смягчаются, а для примесей внедрения — ужесточаются. Следовательно, значение ширины  $\Gamma_l$  может заметным образом отличаться от оценки (4). Во-вторых,  $\Gamma_l$  нетривиальным образом зависит от массы примеси. На первый взгляд представляется, что для  $l$ -моды при уменьшении вероятности распада (описываемой факторами  $p_1$  и  $p_2$ ) имеет место нормальная изотопическая зависимость, т.е.  $\Gamma_l$  тоже падает по величине. Однако для низкоэнергетических  $l$ -мод из-за явной зависимости  $\Gamma_l$  от  $M_d$  через  $u_{sl}^2$  вида  $\Gamma_l \sim M_d^{-1/2}$  уменьшение вероятности распада частично вуалируется.

Для высокоэнергетических мод эффективными оказываются процессы рассеяния рамановского типа и  $\Gamma_l \sim M_d^{-1}$ . Так что для подобного механизма имеет место аномальная изотопическая зависимость для ширины, т.е. с ростом массы (и падением  $\omega_D$ ) ширина  $\Gamma_l$  падает. (Вопрос об изотопической зависимости  $\Gamma_l$  обсуждался в литературе в связи с проблемой

ширин примесей водорода и дейтерия в щелочно-галоидных кристаллах). Заметим еще, что в приближении изолированных дефектов ангармоническая ширина  $\Gamma_l$  не зависит от концентрации примесей  $c$ , т.е. при варьировании  $c$  структура уровня не должна претерпевать изменений.

Подведем итоги. Из эксперимента сейчас известно, что, во-первых, эффективные силовые константы для газообразных примесей внедрения значительно превышают по величине СП для примесей замещения. При этом СП для примесей внедрения N, O и C больше, чем для водорода и его изотопов. Во-вторых, между шириной локального уровня и значениями эффективных СП есть прямая корреляция. А именно ширины в единицах  $\Gamma_l/\omega_D$  максимальны для газообразных примесей N, O и C. Для водорода они больше, чем для легких примесей замещения. Выше показано, что теоретически этот результат можно объяснить, основываясь на ангармонической модели уширения [8]. К сожалению, для металлов не проанализирован вопрос о температурной зависимости уровня. Данные по слабым растворам с O, N и C нам не известны, а для систем с водородом они, вообще говоря, противоречивы. Таким образом, роль ангармонического распадного и рамановского процессов остается неясной, хотя оценки указывают на их существенную роль.

#### Список литературы

- [1] Shitikov Y.L., Zhernov A.P., Zemlyanov M.G. // J. Phys. C. 1983. V. 16. N 11. P. 2471-2479.
- [2] Шитиков Ю.Л., Землянов М.Г., Сырых Г.Ф. // ЖЭТФ. 1980. Т. 76. № 4. С. 1498-1508.
- [3] Ботвинко М.Н., Иванов М.А., Шитиков Ю.Л. // ФТТ. 1982. Т. 23. № 9. С. 882-895.
- [4] Данилкин С.А., Закуркин В.В., Морозов С.И. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 11. С. 3327-3331.
- [5] Данилкин С.А., Сумин В.В., Землянов М.Г. // Препринт ФЗИ-1741. Обнинск, 1985.
- [6] Морозов С.И., Данилкин С.А., Сумин В.В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 909-911.
- [7] Maderi A., Rush J.J., Rove J.M. // Phys. Rev. 1983. V. B27. N 2. P. 927-934.
- [8] Richter D., Rush J.J., Rove J.M. // Phys. Rev. 1983. V. B27. N 10. P. 6227-6232.
- [9] Solt D., Zhernov A.P. // J. Phys. F. 1979. V. 9. N 6. P. 1013-1018.
- [10] Dederichs P., Zeller P. Dynamical properties of point defects in metals. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1981.
- [11] Taylor D.W. // Phys. Rev. 1980. V. B21. N 11. P. 5096-5110.
- [12] Жернов А.П., Тренин А.Е., Мамедов Т.А. // ФММ. 1986. Т. 62. № 3. С. 457-467.
- [13] Sigimto H., Fukai Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1982. V. 51. N 8. P. 2554-2561.
- [14] Leibfried G., Breuer N. Point defects in metals. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1978.
- [15] Марадуин А.А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов: Пер. с англ. М.: Мир, 1968.
- [16] Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов неидеальными кристаллами. М.: Наука, 1967.

Российский научный центр  
«Курчатовский институт»  
Москва

Поступило в Редакцию  
10 марта 1993 г.