

© 1992

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЛЕГКИЕ ПРИМЕСИ

Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьев

Изучено влияние дефектного атома с массой, меньшей массы атома матрицы, на колебательные характеристики кристалла. Показано, что при уменьшении массы примеси (а также с увеличением концентрации) основные изменения происходят в высокочастотной области фононного спектра, и динамическое взаимодействие до очень высоких концентраций легких примесных атомов не оказывает заметного влияния на поведение термодинамических характеристик при низких температурах.

Изучение влияния дефектов на различные физические характеристики является одной из основных проблем в физике твердого тела. Контролируемое введение примесей позволяет, с одной стороны, синтезировать перспективные с технологической точки зрения соединения, и с другой — выяснять различные фундаментальные свойства кристаллов. Особый интерес представляет изучение изменения различных колебательных характеристик реальных кристаллов с повышением концентрации примесей, когда с неизбежностью возникает вопрос о роли непосредственного взаимодействия между ними. В этом плане легкие или сильно связанные примеси влияют на динамические и термодинамические характеристики кристалла весьма специфическим образом. Анализ этого влияния и посвящена настоящая работа.

Хорошо известно, что легкая или сильно связанная с атомами матрицы примесь существенно изменяет фононный спектр кристалла, приводя, в частности, к возникновению колебаний, частоты которых расположены за пределами сплошного спектра кристалла (так называемые локальные колебания) [1]. К настоящему времени локальные колебания, как и многие колебательные характеристики кристаллов, содержащих легкие примеси, основательно изучены как теоретически, так и экспериментально: с помощью оптических и нейтронографических методов, эффекта Мессбауэра и других средств (см., например, [2]). Гораздо слабее исследовано влияние подобных примесей на тепловые термодинамические характеристики, такие как теплоемкость, коэффициент теплового расширения и т. п. Видимо, это связано с тем, что легкие или сильно связанные примеси приводят к появлению в фононном спектре кристалла дополнительных высокочастотных колебаний, вклад которых в низкотемпературную термодинамику экспоненциально мал. В связи с этим общепринятым является вывод о том, что и изменения низкотемпературных термодинамических характеристик, обусловленные наличием в кристалле такого рода дефектов, будут незначительны (см., например, [3]). В то же время следует учитывать, что такое появление высокочастотных колебаний происходит за счет существенного уменьшения числа

фононов с малыми частотами, которые может заметно сказываться на поведении низкотемпературных колебательных свойств. Так, в работе [4] нами было показано, что в сильно анизотропном кристалле из-за наличия на его фононной плотности острого низкочастотного максимума легкая примесь, смещая этот максимум в сторону более высоких частот, обуславливает значительное уменьшение низкотемпературной теплоемкости и появление на температурной зависимости относительного изменения теплоемкости $\Delta C/C$ острого минимума. Этот минимум имеет ту же природу, что и максимум на аналогичной характеристике кристалла, фононный спектр которого содержит квазилокальные моды, обусловленные наличием тяжелых примесей. С уменьшением анизотропии кристалла минимум на $\Delta C/C$ сохраняется, становится не таким острым и смещается в сторону более высоких температур, что позволяет, в частности, извлекать из калориметрических измерений информацию о характере межатомного взаимодействия в твердых растворах и некоторых особенностях их фононных спектров.

Влияние легких примесей на термодинамические характеристики ряда соединений было обнаружено экспериментально в работах [5-7]. В частности, в работе [7] температура минимума T_0 на величине $\Delta C/C$, наблюдавшегося для ГЦК-кристалла отвердевшего благородного газа Kr с легкой примесью Ag, совпадала с рассчитанной в [4] для кристалла с изотропным межатомным взаимодействием. Кроме того, с ростом концентрации примеси x до 25% величина $\Delta C/C$ сохраняет линейную зависимость от x в отличие от случая тяжелых примесей, когда такая линейная зависимость нарушается уже при $x \leq 5\%$ [8-10].

При анализе динамических характеристик кристаллов с примесями мы будем следовать работе [11], в которой с помощью метода якобиевых матриц, разработанного В. И. Пересадой [12, 13], исследовано влияние на низкотемпературную теплоемкость примесных атомов как с изменением массы, так и с изменением силовых постоянных. Однако влияние достаточно легких атомов, в частности таких, которые приводят к появлению в фононном спектре локальных колебаний, проанализировано не было. Исследуем подробнее эту проблему.

Как показано И. М. Лифшицем [1], изменение ΔF произвольной термодинамической характеристики F , обусловленное локальным дефектом, представляется в следующем виде:

$$\Delta F = \text{Sp} \{f(L + \Lambda) - f(L)\} = \int_0^{\lambda_m} \frac{\partial f(\lambda, T)}{\partial \lambda} \xi(\lambda) d\lambda + \sum [f(\lambda_i, T) - f(\lambda_m, T)]. \quad (1)$$

Здесь λ — квадраты частот — собственные значения оператора L , описывающего колебания решетки:

$$L_{ik}(r, r') = \frac{\Phi_{ik}(r, r')}{[m(r) m(r')]^{1/2}}. \quad (2)$$

$\Phi_{ss}(r, r') = d^2 U / dU_s(r) dU_s(r')$ — матрицы силовых постоянных (U — потенциальная энергия решетки); $m(r)$ — масса атома с радиус-вектором r ; λ_m — верхняя граница сплошного спектра.

Функция $f(\lambda, T)$ определяется вычисляемой термодинамической характеристикой. Для случая теплоемкости при постоянном объеме ($F = C_v$) функция $f(\lambda, T)$ имеет вид:

$$f(\lambda, T) = k (\nu\lambda / 2kT)^2 \text{Sh}^{-2} (\nu\lambda / 2kT), \quad (3)$$

$\xi(\lambda)$ — функция сдвига, характеризующая искажение дефектов сплошного спектра кристалла; λ , — квадраты частот локальных колебаний.

Метод якобиевых матриц [12, 13] позволяет по заданной матрице силовых постоянных без нахождения дисперсионных соотношений рассчитывать в гармоническом приближении различные динамические и термодинамические характеристики кристаллических решеток, как идеальных, так и с дефектами. В методе используется то обстоятельство, что оператор L , описывающий гармонические колебания любой системы (2), может быть разбит на сумму операторов с простым спектром, представляемых якобиевыми матрицами, которые содержат в себе всю информацию о свойствах системы, определяемых ее колебаниями. Такая процедура позволяет из всего пространства смещений атомов кристалла выделить некоторое инвариантное относительно оператора L подпространство, которое включает в себя только интересующее нас смещение рассматриваемого атома (основного или примесного). Для каждого порождающего вектора h , задающего начальное смещение этого атома, можно построить спектральную плотность $\rho_h(\lambda)$, являющуюся важнейшей характеристикой колебаний кристалла

$$\rho_h(\lambda) = \frac{d}{d\lambda} (h, E_\lambda h), \quad (4)$$

где E_λ — разложение единицы оператора L , т. е. оператор проектирования на подпространство собственных функций оператора L , соответствующих собственным значениям, не превышающим λ . В частности, функция распределения квадратов частот $g(\lambda)$ равна среднему арифметическому спектральных плотностей, порожденных базисными векторами системы, а в случае кристалла кубической симметрии — спектральной плотности, порожденной смещением вдоль одной из осей четвертого порядка.

Рассмотрим одноатомную ГЦК-решетку с центральным взаимодействием ближайших соседей, т. е. в нашем случае матрица силовых постоянных будет характеризоваться одним параметром, в качестве которого можно выбрать λ_m — верхнюю границу сплошного спектра:

$$\Phi_{xx}(a/2, a/2, 0) = m\lambda_m/16, \quad (5)$$

где a — постоянная решетки, m — масса ее атома. Остальные элементы $\Phi_{ik}(r)$ могут быть получены из (5) с помощью операций точечной группы O_h . Из условия трансляционной инвариантности

$$\Phi_{ik}(0, 0, 0) = m\lambda_m \delta_{ik}/2. \quad (6)$$

Рассмотрим вначале случай изотопической примеси. Как следует из теоретико-группового анализа, влияние такого дефекта проявляется только в инвариантном подпространстве, преобразующемся по неприводимому представлению τ^5 -группы симметрии кристалла O_h , т. е. в подпространстве, порожденном смещением самого примесного атома вдоль оси четвертого порядка (обозначения из [14]). Поэтому для вычисления обусловленного легкой изотопической примесью изменения термодинамических характеристик, аналогично [15], можно записать:

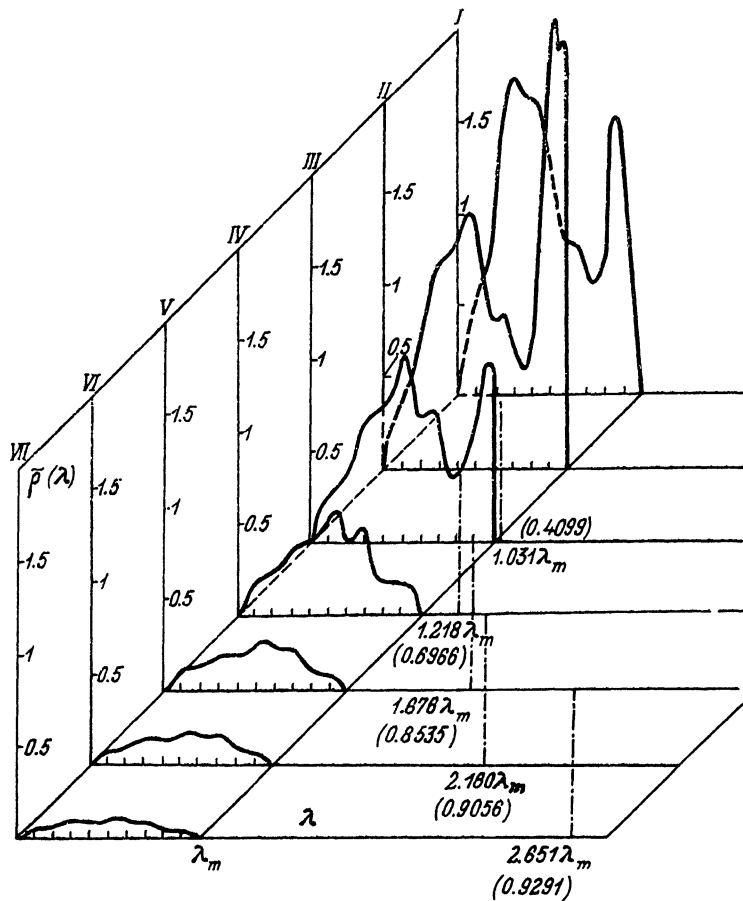


Рис. 1. Эволюция спектральных плотностей $\bar{\rho}(\lambda)$, а также значений квадратов частот и весов локальных колебаний с изменением массы легкой изотопической примеси.

Пояснения см. в тексте. То же для рис. 2—5.

$$\Delta F = \text{Sp} \{f(L + \Lambda) - f(L)\} = \text{Sp} \{f(L + \Lambda)\} - \text{Sp} \{f(L)\} = \int_0^{\lambda_{\max}} f(\lambda, T) \{\bar{\rho}(\lambda) - g(\lambda)\} d\lambda + \mu f(\lambda_i, T), \quad (7)$$

где $\rho(\lambda)$ — лежащая в области сплошного спектра кристалла часть спектральной плотности, порожденной смещением примесного атома вдоль оси четвертого порядка. В данной системе может быть не более одной локальной частоты, μ_i — ее «вес» (площадь под кривой $\bar{\rho}(\lambda)$ равна $1 - \mu_i$).

На рис. 1 приведена эволюция спектральных плотностей $\bar{\rho}(\lambda)$, (а также значения квадратов частот и весов локальных колебаний) с изменением массы легкой изотопической примеси.

Здесь I — идеальная решетка ($\bar{\rho}(\lambda) = g(\lambda)$), II — масса примеси m' в 1.2 раза меньше массы атома основной решетки m , III — $m/m' = 1.5$, IV — $m/m' = 2$, V — $m/m' = 3$, VI — $m/m' = 4$, VII — $m/m' = 5$.

При $m/m' = 1.2$ локальные колебания отсутствуют, однако функция $\bar{\rho}(\lambda)$ имеет большой максимум в высокочастотной области. Значительная

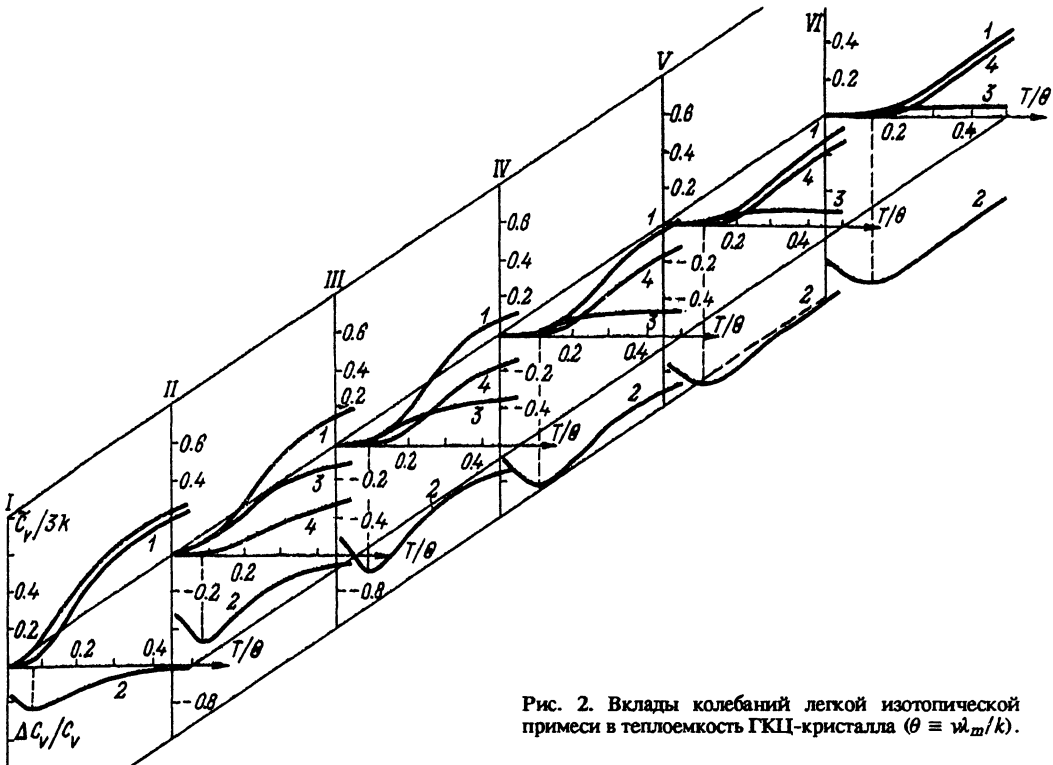


Рис. 2. Вклады колебаний легкой изотопической примеси в теплоемкость ГКЦ-кристалла ($\theta \equiv \omega_m/k$).

площадь под этим максимумом с дальнейшим ростом отношения m/m' обеспечит существенный «вес» образовавшихся локальных колебаний.

Действительно, при $m/m' = 1.5$, когда локальное колебание едва отщепилось от сплошного спектра, его «вес» уже превышает 0.4 и будет быстро расти с дальнейшим ростом m/m' , о чем свидетельствует почти отвесный ход кривой $\bar{\rho}(\lambda)$ при $\lambda = \lambda_m$. При $m/m' = 2$ «вес» локального колебания около 0.7. С дальнейшим ростом отношения m/m' колебания примесного атома будут главным образом сосредоточены на локальной частоте.

На рис. 2 представлены вклады колебаний легкой изотопической примеси в теплоемкость ГКЦ-кристалла. Здесь I изображены: отнесенная к одному атому теплоемкость идеального ГКЦ-кристалла (эта кривая никак не обозначена); теплоемкость, приходящаяся на одну легкую изотопическую примесь C_v ($m/m' = 1.2$) — кривая 1 и относительное изменение теплоемкости $\Delta C_v/C_v$ — кривая 2. Далее кривые 1 и 2 также представляют собой соответственно теплоемкость, приходящуюся на легкий примесной атом и относительное изменение теплоемкости. Кроме того, на них представлены вклады в C_v сплошного спектра и локального колебания (кривые 3 и 4 соответственно). II — $m/m' = 1.5$, III — $m/m' = 2$, IV — $m/m' = 3$, V — $m/m' = 4$, VI — $m/m' = 5$.

Как видно из рис. 2, влияние легкой примеси на низкотемпературную теплоемкость кристалла обусловлено не столько самими колебаниями легкой примеси, сколько отсутствием в спектре низкочастотных колебаний, «перекачаных» легкой примесью в высокочастотную область. Динамическое взаимодействие легких примесных атомов скажется главным образом на поведении высокочастотных колебаний и не будет оказывать заметного влияния на низкотемпературные термодинамические характеристики. Поэтому естественно, что величина $\Delta C_v/C_v$ сохраняет линейность по концентрации вплоть до высоких ее значений.

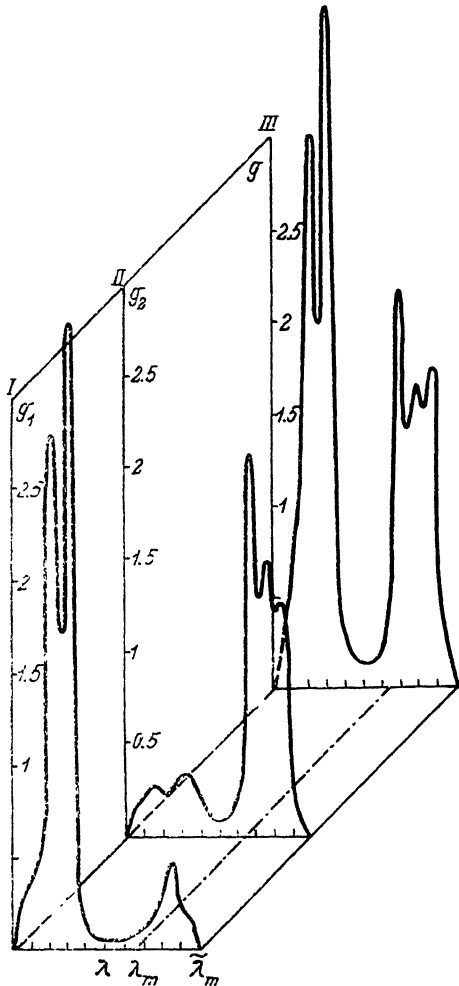


Рис. 3. Фононная плотность $g(\lambda)$ полностью однородного эквимолекулярного раствора — двухатомной ГЦК-решетки.

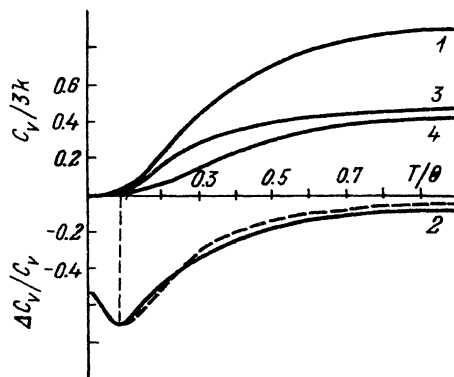


Рис. 4. Температурные зависимости.

Для доказательства и одновременно иллюстрации данного утверждения рассмотрим так называемый эквимолекулярный раствор, т. е. соединением, в котором концентрация «перимеси» составляет 50%. Пример такого соединения Ag—Kг рассмотрен в [16].

На рис. 3 приведена фононная плотность полностью однородного эквимолекулярного раствора — двухатомной ГЦК-решетки, у которой атомы массы m через один замещены на атомы массы $m/2$ (III). Кроме того, на этом же рисунке приведены вклады в данную величину «тяжелой» и «легкой» подрешеток (I и II соответственно). Разумеется, верхняя граница сплошного спектра λ_m теперь будет выше, чем для одноатомной решетки атомов массы m ($\lambda_m \approx 1.5596\lambda_m$).

Нетрудно видеть, что низкочастотная (в данном случае лежащая на интервале $(0, \lambda_m)$) часть функции $g_2(\lambda)$, описывающей вклад в фононную плотность колебаний атомов легкой подрешетки, ведет себя аналогично спектральной плотности $\bar{\rho}(\lambda)$ для примеси, масса которой в 2 раза мень-

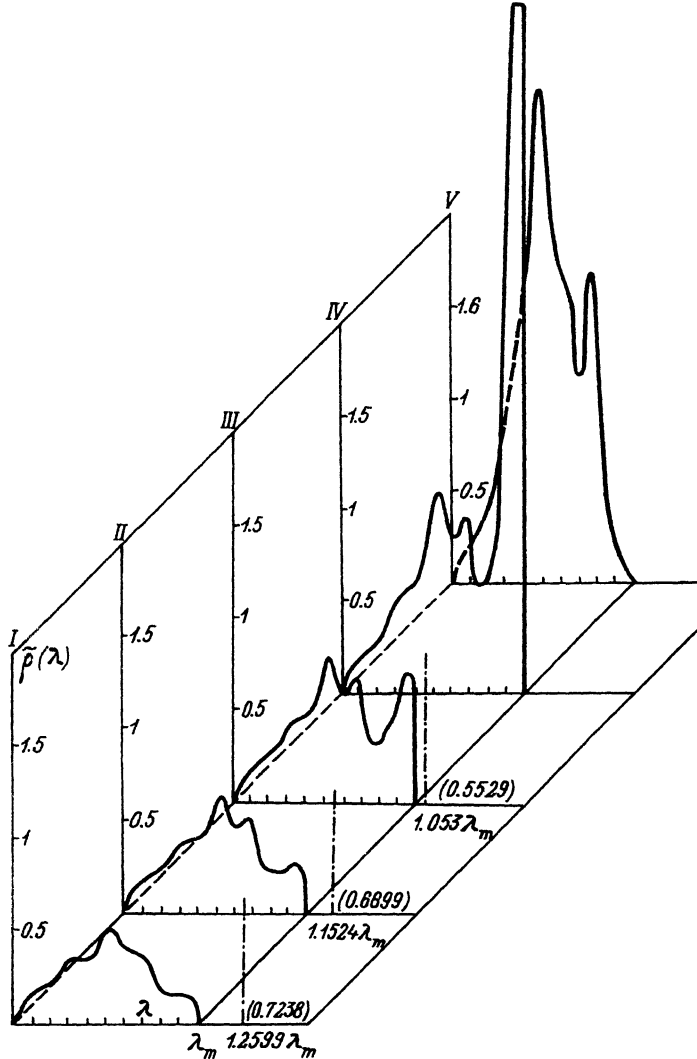


Рис. 5. Эволюция (с ослаблением силовых связей) спектральных плотностей в инвариантном подпространстве τ^5 , порожденном смещением легкого примесного атома.

ше массы атома матрицы (рис. 1, IV). Естественно, что и интегральные характеристики, в частности относительное изменение теплоемкости $\Delta C_v/C_v$, будут вести себя соответствующим образом.

На рис. 4 приведены: теплоемкость эквимолекулярного раствора (в качестве Θ по-прежнему выбрана величина λ_m/k) — кривая 1; относительное (по сравнению с одноатомной решеткой атомов массы m) изменение теплоемкости $\Delta C_v/C_v$ — кривая 2; а также вклады в теплоемкость эквимолекулярного раствора «тяжелой» и «легкой» подрешеток (соответственно кривые 3 и 4). Пунктиром нанесена кривая $\Delta C_v/C_v$ для случая примеси вдвое легче атома основной решетки (рис. 2, III). Видно, что величина и местоположение минимумов на кривых $\Delta C_v/C_v$ практически не отличаются, т. е. при низких температурах линейность данной величины по концентрации сохраняется даже при $x = 50\%$.

Еще раз подчеркнем, что динамические взаимодействия легких примесей отнюдь нельзя считать пренебрежимо малым по сравнению с динамическим взаимодействием тяжелых примесей. Однако это взаимодействие не влияет на низкочастотную область фононного спектра и, следовательно, на низкотемпературные термодинамические характеристики. Динамическое взаимодействие легких примесей проявляется в поведении кривой $\Delta C_v/C_v$ при температурах выше температуры минимума, что и видно из рис. 4.

В большинстве случаев примеси замещения не являются изотопическими. Рассмотрим часто встречающийся случай, когда примесной атом слабее связан с атомами основной решетки, чем атомы основной решетки связаны между собой. В этом случае эффекты, обусловленные малой массой примесного атома, будут с ослаблением связи уменьшаться. Так, например, экспериментальные значения величины $\Delta C_v/C_v$, приведенные в работе [7], для раствора аргона в криптоне по абсолютной величине примерно в 3 раза ниже, чем это должно было бы быть, если бы примесь Ag в Kг не ослабляла связей (см. III на рис. 2). Такое ослабление связей легкого примесного атома с атомами матрицы приводит к существенным изменениям в фононном спектре системы.

Примесь замещения с измененными силовыми связями кроме инвариантного подпространства τ_5^2 затрагивает и некоторые другие инвариантные подпространства группы O_h (τ_1^+ , τ_2^+ , τ_3^+ и τ_4^+), но только в подпространстве τ_5^2 проявится дефект массы примесного атома. Следовательно, в рассматриваемом нами случае легкой примеси с ослабленными силовыми связями только в подпространстве τ_5^2 , порожденном смещением примесного атома вдоль одной из осей четвертого порядка, могут возникать локальные колебания. Эволюция (с ослаблением силовых связей) спектральных плотностей в этом подпространстве представлена на рис. 5. Мы выбрали $m/m' \cong 2.098$, что соответствует отношению масс Kг и Ag. В случае I изображен случай изотопической примеси — в спектре имеется локальная частота с большим «весом».

II и III — случаи, когда силовые связи ослаблены соответственно на 10 и 20% — частота локального колебания приближается к верхней границе сплошного спектра, а ее «вес» падает. И наконец, при ослаблении связей на 30% локальная частота исчезает, а у верхней границы сплошного спектра возникает острый максимум (IV). V — случай, когда силовые связи уменьшены вдвое. В этом случае высокочастотная область сплошного спектра не «перегружена», т. е. ослабление связей скомпенсировало дефект массы. Дальнейшее ослабление силовых связей приведет уже к обогащению низкочастотной области фононного спектра и образованию квазилокальных колебаний, которые проявятся в термодинамических характеристиках.

Авторы благодарны М. И. Багацкому за предоставление результатов эксперимента [7] до опубликования и плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] Лифшиц И. М. // УМН. 1952. Т. 7. № 1. С. 171—180.
- [2] Марадудин А., Монролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965. 384 с.
- [3] Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 432 с.
- [4] Феодосьев С. Б., Сыркин Е. С. // ФНТ. 1981. Т. 7. № 9. С. 1214—1222.
- [5] Тархнишвили Л. А., Квавадзе К. А., Надареишвили Г. М., Нахуциришвили Г. Н. // Сообщ. АН ГССР. 1981. Т. 103. № 2. С. 289—292.
- [6] Хамамда С., Попов В. П., Шитиков Ю. Л., Хоткевич В. И. // ФНТ. 1983. Т. 9. № 10. С. 1092—1095.

- [7] Багацкий М. И., Манжелый В. Г., Муромцев П. И., Минчина И. Я. // ФНТ. 1992. Т. 18. (в печати).
- [8] Манжелый В. Г., Чаусов В. П., Коваленко С. И. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 9. С. 2764—2766.
- [9] Берча Д. М., Ботвинко М. Н., Германская Л. Ю., Иванов М. А. // ФНТ. 1986. Т. 12. № 3. С. 287—296.
- [10] Толстолужский В. П., Сыркин Е. С., Пересада В. И. // ФНТ. 1982. Т. 8. № 9. С. 983—993.
- [11] Пересада В. И., Толстолужский В. П. // ФНТ. 1977. Т. 3. № 6. С. 788—800.
- [12] Пересада В. И. Новый вычислительный метод в динамике кристаллической решетки. Физика конденсированного состояния. Харьков, 1968. С. 172—210.
- [13] Пересада В. И., Афанасьев В. Н. // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. № 1. С. 135—144.
- [14] Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 146 с.
- [15] Пересада В. И., Сыркин Е. С. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 3. С. 687—696.
- [16] Figgins В. F. // Proc. Phys. Soc. 1960. V. 76. N 10—11. P. 732—736.

Физико-технический институт
низких температур
АН Украины
Харьков

Поступило в Редакцию
26 августа 1991 г.