

## Флуктуации состава в изотопических твердых растворах

© А.А. Клочихин<sup>\*,\*\*</sup>, В.Ю. Давыдов<sup>\*</sup>, Е.Р. Сеель<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*\*</sup> Институт ядерной физики Российской академии наук,  
188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: Albert.Klochikhin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 марта 2006 г.)

Исследуется влияние флуктуаций состава изотопических твердых растворов на сдвиг частот и уширение спектральных линий рамановских спектров. Прослеживается зависимость уширения линии оптического фона от состава во всем диапазоне концентраций бинарного твердого раствора. Показано, что уширение обусловлено упругим рассеянием фононов на флуктуациях состава. Определены тип, размер и число флуктуаций, ответственных за рассеяние, а также зависимость этих величин от концентрации компонентов твердого раствора.

Работа поддержана грантами МНТЦ ISTC N 2630 и РФФИ № 06-02-17240.

PACS: 63.20.-e, 78.30.Ly, 61.72.Bb

### 1. Введение

Интерес к твердым растворам в физике полупроводников обусловлен тем, что, варьируя состав твердого раствора, можно целенаправленно в широких пределах изменять фундаментальные характеристики кристалла. Кроме того, тот факт, что распределение атомов по узлам кристаллической решетки является неупорядоченным, приводит к появлению новых свойств как в структуре электронных, так и колебательных состояний. Физические свойства твердых растворов во многих отношениях определяются флуктуациями состава. В частности, именно флуктуации состава формируют оптические характеристики этих кристаллов как в области края собственного поглощения, так и в глубине запрещенной зоны; они влияют на электронные и колебательные степени свободы и изменяют такие параметры как электро- и теплопроводность. Трудности в изучении твердых растворов обусловлены прежде всего различием в химических свойствах составляющих атомов, в результате чего свойства твердого раствора могут заметно отличаться от свойств идеального раствора. Как правило, смешиваемые кристаллы имеют более или менее различающиеся постоянные кристаллической решетки, что приводит к структурным нарушениям и существенно влияет на физические явления в изоэлектронных твердых растворах.

Изотопические твердые растворы представляют собой системы, практически свободные от тех возмущений, которые возникают из-за разницы в химических свойствах элементов, и именно этот факт дает возможность изучать в чистом виде эффекты статистики случайных флуктуаций состава. С другой стороны, существуют такие проблемы в изучении изотопических твердых растворов, как трудности с относителем малой величиной возмущения, поскольку разность масс двух изотопов  $\Delta M_{12}$ , как правило, мала ( $\Delta M_{12}/M_{1,2} \ll 1$ ) по сравнению с массами каждого из изотопов  $M_1$  и  $M_2$ . Хорошо

известные исключения из этого правила — изотопы H и Li в кристаллах, которые интенсивно изучались различными методами. Вместе с тем твердые растворы изотопов с малыми различиями в массах  $\Delta M_{12}/M_{1,2}$  дают интересную возможность для изучения эффектов крупномасштабных флуктуаций состава, поскольку следует ожидать, что именно такие флуктуации будут определять рассеяние в этом случае. Эффективными методами экспериментального исследования флуктуаций является изучение колебаний решетки методами Раман- и ИК-спектроскопии при низких температурах.

Колебательные спектры твердых растворов изучались в ряде теоретических работ, где были предложены и испытаны различные модели и подходы. Приближение когерентного потенциала [1] использует ту идею, что спектр неупорядоченной системы можно классифицировать на языке квантовых состояний упорядоченного кристалла. Феноменологические методы случайных элементарных изосмещений (REI) и его модификация (MREI) [2,3] (см. также ссылки в [2]) были развиты также для описания динамики кристаллических решеток твердых растворов. Флуктуации состава приводят к неоднородному уширению фононных линий твердых растворов.

Уширение фононных линий описывалось до сих пор с использованием так называемого приближения одноузельных флуктуаций как в теории возмущений, так и в методе когерентного потенциала. Это оказывается непригодным как в случае сколько-нибудь больших концентраций, так и в тех случаях, когда существенны крупномасштабные флуктуации, т.е. именно в тех случаях, которые реализуются в изотопических твердых растворах.

Предлагаемый подход к проблеме предполагает, что концепция фононов, характеризуемых волновым вектором, может быть использована для описания колебательного движения системы в нулевом приближении. Для описания флуктуаций в изотопических твердых

растворах будем использовать точные результаты теории протекания в области их применимости и найдем приближенное решение во всей остальной области концентраций, сшивая его с результатами, следующими из теории протекания. В расчетах будем использовать соотношения теории протекания для кубической гранецентрированной решетки, имея в виду слабо искаженную подрешетку гексагональных кристаллов SiC.

## 2. Приближение виртуального кристалла

Простейшее приближение, используемое для описания динамики кристаллической решетки твердого раствора, основано на замене реальных атомов в „испорченной“ подрешетке атомом, имеющим усредненную массу  $\bar{M} = cM_A + (1 - c)M_B$ . Такая замена устраняет основную трудность, возникающую при описании динамики твердого раствора, а именно случайный характер размещения по узлам подрешетки атомов  $A$  и  $B$ . Возникающий при таком усреднении „виртуальный“ кристалл имеет колебательный спектр упорядоченного кристалла, который может быть рассчитан известными методами. Это приближение можно использовать с достаточными основаниями в тех случаях, когда возмущение, вносимое при замещении, можно считать слабым. Количественная оценка „силы“ возмущения, связанного с различием масс атомов, определяется величиной  $\epsilon_A = (M_A - \bar{M})/\bar{M}$  для узлов, занятых атомами  $A$ , и величиной  $\epsilon_B = (M_B - \bar{M})/\bar{M}$  для узлов, занятых атомами  $B$ . Обе эти величины должны быть много меньше соответствующих критических значений для того, чтобы оправдать приближение виртуального кристалла. В тех случаях когда одно или оба эти условия нарушаются, приближение виртуального кристалла может быть использовано только как нулевое приближение для более последовательного решения задачи и не может претендовать на описание динамики неупорядоченной решетки.

2.1. Зависимость от концентрации уширения рамановской линии. Рамановское рассеяние первого порядка дает спектр колебательных мод, которые активны в рассеянии в соответствии с определенными правилами отбора. В регулярных кристаллах существует дальний порядок, в результате чего в рассеянии могут проявляться только фононы с малыми волновыми векторами, равными разности волновых векторов падающего и рассеянного фотонов. Этот закон сохранения нарушается в системах с нарушенным дальним порядком, и количественные данные о характере этого нарушения являются важной характеристикой твердого раствора.

Наиболее важным механизмом нарушения закона сохранения в изотопических твердых растворах является рассеяние фононов на флуктуациях состава. Формальное решение колебательной задачи в неупорядоченной системе может быть получено путем замены функции Грина идеального кристалла на функцию Грина неупо-

рядоченной системы [1]

$$G_{jj,q\mathbf{q}}^0(\omega \pm i0) \rightarrow G_{jj,q\mathbf{q}}(\omega \pm i0) = \frac{1}{\omega^2 - \omega^2(j\mathbf{q}) - t_{jj,q\mathbf{q}}(\omega \pm i0)}. \quad (1)$$

Здесь  $t$  есть комплексная матрица рассеяния

$$t_{jj,q\mathbf{q}}(\omega \pm i0) = \Delta_{j\mathbf{q}}(\omega) \mp i\gamma_{j\mathbf{q}}(\omega). \quad (2)$$

Вещественная и мнимая части матрицы рассеяния дают сдвиг и уширение фононной линии

$$\sigma(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \omega) \sim \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k} + \mathbf{k}') \times \frac{\gamma_{j\mathbf{q}}(\omega)}{[\omega^2 - \omega_{\mathbf{q},j}^2 - \Delta_{j\mathbf{q}}(\omega)]^2 + \gamma_{j\mathbf{q}}^2(\omega)}. \quad (3)$$

Вещественная и мнимая части матрицы рассеяния связаны преобразованием Гильберта

$$\Delta_{j\mathbf{q}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma_{j\mathbf{q}}(\omega_1)}{(\omega - \omega_1)_P} d\omega_1,$$

где индекс  $P$  справа означает главное значение интеграла.

Если  $\gamma_{j\mathbf{q}}(\omega) \ll \omega_{\mathbf{q},j}$ , то можно применить приближение лоренцового контура, т. е. использовать допущение

$$\gamma_{j\mathbf{q}}(\omega) \rightarrow \gamma_{j\mathbf{q}}(\omega_{\mathbf{q},j}) \quad (4)$$

и аналогичное приближение для сдвига частоты  $\Delta_{j\mathbf{q}}(\omega) = \Delta_{j\mathbf{q}}(\omega_{\mathbf{q},j})$ . В общем случае соотношение (3) приводит к более сложному контуру линии, который при  $\omega$ , далеких от резонансной частоты  $\omega_{\mathbf{q},j}$ , соответствует взвешенной однофононной плотности состояний.

Для описания матрицы рассеяния и функции Грина фононов используется приближение многократного рассеяния [1,4]. Для кристаллов с дефектами замещения процедура расчетов развита в работах [5–9]. Динамическая матрица кристалла  $\mathbf{L}$  может быть представлена в виде

$$\mathbf{L} - \delta\mathbf{L}, \quad (5)$$

где возмущение в случае изотопического замещения описывается матрицей  $\delta\mathbf{L}$

$$\delta L_{\alpha\beta}(lk; l'k') = (M_k - M_{lk})\omega^2 \delta_{ll'} \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}, \quad (6)$$

индексы  $l$  и  $k$  нумеруют элементарные ячейки и атомы в них, а индексы  $\alpha$  и  $\beta$  — проекции на координатные оси.

Усреднение по положениям рассеивающих центров позволяет выразить усредненную матрицу рассеяния  $\bar{\mathbf{t}}$  через функцию Грина неупорядоченного кристалла  $\mathbf{G}(\omega)$  и амплитуду возмущения  $\delta\mathbf{V}$

$$\bar{\mathbf{t}}(\omega) = \overline{\delta\mathbf{V}\mathbf{G}(\omega)\delta\mathbf{V}}, \quad (7)$$

где

$$\delta V_{\alpha\beta}(lk; l'k') = M_k^{-1/2} \delta L_{\alpha\beta}(lk; l'k') M_{k'}^{-1/2}. \quad (8)$$

Далее рассмотрим различные приближения для вычисления матрицы рассеяния.

2.2. Приближение малой концентрации  $c \ll 1$  или  $(1-c) \ll 1$ . Значительное упрощение описания динамики достигается в том случае, когда концентрация атомов одного сорта мала. Критерием малости концентрации в первом приближении может служить малое число пар замещающих атомов  $n_2$ , занимающих соседние узлы подрешетки, по сравнению с числом изолированных атомов  $n_1$ . Теория протекания для гранецентрированной кубической решетки (подрешетки) в области  $c \ll 1$  дает для отношения  $n_2/n_1$  величину  $\approx 6c$ . Таким образом, для случайного распределения атомов по узлам подрешетки  $n_2/n_1 < 0.1$  при  $c < 0.017$ . Этот подсчет показывает, что приближение малой концентрации для твердых растворов действительно может реализовываться только при очень малых значениях  $c \ll 1$  или  $(1-c) \ll 1$ .

2.2.1. Одноузельное рассеяние в первом борновском приближении. Введем усредненную массу атома в возмущенной подрешетке

$$\overline{M}_k = cM_A + (1-c)M_B. \quad (9)$$

Одноузельный процесс в первом борновском приближении описывается выражением

$$\begin{aligned} \text{Im} \overline{t_{jj;k-k',k-k}(\omega)} &= \gamma_{jk-k'}(\omega) \\ &= \left\{ c \left( \frac{\delta M_A \omega^2}{M_B} \right)^2 + (1-c) \left( \frac{\delta M_B \omega^2}{M_B} \right)^2 \right\} \\ &\times \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}_j} |\overline{w}(k|\mathbf{k}-\mathbf{k}', j) \overline{w}(k|\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{q}, j_1)|^2 \\ &\times \pi \delta[\omega^2 - \omega_{j_1}^2(\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{q})], \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\delta M_A = (M_A - \overline{M}_k)$  и  $\delta M_B = (M_B - \overline{M}_k)$  в узлах решетки занятых изотопами  $A$  и  $B$  соответственно.

Подстановка (10) и соответствующей вещественной части матрицы рассеяния в (3) дает уширенный контур однофононного рассеяния. Как видно из (10), правая часть этого выражения содержит интеграл по волновым векторам, что означает нарушение закона сохранения волнового вектора за счет упругого рассеяния фонона. Вводя обозначение

$$\frac{M_A - M_B}{M_B} = \varepsilon, \quad (11)$$

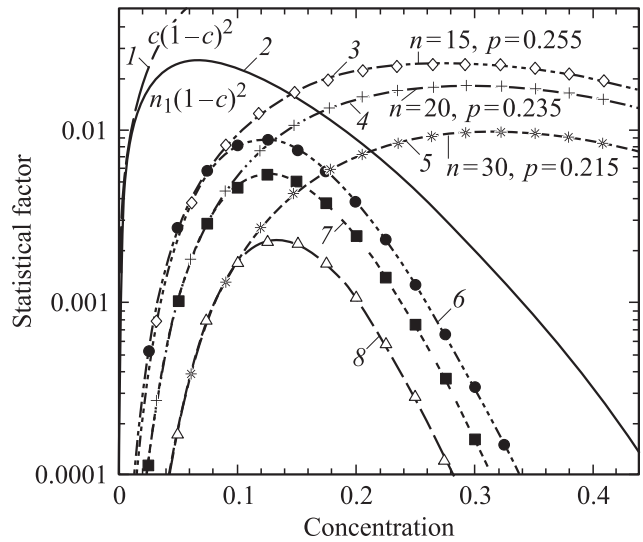
представим (10) в виде

$$\begin{aligned} \gamma_{jk-k'}(\omega) &= \text{Im} \{ \mathcal{F}_1[c, (1-c)](\varepsilon\omega^2)^2 G_{jj}^A(lk, lk; \omega - i0) \\ &+ \mathcal{F}_1[(1-c), c](\varepsilon\omega^2)^2 G_{jj}^B(lk, lk; \omega - i0) \}, \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\mathcal{F}_1[x, y] = xy^2 \quad (13)$$

представляют собой статистические факторы, а динамические факторы — функции  $G_{jj}^A(lk, lk; \omega - i0)$  и



**Рис. 1.** Статистические множители для рассеяния фононов. 1 — множитель для одноузельного приближения  $\mathcal{F}_1[c, (1-c)]$ . 2 — множитель для одноузельного рассеяния, следующий из теории протекания  $\mathcal{F}_{n_s}[c, (1-c)]$  для кластера  $s = 1$ . 3, 4 и 5 — кластерные статистические множители  $\sum_{s \geq s_0} \mathcal{F}_{n_s}[c, (1-c)]$  для  $s_0 = 3, 4$  и 6 соответственно. Кривые 6, 7 и 8 — статистические факторы  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c(1-c)]$  для  $n = 15, 20$  и 30 при  $\bar{p} = 0.255, 0.235$  и 0.215 соответственно.

$G_{jj}^B(lk, lk; \omega - i0)$  — выражаются через одноузельную функцию Грина решетки

$$\begin{aligned} G_{jj}^A(lk, lk; \omega - i0) &= G_{jj}^B(lk, lk; \omega - i0) \\ &= \sum_{\alpha\beta} w_\alpha(k|\mathbf{k}-\mathbf{k}', j) G_{\alpha\beta}^0(lk, lk; \omega - i0) w_\beta^*(k|\mathbf{k}-\mathbf{k}', j), \end{aligned} \quad (14)$$

т.е. представляют собой взвешенные определенным образом плотности фононных состояний. Поведение  $\mathcal{F}_1[c, (1-c)]$  показано на рис. 1.

Равенство  $G^A$  и  $G^B$  приводит к упрощению статистического фактора

$$\{ \mathcal{F}_1[c, (1-c)] + \mathcal{F}_1[(1-c), c] \} (\varepsilon\omega^2)^2 = c(1-c)(\varepsilon\omega^2)^2, \quad (15)$$

которое делает очевидной симметрию полученного выражения относительно средней точки  $c = 0.5$ . Однако эта симметрия нарушается при выходе за пределы первого борновского приближения.

Из выражения (12) следует, что можно говорить о двух сторонах проблемы — динамической и статистической, причем в рассмотренном простейшем случае одноузельных флуктуаций эти две стороны задачи можно разделить. Предположение о том, что полученная для простейшего случая форма решения задачи остается справедливой и для статистических флуктуаций произвольного масштаба, позволяет найти основные характеристики флуктуаций, которые объясняют наблюдаемую

в твердых растворах зависимость неоднородного уширения фоннных линий от состава твердого раствора во всем диапазоне концентраций.

Как будет показано далее, статистические факторы, определяющие зависимость уширения от состава, можно достаточно точно вычислить, а динамическую часть задачи можно свести к двум прозрачным по своему физическому смыслу параметрам. Приближение одноузельных флуктуаций, которое часто используется при рассмотрении задачи рассеяния, имеет очень ограниченную область применения, а именно оно применимо лишь в предельных случаях малых значений  $c$  или  $(1-c)$ . Корректно оценить интервал применимости этого приближения можно, используя теорию протекания.

2.2.2. Различные подходы при описании одноузельного рассеяния. Наиболее часто используемое усовершенствование описания одноузельного рассеяния достигается путем использования приближения виртуального кристалла для описания спектра фононов  $\omega_j^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{q}) \rightarrow \omega_j^2(c; \mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{q})$ . Это позволяет использовать полученное выражение как интерполяционную формулу во всем интервале концентраций. Однако существуют два соображения, которые показывают, что эта процедура недостаточна.

Первое связано с тем, что первое борновское приближение применимо лишь в пределе очень слабого рассеяния. Неоднократно предпринимались попытки преодолеть эту проблему [1,4,6,7]. Наиболее разработанный подход связан с приближением когерентного потенциала [1,4], целью которого является получение самосогласованного решения задачи рассеяния.

Мы рассмотрим другой подход, который принимает во внимание бесконечное число поправок высшего порядка по концентрации и приводит к выражению для затухания в виде

$$\gamma_{j\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\omega) = \text{Im} \left\{ \mathcal{F}_1[c, (1-c)](\varepsilon\omega^2)^2 G_{jj}^A(l\mathbf{k}, l\mathbf{k}; \omega - i0) + \mathcal{F}_1[(1-c), c](\varepsilon\omega^2)^2 G_{jj}^B(l\mathbf{k}, l\mathbf{k}; \omega - i0) \right\}, \quad (16)$$

где теперь динамические факторы выражаются через перенормированные одноузельные функции Грина

$$G_{jj}^A(l\mathbf{k}, l\mathbf{k}; \omega - i0) = \frac{\sum_{\alpha\beta} w_\alpha(k|\mathbf{k} - \mathbf{k}', j) G_{\alpha\beta}^0(l\mathbf{k}, l\mathbf{k}; \omega - i0) w_\beta^*(k|\mathbf{k} - \mathbf{k}', j)}{1 - (1-c)\varepsilon\omega^2 \sum_\alpha G_{\alpha\alpha}^0(l\mathbf{k}, l\mathbf{k}; \omega - i0)}, \quad (17)$$

$$G_{jj}^B(l\mathbf{k}, l\mathbf{k}; \omega - i0) = \frac{\sum_{\alpha\beta} w_\alpha(k|\mathbf{k} - \mathbf{k}', j) G_{\alpha\beta}^0(l\mathbf{k}, l\mathbf{k}; \omega - i0) w_\beta^*(k|\mathbf{k} - \mathbf{k}', j)}{1 + c\varepsilon\omega^2 \sum_\alpha G_{\alpha\alpha}^0(l\mathbf{k}, l\mathbf{k}; \omega - i0)}. \quad (18)$$

Эти выражения показывают различие в эффективностях рассеяния на узлах, занятых атомами  $A$  и  $B$ . В зависимости от величины и знаков  $\varepsilon$  и  $\sum_\alpha G_{\alpha\alpha}^0(l\mathbf{k}, l\mathbf{k}; \omega + i0)$  рассеяние будет более эффективно на первом типе

атомов или на втором. Симметрия выражения относительно  $c$  и  $(1-c)$  нарушается очевидным образом. Замена  $G_{\alpha\beta}^0(l\mathbf{k}, l\mathbf{k}; \omega - i0)$  соответствующей функцией в приближении виртуального кристалла позволяет провести интерполяционную процедуру и в этом случае.

Далее показано, что серьезным недостатком одноузельного приближения, как это следует из теории протекания [10–13], остается значительная неточность в подсчете числа одноузельных флуктуаций, что мешает его использованию в широкой области концентраций.

### 3. Рассеяние на кластерах, образованных атомами замещения

По мере повышения концентрации твердого раствора увеличивается количество кластеров атомов, замещающих атомы основной решетки. Однозначное определение понятия решеточного кластера и правила подсчета числа кластеров при определенном составе твердого раствора дает решеточная теория протекания, если распределение атомов по узлам подрешетки является случайным.

Распределение примесных атомов по кластерам различного размера важно знать в области концентраций ниже порога протекания по решетке. Один и те же конфигурации распределения атомов в одной и той же подрешетке могут истолковываться как кластеры разных типов (например, кластеры, образуемые атомами, сидящими в соседних узлах решетки, или кластеры, образуемые связями между ближайшими атомами, и т.п.). Рассматривая влияние дефекта массы на динамику решетки, мы в первую очередь должны иметь в виду кластеры, образуемые атомами, занимающими ближайшие узлы. Для гранцентрированной кристаллической решетки ( $fcc$ ) для протекания по узлам критической концентрацией является величина  $c_{cr}^l \approx 0.2$ . При заполнении подрешетки  $fcc$  на двадцать процентов атомами данного сорта возникает протекательный кластер. При меньших концентрациях  $c < 0.2$  в подрешетке существуют только кластеры конечных размеров. Количество кластеров размера  $s$  в расчете на один узел подрешетки дается выражением

$$n_s = \sum_t g_{s,t} c^s (1-c)^t, \quad (19)$$

где  $g_{s,t}$  — число различных реализаций кластеров размера  $s$ , имеющих периметр  $t$ . Если речь идет о кластерах атомов  $A$  в подрешетке, заполненной атомами двух сортов  $A$  и  $B$ , то  $N_A = N_c = \sum_s s n_s$ , где  $N$  — число узлов подрешетки в рассматриваемом объеме и  $N_A$  — число атомов сорта  $A$ .

Корреляционная длина

$$\xi \sim a_0 / |1 - c/c_{cr}^l| \gamma, \quad (20)$$

где  $\gamma \approx 1.66$  есть критический индекс, дает при  $c < 0.2$  средний размер кластера при данной концентрации. Как

видно, средний размер кластера критически возрастает при приближении к порогу протекания. При этом количество кластеров быстро убывает, а количество атомов сорта  $A$ , распределенных по кластерам разных размеров, равно  $N_A = N_C$ .

Отметим симметрию, имеющую место для твердых растворов, которая состоит в том, что аналогичные соотношения годятся и для атомов сорта  $B$  в области  $c > 0.8$ . При этом выражения для числа кластеров атомов и для соответствующей корреляционной длины получаются из предыдущих соотношений заменой  $c \rightarrow (1 - c)$ . В интервале концентраций  $0.2 < c < 0.8$  атомы обоих сортов образуют протекающие кластеры различной мощности, которая определяется концентрацией.

Важным свойством статистики кластеров является то, что  $\sum_{s \geq s_0} n_s \approx n_{s_0}$ . Таким образом, сумму кластеров разных размеров определяет младший член этой суммы. Это означает, что, если по тем или иным соображениям для описания динамики решетки необходимо рассмотреть влияние кластеров размерами  $s \geq s_0$ , достаточно учесть кластеры размера  $s_0$ .

Так, если локализованное или отщепленное состояние образуется кластерами размера  $s_0$  и старше, полное число локализованных или отщепленных состояний с хорошей точностью равно  $n_{s_0}$ . Как и в случае одноузельных кластеров, в данном случае можно говорить о такой характеристике, как радиус локализации  $r_0$ . Для описания системы „взаимодействующих“ локализованных или отщепившихся состояний можно использовать статистику перекрывающихся сфер радиуса  $R_{int}$ .

Описание динамики решетки сводится таким образом к решению динамической задачи о колебаниях решетки, содержащей кластер размера  $s_0$ , и последующему анализу состояний, возникающих в результате перекрытия областей существования волновых функций кластеров, число которых равно  $n_{s_0}$ . Проблем перекрытия возникает при условии, что  $R_{int}/a_0$  оказывается больше и порядка среднего расстояния между кластерами  $a_0/n_{s_0}^{1/3}$ .

Количество кластеров данного размера нарастает с увеличением концентрации в твердом растворе лишь до определенного предела. Так, для одноузельных кластеров их число в расчете на один узел подрешетки дается выражением  $n_1(c) = c(1 - c)^t = c(1 - c)^{12}$ . Эта функция достигает максимума при  $c_{\max}^1 = 1/(1 + t) \approx 0.077$ . Для кластеров размера  $s$  можно написать  $n_s(c) = c^s(1 - c)^{\bar{t}(s)}$ , где  $\bar{t}(s)$  — усредненный по конфигурациям кластеров периметр для кластеров данного размера, который растет вместе с размером кластера  $s$ . В результате концентрация, при которой достигается максимум  $n_s$ , дается выражением  $c_{\max}^s = s/(s + \bar{t}(s))$ . Поскольку  $\bar{t}(s)$  растет медленнее чем  $s$ ,  $c_{\max}^s$  при увеличении  $s$  смещается в сторону больших  $c$ . Так, для  $fcc$  максимальное число кластеров размером  $s = 9$  достигается при  $c_{\max}^9 \approx 0.145$ . Однако максимальное число

кластеров быстро убывает с увеличением размера  $s$ . Так, если максимальная концентрация одноузельных кластеров составляет для  $fcc$   $n_1^{\max} \approx 0.029$ , для кластеров размера  $s = 9$  эта величина уменьшается до  $n_9^{\max} \approx 0.0005$ .

Кластеры старших размеров начинают играть роль в формировании спектра в том случае, когда возмущение, вносимое кластерами меньших размеров, недостаточно, чтобы отщепить локальное или щелевое колебание. Для кластеров данного размера  $s_0$ , как и в случае одноузельных кластеров, можно найти критическое значение возмущения, которое приводит к отщеплению локализованных состояний. Так же как и в случае одноузельного кластера, в принципе возможно формирование протекания по локализованным состояниям, которые образованы кластерами размера  $s_0$ . Отличие от одноузельного кластера возникает в данном случае из-за того, что в случае кластеров достаточно большого размера критическая граница величины возмущения определяется с некоторым разбросом  $\pm \delta s_0$ , определяемым зависимостью вносимого кластером возмущения от формы кластера. Этот разброс возрастает с размером рассматриваемых кластеров.

Следствием таких флуктуаций размеров кластера будет размытие отщепившейся колебательной моды и ухудшение условия для реализации двумодового поведения твердого раствора.

Таким образом, в области  $c < c_{cr}^1$  можно выделить область концентраций, где при достаточной величине возмущения динамика решетки твердого раствора будет определяться кластерами такого размера, что их число будет не слишком мало для образования отщепившейся моды.

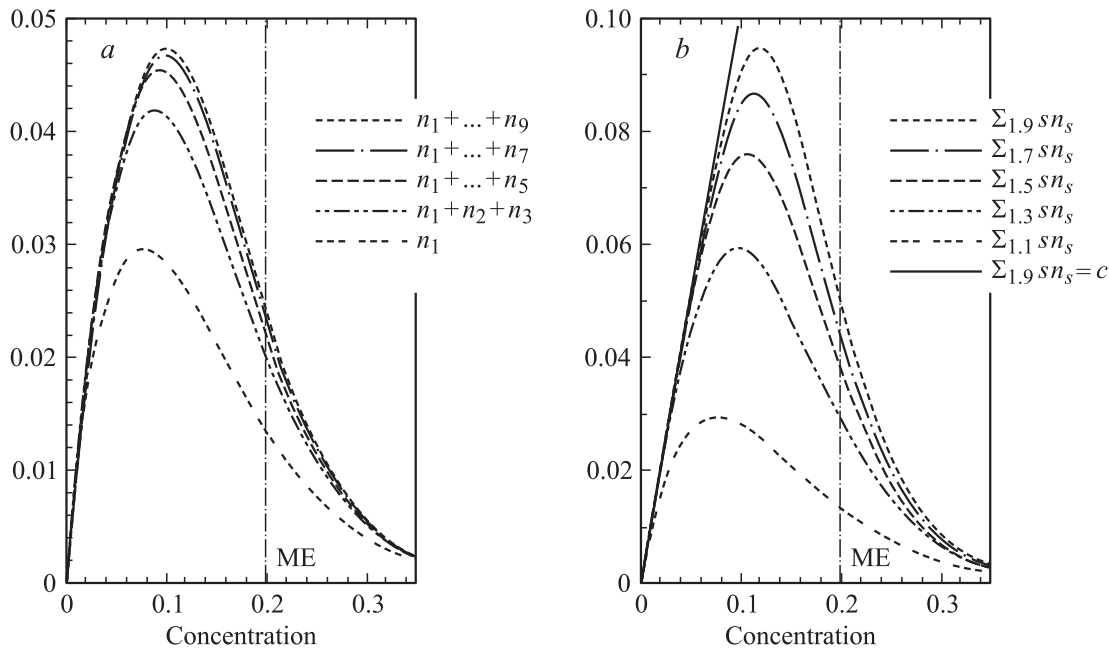
Рассматривая рассеяние фонона на кластерах, мы снова имеем два источника зависимости уширения от композиции твердого раствора, а именно статистический фактор, определяющий число рассеивающих центров, и перенормировку плотности фононных состояний.

Предположим, что определяющее значение для зависимости от концентрации имеют статистические факторы, и сведем задачу о концентрационной зависимости уширения фононных линий к нахождению этих факторов. В результате для уширения колебательной полосы можно написать

$$\gamma_{jk-k'}(\omega) \sim \left\{ \sum_{s \geq s_0} \mathcal{F}_{n_s}[c, (1 - c)] G_A + \sum_{s' \geq s'_0} \mathcal{F}_{n_{s'}}[(1 - c), c] G_B \right\}. \quad (21)$$

Здесь суммирование в правой части выражения производится по размерам кластеров  $s \geq s_0$  и  $s' \geq s'_0$ . Функции, имеющие статистическое происхождение, есть

$$\mathcal{F}_{n_s}[c, (1 - c)] = n_s \{c, (1 - c)\} (1 - c)^2 \quad (22)$$



**Рис. 2.** *a* — концентрация кластеров в *fcc* кристаллической решетке. *b* — правило сумм для кластеров (прямая линия) и частичные суммы, которые показывают количество изотопов, содержащихся в кластерах разного размера.

и

$$\mathcal{F}_{n_s}[(1-c), c] = n_s \{(1-c), c\} c^2, \quad (23)$$

где  $n_s \{c, (1-c)\}$  есть концентрация кластеров, состоящих из  $s$  атомов  $A$  (19), а  $n_s \{(1-c), c\}$  определяются выражением (19) с заменой аргумента  $c$  и  $(1-c)$ , и наоборот. Выражения для  $n_s$  для различных кристаллических решеток даны в [13]. На рис. 2 приведены зависимости от концентрации для сумм кластеров разного размера, а также для количества атомов, образующих кластеры.

Множители  $G_A$  и  $G_B$  в (21) представляют собой соответствующие плотности состояний, их можно найти в результате решения динамической задачи и в общем случае они зависят от  $\omega$ , от концентрации твердого раствора и от  $s$ . Будем рассматривать эти функции как численные параметры для того, чтобы описать абсолютные величины эффективности рассеяния и относительной роли флуктуаций атомов  $A$  и  $B$ .

Суммирование по  $s$  в (21) ограничено снизу, чтобы выделить наиболее существенную группу кластеров с точки зрения их влияния на колебательные состояния. Что касается верхнего предела суммирования, то нет необходимости его ограничивать, принимая во внимание быструю сходимость такого рода сумм. Это же обстоятельство позволяет надеяться на то, что динамические факторы  $G_A$  и  $G_B$ , определенные для наиболее эффективного размера  $s_0$ , будут достаточно хорошей аппроксимацией и для всей суммы по  $s$ .

На рис. 1 показан статистический фактор для одноузельного рассеяния  $F_1[c, (1-c)]$ , найденный при-

ближенно и с использованием теории протекания  $\mathcal{F}_{n_1}[c, (1-c)]$  (кривые 1 и 2 соответственно). Из сравнения кривых 1 и 2 можно сделать вывод, что область применимости одноузельного приближения ограничена концентрацией 2%. При рассмотрении рассеяния на центрах конечных размеров необходимо учитывать ограничение на величину изменения волнового вектора в процессе рассеяния. Интервал волновых векторов, разрешенных в рамановском процессе первого порядка при рассеянии фонона на центрах конечных размеров, будет меньше, чем при рассеянии на точечном дефекте, и будет определяться обратной величиной размера рассеивающего центра.

Если ограничиваться учетом рассеяния на кластерах минимального размера, получаем

$$\gamma_{jk-k'}(\omega) \sim \{\mathcal{F}_{n_1}[c, (1-c)]G_A + \mathcal{F}_{n_1}[(1-c), c]G_B\}, \quad (24)$$

где  $G_A$  и  $G_B$  определены мнимыми частями функций (17)–(18). Полученное выражение представляет собой наилучшее возможное приближение для описания одноузельного рассеяния.

На рис. 2 показаны также некоторые из сумм  $\mathcal{F}_{n_s}[c, (1-c)]$  для кластеров различного размера. Множитель  $\mathcal{F}_{n_1}[c, (1-c)]$  и суммы  $\mathcal{F}_{n_s}[c, (1-c)]$  для  $s \geq 3, 4$  и 6 на рис. 2 демонстрируют быстрое убывание числа кластеров и эффективности рассеяния с увеличением размера кластера  $s$  и концентрации  $c$ . Таким образом, становится очевидным, что для описания рассеяния во всем интервале концентраций необходимо рассмотреть флуктуации более общего характера.

#### 4. Флуктуации состава твердого раствора при произвольной концентрации составляющих

Рассеяние на кластерах не слишком большого размера доминирует до концентраций  $c \approx 0.10-0.12$ , а при дальнейшем увеличении концентрации  $c$  наибольший вклад в рассеяние вносят относительно компактные фрагменты кластеров большого размера. Поиск размеров и числа таких компактных областей удобно провести во всей области концентраций  $c$  как выше, так и несколько ниже порога протекания. При этом используются данные о числе не слишком больших кластеров для того, чтобы решить задачу, полученное при произвольной концентрации, с кластерным решением при  $c \approx 0.10-0.12$ . Выше порога протекания,  $c > 0.2$ , почти все атомы  $A$  принадлежат протекательному кластеру [10–13]. Аналогичное утверждение справедливо и для атомов  $B$  при  $(1-c) > 0.2$ . При хаотическом распределении атомов двух сортов неизбежно возникают такие области, где концентрация заметно отличается от среднего по кристаллу значения. Размер таких областей и величина отклонения концентрации от среднего значения, а также амплитуда вносимого каждым атомом возмущения определяют эффективность рассеяния фонона на такой флуктуации и интервал волновых векторов фононов, передаваемых в процессе рассеяния. Прежде всего найдем вероятность флуктуаций состава твердого раствора при случайном заполнении объема, содержащего  $n$  узлов решетки, атомами первого и второго видов со средней концентрацией  $c$  и  $(1-c)$  соответственно при отклонении от среднего состава твердого раствора на величину  $\bar{p}$ . Вероятность найти конфигурацию, содержащую  $n_{c+\bar{p}} = n(c+\bar{p})$  атомов первого вида и  $n_{1-c-\bar{p}} = n(1-c-\bar{p})$  атомов второго вида, пропорциональна биномиальному коэффициенту и выражается как

$$W_{n\bar{p}}^n = \frac{n!}{n_{c+\bar{p}}! n_{1-c-\bar{p}}!} c^{n_{c+\bar{p}}} (1-c)^{n_{1-c-\bar{p}}}, \quad (25)$$

где возможное отклонение  $n_{\bar{p}} = n\bar{p}$  ограничено интервалом

$$-n_c \leq n_{\bar{p}} \leq n_{1-c}. \quad (26)$$

При достаточно большом  $n$  факториалы  $n$ ,  $n_{c+\bar{p}}$  и  $n_{1-c-\bar{p}}$  можно представить в континуальной форме с помощью формулы Стирлинга

$$n! = \sqrt{2\pi n} \exp(n \ln n - n). \quad (27)$$

Это ведет к выражению

$$W_{n\bar{p}}^n = \sqrt{\frac{1}{2\pi n(c+\bar{p})(1-c-\bar{p})}} \times \left(\frac{c}{c+\bar{p}}\right)^{n(c+\bar{p})} \left(\frac{1-c}{1-c-\bar{p}}\right)^{n(1-c-\bar{p})}, \quad (28)$$

где отклонение  $\bar{p}$  от среднего состава твердого раствора  $c$  ограничено неравенствами

$$-c \leq \bar{p} \leq 1-c. \quad (29)$$

Величина  $(n(c+\bar{p})(1-c-\bar{p}))^{1/2} = (\overline{\delta n^2})^{1/2}$  представляет собой средне-квадратичное отклонение размера флуктуации. Все флуктуации с размером в пределах  $n \pm (\overline{\delta n^2})^{1/2}/2$  имеют примерно одинаковую эффективность как рассеивающие центры, поэтому их нужно учесть одновременно. Умножая (28) на  $(\overline{\delta n^2})^{1/2}$  и на квадрат амплитуды потенциала рассеяния, которая пропорциональна  $(1-c)^2$ , получаем композиционную зависимость уширения фононной линии

$$\gamma_{jk-k'}(\omega) \sim \{ \mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)] G_A + \mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c \leftrightarrow (1-c)] G_B \}, \quad (30)$$

где

$$\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)] = \frac{(1-c)^2}{\sqrt{2\pi}} \times \left(\frac{c}{c+\bar{p}}\right)^{n(c+\bar{p})} \left(\frac{1-c}{1-c-\bar{p}}\right)^{n(1-c-\bar{p})}, \quad (31)$$

$$\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[(1-c), c] = \frac{c^2}{\sqrt{2\pi}} \times \left(\frac{1-c}{1-c+\bar{p}}\right)^{n(1-c+\bar{p})} \left(\frac{c}{c-\bar{p}}\right)^{n(c-\bar{p})}. \quad (32)$$

Здесь  $G_A$  и  $G_B$  — динамические факторы, аналогичные введенным ранее в (16) и (21). Параметры  $G_A$  и  $G_B$  в общем случае являются функциями частоты и имеют смысл взвешенной плотности однофононных состояний ветви  $j$ . Первое слагаемое (30) описывает рассеяние фонона на флуктуациях, содержащих избыточное число  $n\bar{p}$  атомов сорта  $A$  по сравнению с их средним числом  $nc$  в объеме, содержащем  $n$  узлов решетки. Второе слагаемое описывает рассеяние на флуктуациях с избыточным числом  $n\bar{p}$  атомов  $B$  в таком же объеме. Заметим, что функции (31) и (32) преобразуются одна в другую путем замены аргумента  $c$  на  $(1-c)$ .

Фактор  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]$  представляет собой хорошо определенную функцию состава твердого раствора в интервале  $0 \leq c \leq (1-\bar{p})$  и описывает вероятность появления потенциала рассеяния вследствие отклонения на величину  $n\bar{p}$  от среднего числа  $nc$  атомов первого сорта в объеме, содержащем  $n$  узлов подрешетки. Как величина, так и форма зависимости от состава твердого раствора определяются размером  $n$  флуктуации и избыточной концентрацией атомов первого вида  $\bar{p}$ .

На рис. 1 показаны функции (31)–(32) для значений  $n = 15, 20$  и  $30$  при  $\bar{p} = 0.2$ . Последняя величина взята равной порогу протекания по узлам  $fcc$ -подрешетки. Эта величина делает возможным образование перколяционного кластера конечного размера  $n$  избыточными атомами, число которых есть  $n\bar{p}$ .

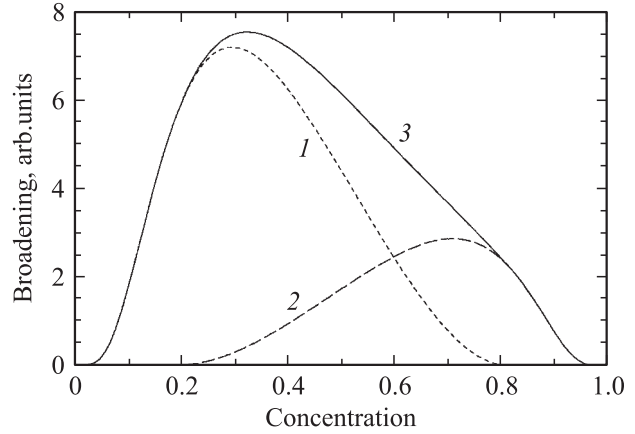
Сравнение функций (31)–(32) и статистических факторов (22)–(23) при  $s > 3$  и 5 в кластерной области показывает, что они хорошо сшиваются с этими кластерными факторами в области  $c < 0.2$ . Значение  $c = 0.2$  примерно соответствует порогу протекания в  $fcc$ -решетке, т.е. такая избыточная концентрация дает возможность сформировать избыточным атомам протекательный кластер конечного размера  $n$ . При этом выбор значения  $n$  определяется тем максимальным размером кластера, который учитывается при вычислении в кластерной области. Поскольку статистические факторы в кластерной области могут быть вычислены точно, совпадение результатов теории протекания и результатов вычислений в области высоких концентраций может служить хорошим критерием качества использованных приближений. Функция была получена суммированием вкладов всех флуктуаций в пределах среднестатистического отклонения от среднего размера флуктуации  $n$ . Принимая во внимание, что вероятность появления флуктуации с  $n\bar{p}$  избыточными атомами уменьшается экспоненциально с увеличением размера  $n$ , можно сказать, что функция дает хорошую оценку статистических факторов в вероятности рассеяния для всех флуктуаций размера  $n$  и больше.

Как зависимость от концентрации, так и величины  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]$  изменяются с изменением  $n$  и  $\bar{p}$ . Заметим, что множитель  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[(1-c), c]$  определен в интервале  $\bar{p} \leq c \leq 1$  и представляет собой зеркальное отражение в точке  $c = 0.5$  кривой (31).

Сравнение функций  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]$  при  $\bar{p} \approx 0.2$  со статистическими факторами для кластеров (22)–(23) при  $s_0 = 3, 4$  и 5 показывает, что их полное совпадение достигается в области малых концентраций  $c \leq 0.10$  при  $n\bar{p} \approx s_0$  путем небольших изменений  $n\bar{p}$ . Таким образом, мы видим, что функции  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]$  можно использовать для экстраполяции зависимости вероятности рассеяния от концентрации из области доминирования кластеров в область больших концентраций. Совпадение  $n\bar{p}$  и  $s_0$  показывает, что во всей области концентраций основную роль играют флуктуации примерно одинакового размера. Величины функций  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]$  хорошо определены в перколяционной теории, поэтому их можно использовать как критерий качества приближенных вычислений величины  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]$  в области высоких концентраций.

Функции  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]$  получены в результате суммирования по всем флуктуациям в пределах среднеквадратичного отклонения от флуктуации размера  $n$ , поскольку вероятность появления флуктуации с заданным числом лишних атомов  $n\bar{p}$  уменьшается экспоненциально с увеличением  $n$ . Поэтому функция  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]$  дает хорошую оценку статистического фактора для всех флуктуаций размера  $n$  и всех размеров больше  $n$ .

Следует отметить, что, как кажется на первый взгляд, в интервале концентраций ниже порога протекания  $0.1 \leq c \leq 0.2$  должно быть пригодно кластерное приближение. В действительности же суммы  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]$



**Рис. 3.** Типичная зависимость уширения фоновой линии от концентрации по (30). Кривая 1 представляет собой функцию  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]G_A$ , 2 — функцию  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c \leftrightarrow (1-c)]G_B$ , полученные для  $n = 20$  при  $\bar{p} = 0.235$ , 3 — сумма вкладов 1 и 2. Множители  $G_A$  и  $G_B$  выбраны произвольно.

оказываются быстро убывающими функциями концентрации уже при  $c > 0.1-0.12$ , в то время как экспериментальные данные по твердым растворам свидетельствуют о монотонном возрастании вероятности рассеяния фононов с ростом концентрации. Такое расхождение связано с быстрым убыванием числа кластеров по мере приближения к порогу протекания, которое сопровождается увеличением их размеров, поскольку количество кластеров ниже порога протекания нормировано в соответствии с суммой

$$N_A = N \sum_s s n_s. \quad (33)$$

В результате для объяснения монотонного перехода из области малых в область больших концентраций необходимо привлечь рассеяние на наиболее компактных фрагментах кластеров. Для этой цели пригодны функции  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]$ , которые описывают эту переходную область, как это показано на рис. 1.

Проведенные вычисления показывают, что зависимость вероятности рассеяния от концентрации в области  $c \leq 0.1$  очень чувствительна к размеру флуктуаций. Положение максимума функции  $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[c, (1-c)]$  также зависит от  $n$ , и, следовательно, может нести информацию о размере флуктуации. Полученные результаты позволяют заключить, что монотонная асимметричная относительно точки  $c = 0.5$  зависимость уширения фоновой линии от концентрации свидетельствует о случайном распределении атомов по узлам твердого раствора.

Следует также отметить, что приведенные на рис. 1 результаты для  $n = 30$  соответствуют линейному размеру флуктуации, примерно равному трем межатомным расстояниям в неупорядоченной подрешетке. Эта величина приводит к ограничению величин волновых векторов фононов, принимающих участие в рамановском рассеянии в соответствии с неравенством  $q \leq \pi/3a$ , где  $a$  есть постоянная решетки.



Типичный характер зависимости уширения фонной линии от концентрации твердого изотопического раствора показан на рис. 3.

Соотношения (31)–(32) дают возможность оценить число и размер флуктуаций и, следовательно, долю объема кристалла, занятую этими флуктуациями. Для флуктуаций размера  $n = 30$  при  $\bar{p} = 0.2$  только около процента объема кристалла занято флуктуациями данного сорта, и флуктуации остаются пространственно изолированными друг от друга. Это оправдывает использованное приближение многократного рассеяния для описания движения фононов.

## 5. Заключение

Исследована роль флуктуаций состава в изотопических твердых растворах. Развита теоретический подход для описания уширения и сдвига частоты фонных линий во всем диапазоне бинарного твердого раствора за счет флуктуаций состава. Определены тип и размер флуктуаций, ответственных за уширение фонных линий.

## Список литературы

- [1] B. Velicky, S. Kirkpatrick, H. Ehrenreich. *Phys. Rev.* **175**, 745 (1968).
- [2] I.F. Chang, S.S. Mitra. *Adv. Phys.* **20**, 359 (1971).
- [3] I.F. Chang, S.S. Mitra. *Phys. Rev.* **172**, 924 (1968).
- [4] R.J. Elliott, J.A. Krumhansl, P.L. Leath. *Rev. Mod. Phys.* **46**, 465 (1974).
- [5] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.N. Weiss. *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*. Academic Press, N.Y.–London (1963).
- [6] A.A. Maradudin. *Rep. Progr. Phys.* **XXVIII**, 331 (1965).
- [7] A.A. Maradudin. *Solid State Phys.* **18**, 273 (1966); **19**, 1 (1966).
- [8] M. Lannoo, P. Lengart. *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2409 (1969).
- [9] J. Bernholc, S.T. Pantelides. *Phys. Rev. B* **18**, 1780 (1978).
- [10] J.W. Essam. In: *Phase transitions and critical Phenomena*. Vol. 2: *Percolation and Cluster Size* / Eds. C. Domb, M.S. Green. Academic Press, London–N. Y. (1972). P. 197.
- [11] J.W. Essam. *Rep. Progr. Phys.* **43**, 833 (1980).
- [12] A. Bunde, S. Havlin. In: *Fractals and Disordered Systems* / Eds. A. Bunde, S. Havlin. Springer–Verlag, Berlin (1994). P. 51.
- [13] M.F. Sykes, D.S. Gaunt, M. Glen. *J. Phys. A: Math. Gen.* **9**, 1705 (1976).