

Низкочастотные особенности фононных спектров и низкотемпературная термодинамика неупорядоченных твердых растворов

И.А. Господарев, В.И. Гришаев, А.В. Еременко, М.С. Ключко, А.В. Котляр,
Е.В. Манжелей, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев

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

Статья поступила в редакцию 16 мая 2014 г., после переработки 10 июня 2014 г.,
опубликована онлайн 22 сентября 2014 г.

Для реалистичной модели кристаллической решетки на микроскопическом уровне проанализированы условия образования и характеристики квазилокальных колебаний. Исследована их эволюция с ростом концентрации примесных атомов. Показано, что формирование бозонных пиков обусловлено в первую очередь дополнительной дисперсией быстрых акустических фононов, причиной которой является рассеяние этих фононов (связанных с колебаниями атомов основной решетки) на квазилокальных колебаниях, локализованных на примесях. Продемонстрирована аналогия между бозонными пиками в неупорядоченных системах и первой особенностью ван Хофа в регулярных кристаллических структурах. Проанализированы проявления квазилокальных колебаний и бозонных пиков в поведении низкотемпературной теплоемкости и их изменение с ростом концентрации примесей.

Для реалістичної моделі кристалічної ґратки на мікроскопічному рівні проаналізовано умови утворення та характеристики квазілокальних коливань. Досліджено їхню еволюцію зі зростанням концентрації домішкових атомів. Показано, що формування бозонних піків обумовлено в першу чергу додатковою дисперсією швидких акустичних фононів, причиною якої є розсіювання цих фононів (що пов'язані з коливаннями атомів основної ґратки) на квазілокальних коливаннях, які локалізовані на домішках. Продемонстровано аналогію між бозонними піками в неупорядкованих системах і першою особливістю ван Хофа в регулярних кристалічних структурах. Проаналізовано прояви квазілокальних коливань та бозонних піків в поведінці низькотемпературної теплоємності та їхня зміна зі зростанням концентрації домішок.

PACS: **63.20.-e** Фононы в кристаллической решетке;
63.20.Mt Взаимодействие фононов с дефектами;
63.20.Pw Локализованные моды;
63.50.+x Колебательные состояния в неупорядоченных системах.

Ключевые слова: фононная плотность состояний, решеточная теплоемкость, спектральная плотность, функция Грина, якобиева матрица, неупорядоченный раствор.

1. Введение

При низких температурах колебательные термодинамические характеристики как упорядоченных, так и разупорядоченных структур определяются главным образом длинноволновыми акустическими фононами, чей закон дисперсии можно считать линейным. Такие фононы независимо от поляризации свободно распространяются вдоль всех кристаллографических направ-

лений, аналогично фононам в акустически изотропных средах. Из-за дискретности кристаллической решетки закон дисперсии фононов с ростом их частоты отклоняется от линейного. Кроме того, дополнительная дисперсия фононов может быть обусловлена сложностью кристаллической решетки или наличием дефектов. В этих случаях в фононном спектре могут возникать малодисперсионные квазилокализованные состояния, на которых происходит рассеяние быстрых акустических

фононов. Причем, начиная с некоторой частоты ω^* , для некоторых поляризаций и направлений распространение фононов прекращается. Частоту ω^* называют частотой пропaгон-диффузионной границы (ПДГ) [1]. В работе [1] фононы с частотами $\omega < \omega^*$, свободно распространяющиеся вдоль всех кристаллографических направлений, получили название *пропaгоны*, а фононы с частотами $\omega > \omega^*$, которые не могут распространяться вдоль некоторых направлений, — *диффузоны*.

В идеальных кристаллах частота ПДГ ω^* совпадает с частотой первой особенности ван Хова, соответствующей переходу замкнутых изочастотных поверхностей к открытым вдоль какого-либо направления в пространстве квазиимпульсов \mathbf{k} [2]. Естественно, что сами понятия квазиимпульса и изочастотной поверхности применимы только для упорядоченных систем, в то время как понятие пропaгон-диффузионной границы применимо и к системам с нарушенной трансляционной симметрией. ПДГ проявляется в виде отчетливого максимума на отношении плотности фононных состояний $\nu(\omega)$ к квадрату частоты. Этот максимум, т.е. аномальное превышение фононной плотности состояний в низкочастотной области над дебаевской плотностью состояний, получил в литературе название *бозонного пика* (БП) [3–7]. Такие максимумы наблюдались в спектрах рамановского и бриллюэновского рассеяния [8,9], а также в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [10]. Они проявляются в низкочастотной области колебательной плотности состояний, а именно в интервале частот между 0,5 и 2 ТГц [7,11,12], т.е. значительно ниже частоты Дебая. В работах [13–15] показано, что БП в неупорядоченных структурах формируется на частотном интервале, где длина волны фононов становится сравнимой с параметром разупорядочения, а именно со средним расстоянием между дефектами (предел Иоффе–Регеля). Бозонные пики отчетливо проявляются на температурных зависимостях низкотемпературной теплоемкости, как острые максимумы на отношении теплоемкости к кубу температуры (см., например, [16]).

Для кристаллов с простой и высокосимметричной решеткой закон дисперсии низкочастотных фононов, т.е. фононов с частотами, лежащими ниже первой особенности ван Хова, близок к звуковому $\omega_i(\mathbf{k}) \approx s_i(\mathbf{k})k$, ($\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}/k$) и колебательные характеристики идеальных систем могут быть достаточно удовлетворительно описаны в рамках дебаевского приближения. В области низких частот фононная плотность состояний совпадает с дебаевской, поэтому при $\omega \rightarrow 0$ функция $\nu(\omega) \sim \omega^2$ и ее значения малы. Таким образом, внедрение в кристалл дефектов может существенно обогащать низкочастотную область фононного спектра и приводить не только к количественным, но и к качественным изменениям в поведении низкотемпературных колебательных характеристик.

Пожалуй, наиболее хорошо изученной низкочастотной особенностью фононного спектра кристалла, содержащего точечный дефект, являются *квазилокальные колебания* (КЛК) — острые резонансные низкочастотные пики на фононной плотности состояний, предсказанные теоретически [17] и обнаруженные экспериментально [18] в середине прошлого столетия. Однако последовательный анализ на микроскопическом уровне их условий образования и характеристик, особенно при конечных концентрациях примеси, а также трансформация КЛК при возрастании концентрации примесных атомов пока изучен явно недостаточно. Именно такой анализ позволяет выяснить природу БП и с единой точки зрения описать все низкочастотные особенности фононных спектров реальных кристаллов и твердых растворов. Следует отметить, что анализ должен быть проведен без привлечения к непосредственным расчетам понятия квазиволнового вектора, введение которого для рассматриваемых систем, с существенно нарушенной кристаллической регулярностью расположения атомов, всегда требует дополнительного обоснования, является искусственным и не всегда корректным.

Для своих расчетов мы применим метод якобиевых матриц [19–22], который не использует в явном виде трансляционную симметрию кристалла и позволяет без вычисления законов дисперсии и не вводя квазиволновые векторы, вычислять локальные функции Грина и локальные спектральные плотности. Эти функции являются самоусредняющимися величинами [23,24]. Описание колебательного спектра разупорядоченного твердого раствора с помощью данных спектральных характеристик наиболее корректно, тем более что естественной формой описания локализованных или квазилокализованных состояний является их разложение по моментам, которое практически совпадает с классификацией колебаний, принятой в технике якобиевых матриц (*J*-матриц). Основы данного метода в объеме, необходимом для чтения работы, изложены в разд. 2.

Третий раздел посвящен анализу на микроскопическом уровне условий образования и характеристик КЛК. Исследована эволюция КЛК с ростом концентрации примесных атомов.

В четвертом разделе на реалистичной модели кристаллической решетки показано, что формирование бозонных пиков обусловлено, в первую очередь, дополнительной дисперсией быстрых акустических фононов, причиной которой является рассеяние этих фононов (связанных с колебаниями атомов основной решетки) на КЛК, локализованных на примесях. Проанализирована аналогия между БП в неупорядоченных системах и первой особенностью ван Хова в регулярных кристаллических структурах.

Пятый раздел посвящен анализу проявления квазилокальных колебаний и бозонных пиков в поведении

низкотемпературной теплоемкости с ростом концентрации примесей.

2. Основы метода якобиевых матриц

Запишем уравнение гармонических колебаний кристаллической решетки в операторной форме:

$$(\hat{L} - \omega^2 \hat{I})\bar{\psi} = 0, \quad (1)$$

где ω — частота собственных колебаний; \hat{I} — единичный оператор, а оператор

$$\hat{L} = \hat{L}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \frac{\hat{\Phi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\sqrt{m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}')}}$$

описывает гармонические колебания кристалла ($\hat{\Phi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — матрица силовых постоянных, соответствующая взаимодействию атомов с радиус-векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' , а $m(\mathbf{r})$ и $m(\mathbf{r}')$ — массы этих атомов). Оператор \hat{L} действует в $3N$ -мерном ($N \rightarrow \infty$ — число атомов в кристалле) пространстве атомных смещений H , векторы которого $\bar{\psi}$ в настоящей работе обозначены стрелочкой над символом (в отличие от обычных трехмерных векторов, которые, как обычно, обозначены полужирным шрифтом).

Выбрав в пространстве H некоторый вектор $\bar{h}_0 \in H$, соответствующий какому-либо смещению некоторого атома или группы атомов (так называемый *порождающий вектор*), можно построить последовательность $\{\hat{L}^n \bar{h}_0\}_{n=0}^{\infty}$. Линейная оболочка, натянутая на векторы этой последовательности, образует некоторое подпространство $H^{(i)} \subset H$, инвариантное относительно оператора \hat{L} *циклическое подпространство*. В базисе $\{\bar{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$, получаемом ортонормализацией последовательности $\{\hat{L}^n \bar{h}_0\}_{n=0}^{\infty}$, оператор $\hat{L}^{(i)}$, индуцированный оператором \hat{L} в подпространстве $H^{(i)}$, имеет невырожденный спектр и представляется в базисе $\{\bar{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$ как трехдиагональная (якобиева) матрица:

$$L_{mn}^{(i)} = a_n^{(i)} \delta_{mn} + b_n^{(i)} (\delta_{m,n+1} + \delta_{m+1,n}).$$

В том же базисе матричные элементы гриновского оператора $\hat{G}(\omega^2) = (\omega^2 \hat{I} - \hat{L})^{-1}$ имеют вид

$$G_{mn}^{(i)}(\omega^2) = -P_m^{(i)}(\omega^2) Q_n^{(i)}(\omega^2) + P_m^{(i)}(\omega^2) P_n^{(i)}(\omega^2) G^{(i)}(\omega^2). \quad (2)$$

В (2) функция

$$G^{(i)}(\omega^2) \equiv G_{00}^{(i)}(\omega^2) = (\bar{h}_0^{(i)}, \hat{G}^{(i)}(\omega^2) \bar{h}_0^{(i)})$$

— *локальная функция Грина*, соответствующая определенному порождающим вектором $\bar{h}_0^{(i)}$ смещению одного или нескольких атомов*, $P_m(x)$ — полиномы, определяемые рекуррентным соотношением:

$$b_m P_{m+1}(x) = (x - a_m) P_m(x) - b_{m-1} P_{m-1}(x) \quad (3)$$

при начальных условиях: $P_{-1}(x) \equiv 0$; $P_0(x) \equiv 1$, а полиномы $Q_m(x)$ определяются таким же рекуррентным соотношением, но при начальных условиях $Q_0(x) \equiv 0$; $Q_1(x) \equiv b_0^{-1}$. С точностью до нормировочного множителя $\prod_{i=0}^{n-1} b_i^{-1}$ полином $P_m(\omega^2)$ совпадает с определителем матрицы $|\omega^2 \delta_{ik} - L_{ik}|_{i,k=0}^m$, а полиномы $Q_m(\omega^2)$ — с минором первого диагонального элемента этого определителя. Из построения базиса $\{\bar{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$ и рекуррентного соотношения (3) вытекает:

$$\bar{h}_n = P_n(\hat{L}) \bar{h}_0. \quad (4)$$

Собственная функция $\bar{\psi}(\omega^2)$, соответствующая собственному значению $\lambda \equiv \omega^2$, представляется в виде

$$\bar{\psi}(\omega^2) = \sum_n P_n(\omega^2) \bar{h}_n. \quad (5)$$

Если полоса сплошного спектра односвязна $\omega \in [0, \omega_m]$, то матричные элементы J -матрицы с ростом ее ранга стремятся к предельным значениям

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 2 \lim_{n \rightarrow \infty} b_n = \frac{\omega_m^2}{2}. \quad (6)$$

На практике, как правило, удается вычислить конечное число элементов J -матрицы оператора \hat{L} (например, до a_n и b_{n-1} включительно), то, положив остальные матричные элементы равными их предельным значениям (6), можно записать локальную функцию Грина $G(\omega^2)$ в виде *цепной дроби*, которая сворачивается к следующему выражению:

$$G(\omega^2) \equiv G_{00}(\omega^2) = \frac{Q_n(\omega^2) - b_{n-1} Q_{n-1}(\omega^2) K_{\infty}(\omega^2)}{P_n(\omega^2) - b_{n-1} P_{n-1}(\omega^2) K_{\infty}(\omega^2)}, \quad (7)$$

где $K_{\infty}(\omega^2)$ — *цепная дробь*, соответствующая J -матрице, все элементы которой равны предельным значениям (6):

$$K_{\infty}(\omega^2) = \frac{4}{\omega_m^4} [2\omega^2 - \omega_m^2 + 2Z(\omega) \sqrt{|\omega^2(\omega^2 - \omega_m^2)|}], \quad (8)$$

где

$$Z(\omega) = i\Theta(\omega)\Theta(\omega_m - \omega) - \Theta(\omega - \omega_m). \quad (9)$$

Величина

$$\rho^{(\bar{h}_0)}(\omega) \equiv 2\omega \rho^{(\bar{h}_0)}(\omega^2) = \frac{2\omega}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow +0} \text{Im } G^{(\bar{h}_0)}(\omega^2 + i\gamma) \quad (10)$$

называется *спектральной плотностью*, порожденной вектором \bar{h}_0 , а фононная плотность состояний в порожденном вектором \bar{h}_0 циклическом подпространстве, т.е. величина

* В дальнейшем индекс, нумерующий циклические подпространства, будем писать только в случаях, когда необходимо отличать одно подпространство от другого.

$$v^{(\bar{h}_0)}(\omega) \equiv 2\omega g^{(\bar{h}_0)}(\omega^2) = \frac{2\omega}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow +0} \text{Im Sp } \hat{G}^{(\bar{h}_0)}(\omega^2 + i\gamma),$$

согласно (2), может быть записана как

$$\begin{aligned} v^{(\bar{h}_0)}(\omega) &\equiv 2\omega g^{(\bar{h}_0)}(\omega^2) = \\ &= \rho^{(\bar{h}_0)}(\omega) \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^{3N} P_n^2(\omega^2) = 2\omega \rho^{(\bar{h}_0)}(\omega^2) \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^{3N} P_n^2(\omega^2) \end{aligned} \quad (11)$$

(все фононные плотности состояний и спектральные плотности считаем нормированными на единицу). Как следует из (7)–(9), в выражении (10) можно непосредственно перейти к пределу при $\gamma \rightarrow 0$ и, введя функцию Грина $G(\omega) = 2\omega G(\omega^2)$, для спектральных плотностей (10) и плотностей состояний (11) записать

$$\begin{aligned} \rho^{(\bar{h}_0)}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \text{Im } \hat{G}^{(\bar{h}_0)}(\omega); \\ v^{(\bar{h}_0)}(\omega) &= \rho^{(\bar{h}_0)}(\omega) \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^{3N} P_n^2(\omega^2). \end{aligned} \quad (12)$$

С другой стороны, из процедуры построения циклических подпространств следует, что полная фононная плотность состояний кристалла равна среднему арифметическому спектральных плотностей, порожденных всеми линейно независимыми смещениями.

Метод якобиевых матриц не использует в явном виде трансляционную симметрию решетки, но для идеального кристалла, элементарная ячейка которого содержит q атомов удобно записать

$$v(\omega) = \frac{1}{3q} \sum_{s=1}^q \sum_{i=1}^3 \rho_i^{(s)}(\omega), \quad (13)$$

где $\rho_i^{(s)}(\omega)$ — спектральная плотность, порожденная смещением атома подрешетки s вдоль кристаллографического направления i .

3. Квазилокальные колебания, их формирование и эволюция с ростом концентрации примесных атомов

Квазилокальными колебаниями (см., например, [17,25,26]) принято называть острые резонансные максимумы, возникающие в низкочастотной области фононного спектра кристалла обычно под влиянием малых концентраций дефектов, приводящих к росту числа низкочастотных фононов, например, тяжелых или слабосвязанных с атомами основной решетки примесей. При малых концентрациях примесных атомов $p \ll 1$ колебательные характеристики твердого раствора можно описывать в линейном по p приближении, и в формализме метода J -матриц выражение для плотности состояний кристалла с дефектами записать:

$$\tilde{v}(\omega) \approx v(\omega) + p \sum_i \Delta \rho^{(i)}(\omega). \quad (14)$$

Суммирование в (14) ведется по всем циклическим подпространствам, в которых оператор $\hat{\Lambda}$, описывающий возмущение колебаний решетки изолированной тяжелой или слабосвязанной примесью замещения отличен от нуля; $\Delta \rho^{(i)}(\omega)$ — изменение спектральной плотности в каждом из таких подпространств; $\tilde{v}(\omega)$ и $v(\omega)$ фононные плотности состояний твердого раствора и идеального кристалла соответственно.

Если в циклическом подпространстве $H^{(i)}$ оператор $\hat{\Lambda}$ индуцирует регулярный вырожденный оператор [27,28], величину $\Delta \rho^{(i)}(\omega)$ можно вычислить с помощью функции спектрального сдвига. Используя выражения, полученные для этой функции в методе J -матриц [19,20], получим:

$$\begin{aligned} \Delta \rho^{(i)}(\omega) &= -\frac{d\xi^{(i)}(\omega)}{d\omega} = \frac{[\rho^{(i)}(\omega)]^2}{[\pi \rho^{(i)}(\omega)]^2 + [S^{(i)}(\omega) - \text{Re } G^{(i)}(\omega)]^2} \times \\ &\times \frac{d}{d\omega} \left[\frac{S^{(i)}(\omega) - \text{Re } G^{(i)}(\omega)}{\rho^{(i)}(\omega)} \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

В (15) величина $\xi^{(i)}(\omega)$ — функция спектрального сдвига в циклическом подпространстве $H^{(i)}$; функция $S^{(i)}(\omega)$ описывает вносимое дефектом возмущение и зависит от параметров дефекта, $G^{(i)}(\omega)$ — локальная функция Грина идеального кристалла. Если в каком-либо циклическом подпространстве (индексы, нумерующие циклические подпространства, далее будем опускать) уравнение

$$S(\omega) - \text{Re } G(\omega) = 0 \quad (16)$$

имеет решение $\omega = \omega_k$, то в окрестности этой точки частотная зависимость (15) приобретает резонансный вид:

$$\begin{aligned} -\frac{d\xi(\omega)}{d\omega} &= \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{4(\omega - \omega_k)^2 + \Gamma^2}; \\ \Gamma &\equiv \frac{\pi \rho(\omega)}{\frac{d}{d\omega} [S(\omega) - \text{Re } G(\omega)]_{\omega=\omega_k}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Такой резонансный максимум на фононной плотности состояний кристалла с дефектами получил название *квазилокального колебания* (КЛК)

Отметим, что уравнение (16) формально совпадает с уравнением Лифшица, которое определяет (разумеется, при других параметрах дефекта, а стало быть, других значениях функции $S(\omega)$) частоты дискретных колебательных уровней, лежащих вне полосы квазипрерывного спектра кристалла [27,28]. Однако данные дискретные уровни, в отличие от величин ω_k , являют-

ся полюсами возмущенной локальной функции Грина, а в полосе квазинепрерывного спектра функция Грина полюсов иметь не может, что следует, например, из (2) и (7)–(9). Возможность определения частот КЛК с помощью уравнения (16) обусловлена тем, что при низких частотах $\text{Re } G(\omega) \gg \text{Im } G(\omega)$, хотя для многих реальных значений параметров дефекта при $\omega = \omega_k$ величину спектральной плотности идеального кристалла нельзя считать пренебрежимо малой.

Проанализируем КЛК, обусловленные примесью замещения в ГЦК кристалле с центральным взаимодействием ближайших соседей

$$\Phi_{ik}(\Delta) = \frac{\omega_m^2 \Delta_i \Delta_k}{8 \Delta^2}$$

($\Delta \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ — разность радиус-векторов взаимодействующих атомов). Взаимодействие примеси с основной решеткой будем также считать чисто центральным, поэтому обусловленное ею возмущение будет регулярным и вырожденным. Рассмотрим два случая: изотопическую примесь с массой, в четыре раза превышающей массу основной решетки (т.е. дефект массы $\epsilon \equiv \Delta m / m = 3$, где m — масса основной решетки), а также примесный атом с массой, равной массе атома основной решетки ($\epsilon = 0$), но связанный с основной решеткой в четыре раза слабее, чем атомы основной решетки связаны между собой (дефект связи — $\nu = \Delta \alpha / \alpha = -3/4$, где $\alpha = m \omega_m^2 / 8$ — силовая постоянная, описывающая взаимодействие атомов основной решетки). В первом случае оператор \hat{A} индуцирует ненулевой оператор только в циклическом подпространстве, порожденном смещением самого примесного атома. Принадлежащие этому подпространству векторы преобразуются по неприводимому представлению τ_-^5 группы симметрии рассматриваемой решетки O_h (обозначения из [29]). В данном подпространстве спектральная плотность идеальной решетки совпадает с ее плотностью состояний. Функция $S(\omega, \epsilon)$ для изотопической примеси имеет вид [19,20]

$$S(\omega) = -\frac{2}{\omega \epsilon}. \quad (18)$$

Решение уравнения (16) для данного случая представлено на рис. 1(а).

Во втором случае, кроме подпространства $H(\tau_-^5)$, в котором функция $S(\omega, \nu)$ имеет вид

$$S_w(\tau_-^5)(\omega, \nu) = \frac{2}{\omega} + \frac{\omega_m^2}{\omega^3} \frac{1 + \nu}{\nu}, \quad (19)$$

а решения уравнения (16) представлены на рис. 1(б), отличными от нуля будут операторы, индуцированные оператором \hat{A} в циклических подпространствах, преобразующихся по неприводимым представлениям τ_+^1 ,

τ_+^3 , τ_+^4 и τ_-^4 той же группы O_h . Во всех этих четырех подпространствах функции $S(\omega, \nu)$ совпадают

$$\begin{aligned} S_w(\tau_+^1)(\omega, \nu) &= S_w(\tau_+^3)(\omega, \nu) = S_w(\tau_+^4)(\omega, \nu) = S_w(\tau_-^4)(\omega, \nu) \equiv \\ &\equiv S'_w(\omega, \nu) = \frac{16\omega}{\omega_m^2 \nu}. \end{aligned}$$

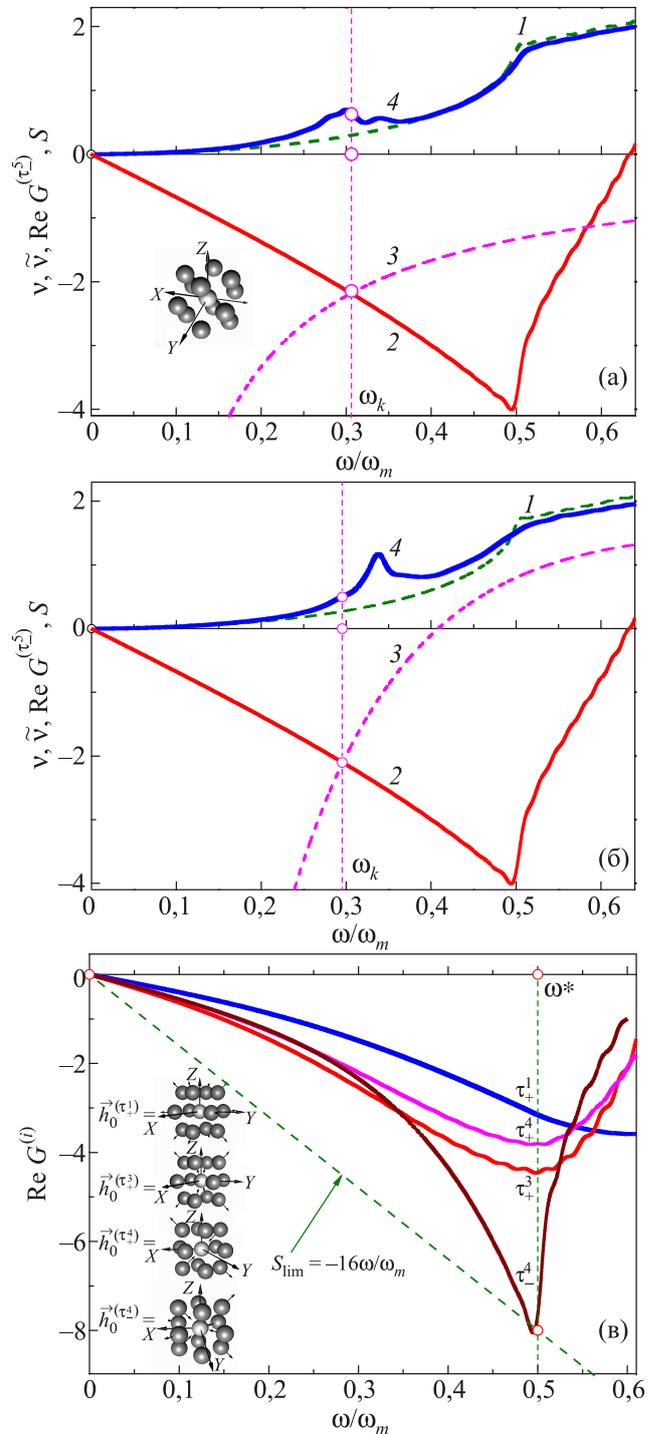


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Вещественные части функций Грина и решение уравнения Лифшица в различных циклических подпространствах: тяжелая изотопическая примесь (а), слабосвязанная примесь (б), (в).

На рис. 1(в) представлены порождающие векторы данных подпространств и частотные зависимости вещественных частей функций Грина в каждом из них. Для слабосвязанной примеси ($\nu < 0$) функция $S'_w(\omega, \nu) \leq S_{\text{lim}} = -16\omega/\omega_m^2$ и, как видно на рис. 1(в), уравнение (16) не может иметь решений в циклических подпространствах $H(\tau_+^1)$, $H(\tau_+^3)$ и $H(\tau_+^4)$.

В подпространстве $H(\tau^4)$ решение возможно для примеси, силовое взаимодействие которой с атомами основной решетки слабее взаимодействия атомов основной решетки между собой не менее чем в 50 раз и при этом значение ω_k будет практически совпадать с первой особенностью ван Хова (частоту этой особенности будем обозначать ω^*). Поэтому и в случае слабосвязанной примеси для реальных значений параметра ν уравнение (16) может иметь решение только в подпространстве $H(\tau^5)$.

На рис. 1(а) и 1(б) вещественная часть функции Грина (кривые 2 на обоих фрагментах) пересекает штриховые кривые 3, которыми представлены зависимости (18) — фрагмент (а) и (19) — фрагмент (б), в точках ω_k . На этом же рисунке приведены спектральные плотности $\rho(\tau^5)(\omega)$ идеального кристалла, которые совпадают с его фоновой плотностью состояний $\nu(\omega)$ — кривые 1 (штриховые), а также фоновые плотности состояний соответствующих твердых растворов концентрации $p = 5\%$, кривые 4.

При $\omega = \omega_k$ значение фоновой плотности состояний нельзя считать пренебрежимо малым ($\nu(\omega_k) \sim \sim 0,1 \text{ Re } G(\omega_k)$). Поэтому, как видно на рис. 1(а) и (б), частоты максимумов на кривых 4 хотя и находятся вблизи частоты ω_k , но отнюдь, с ней не совпадают (особенно для случая слабосвязанной примеси, фрагмент (б)). Вместе с тем для слабосвязанной примеси характерна большая степени локализации КЛК на примесных атомах. На рис. 2 представлены локальные спектральные плотности примесных атомов и их ближайших соседей, а также и спектральные корреляторы примеси со своей первой координационной сферой. На рисунке кривые 1 — фоновая плотность состояний идеальной решетки; кривые 2 — локальные спектральные плотности примесных атомов:

$$\tilde{\rho}(\tau^5)(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \text{Im} \left(\tilde{h}_0(\tau^5), [\omega^2 \hat{I} - \hat{L} - \hat{\Lambda}]^{-1} \tilde{h}_0(\tau^5) \right). \quad (20)$$

Данные зависимости имеет характерный резонансный лоренцевский вид, аналогичный (16), и на них отсутствуют какие-либо сингулярности типа ван Хова. Частоты максимумов на этих спектральных плотностях (точки ω_{ql}) отличаются от частот ω_k . Кривые 3 и 4 на рис. 2 — спектральные корреляторы смещений примесных атомов с их первой координационной сферой:

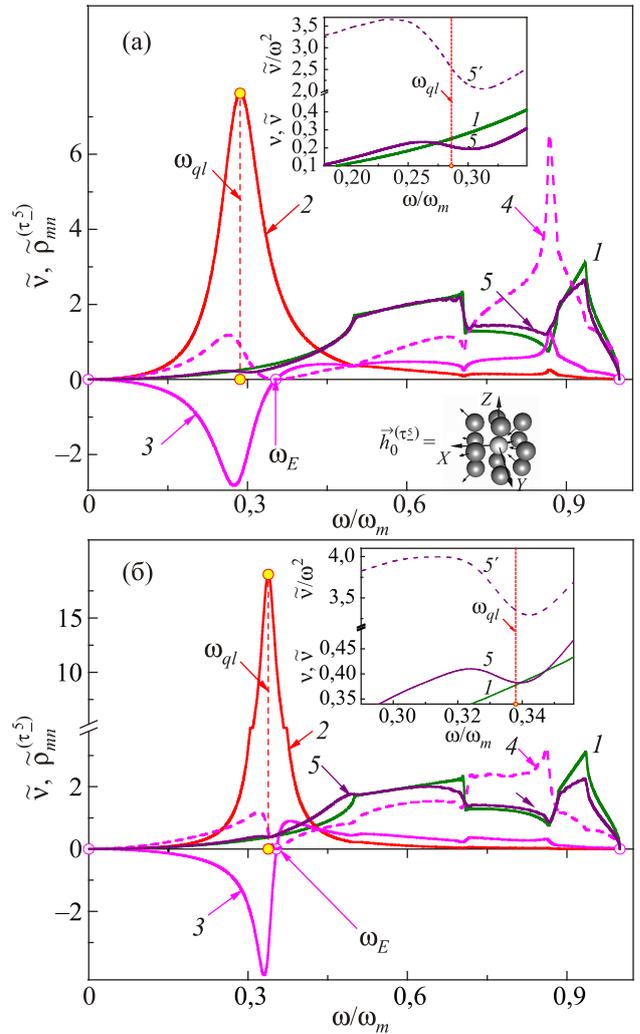


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Спектральные плотности примеси и ближайшего к ней соседнего атома: тяжелая изотопическая примесь (а), слабосвязанная примесь (б).

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{01}(\tau^5)(\omega) &= \frac{2\omega}{\pi} \text{Im} \left(\tilde{h}_1(\tau^5), [\omega^2 \hat{I} - \hat{L} - \hat{\Lambda}]^{-1} \tilde{h}_0(\tau^5) \right) = \\ &= P_1(\tau^5)(\omega^2) \tilde{\rho}(\tau^5)(\omega), \end{aligned} \quad (21)$$

и величины

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{11}(\tau^5)(\omega) &= \frac{2\omega}{\pi} \text{Im} \left(\tilde{h}_1(\tau^5), [\omega^2 \hat{I} - \hat{L} - \hat{\Lambda}]^{-1} \tilde{h}_1(\tau^5) \right) = \\ &= \left[P_1(\tau^5)(\omega^2) \right]^2 \tilde{\rho}(\tau^5)(\omega), \end{aligned} \quad (22)$$

характеризующие вклад циклического подпространства, в котором сформировалось КЛК, в локальную спектральную плотность ближайшего соседа примеси (кривые 5). В (21) и (22) $\tilde{P}_1(\tau^5)(\omega^2)$ — полиномы, определенные соотношениями (3) для J -матриц возмущенного оператора $\hat{L} + \hat{\Lambda}$ в циклическом подпространстве $H(\tau^5)$. Эти полиномы обращаются в нуль при

$\omega = \omega_E$ — эйнштейновской частоте данного подпространства:

$$\omega_E^2 = \int_0^{\omega_m} \omega^2 \nu(\omega) d\omega \equiv a_0^2(\tau^{\tilde{5}}).$$

Таким образом, при $\omega = \omega_E$, как следует из (3), корреляция с первой координационной сферой отсутствует и чем ближе частота ω_{ql} к ω_E , тем сильнее степень локализации КЛК. Видно, что частота ω_{ql} для слабосвязанной примеси примерно втрое ближе к ω_E , чем для изотопической примеси, и квазилокальный максимум имеет для слабосвязанной примеси более острый резонансный вид, чем для тяжелого изотопа.

Обращение в нуль величин $\tilde{\rho}_{01}^{(\tau^{\tilde{2}})}(\omega_E)$ и $\tilde{\rho}_{11}^{(\tau^{\tilde{5}})}(\omega_E)$ обуславливает немонотонный ход (т.е. существенное отклонение от дебаевского вида) кривых 5 вблизи частоты ω_{ql} . Такое «недебаевское» поведение фонового спектра ближайшего соседа примеси более отчетливо заметно на отношениях данных локальных спектральных плотностей к квадрату частоты (кривые 5' на увеличенных фрагментах обеих частей рисунка).

На рис. 3 фоновые плотности состояний разупорядоченных твердых растворов, сформированных внедрением в кристалл ($p = 5\%$) тяжелых (рис. 3(а)) и слабосвязанных (рис. 3(б)) примесных атомов $\tilde{\nu}(\omega)$ — кривые 2 на обоих фрагментах, вклады в данные величины от колебаний примесных атомов $\nu_{imp}(\omega)$ — кривые 3 и атомов основной решетки $\tilde{\nu}(\omega) - \nu_{imp}(\omega)$ — кривые 4 (кривые 1 — фоновая плотность состояний идеальной решетки) сопоставлены с локальными спектральными плотностями изолированной примеси; кривые 5 представляют величину $p\tilde{\rho}^{(\tau^{\tilde{5}})}(\omega)$ и ее ближайшего соседа; кривые 6 — $(1-p)\tilde{\nu}_{ln}(\omega)$. Максимумы на кривых 3 и 5 совпадают с достаточно высокой точностью, особенно для случая слабосвязанной примеси. Это свидетельствует о сильной локализации КЛК на примесных атомах. Поэтому частоту ω_{ql} можно, с большим основанием, чем ω_k , определить как квазилокальную. Вблизи этой частоты кривые 4 и 6 испытывают аналогичные изломы (при $p = 5\%$ большинство атомов основной решетки раствора имеют среди ближайших соседей примесный атом). Таким образом, вблизи квазилокальной частоты ω_{ql} локальные спектральные плотности как примесных атомов, так и атомов основной решетки теряют характерный дебаевский вид, что отчетливо демонстрируют кривые 4' и 6' на увеличенных фрагментах, на которых показаны отношения соответствующих спектральных плотностей (кривых 4 и 6) к квадрату частоты.

На рис. 4 представлена эволюция фоновых плотностей состояний неупорядоченных твердых растворов с ростом концентрации тяжелой изотопической примеси. Приведены фоновые плотности состояний $\tilde{\nu}(\omega, p)$ для концентраций $p = 0,05, 0,10, 0,25$ и $0,5$ (сплошные

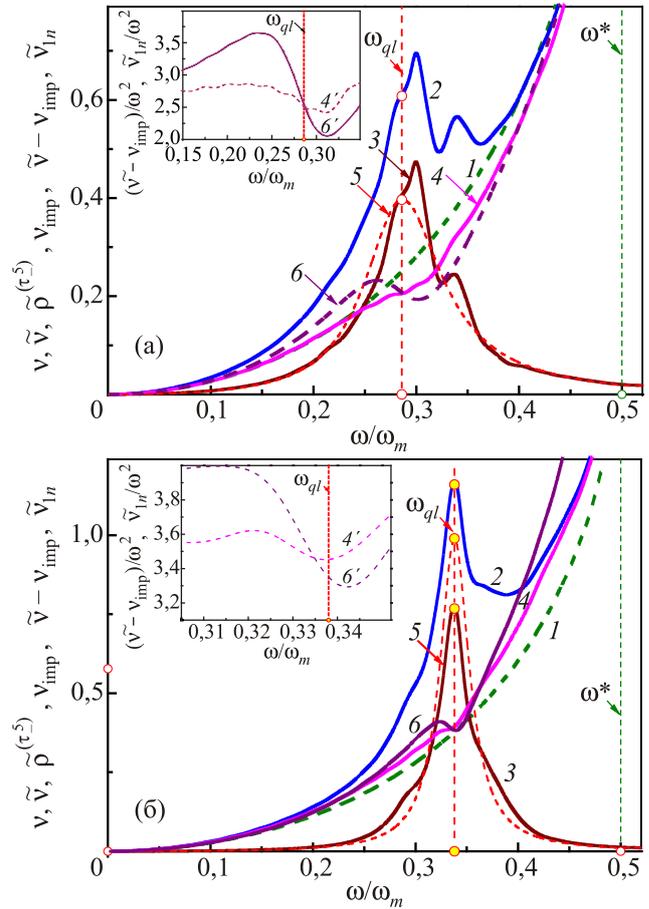


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Сопоставление фоновой плотности 5% твердых растворов (2) и вкладов в нее от колебаний примесных атомов (3) и атомов основной решетки (4) со спектральными плотностями изолированных примесей атома (5) и локальными спектральными плотностями ближайших соседей примеси (6). Кривые 1 — фоновая плотность состояний идеальной решетки. На увеличенных фрагментах — отношения к квадрату частоты вкладов в фоновые плотности растворов от атомов основной решетки (4') и локальных спектральных плотностей ближайших соседей изолированных примесей (6'). Тяжелая изотопическая примесь (а), слабосвязанная примесь (б).

линии на соответствующих фрагментах рисунка). Наряду с этими кривыми на каждом из фрагментов в качестве репера изображены зависимости $\nu(\omega)$ идеального кристалла-матрицы и также идеальной решетки, состоящей из тяжелых $\epsilon = 3$ атомов, которые при описании раствора считаются изотоп-дефектами (тонкие штриховые линии). Спектральная плотность системы $\rho(\omega)$ как самоусредняющаяся величина (см., например, [23,24]) может быть получена усреднением по всем положениям Γ и направлениям смещений i функций $\rho_i(\omega, \mathbf{r})$ — спектральных плотностей в циклических подпространствах, порожденных смещениями атомов с радиус-вектором Γ в кристаллографическом направле-

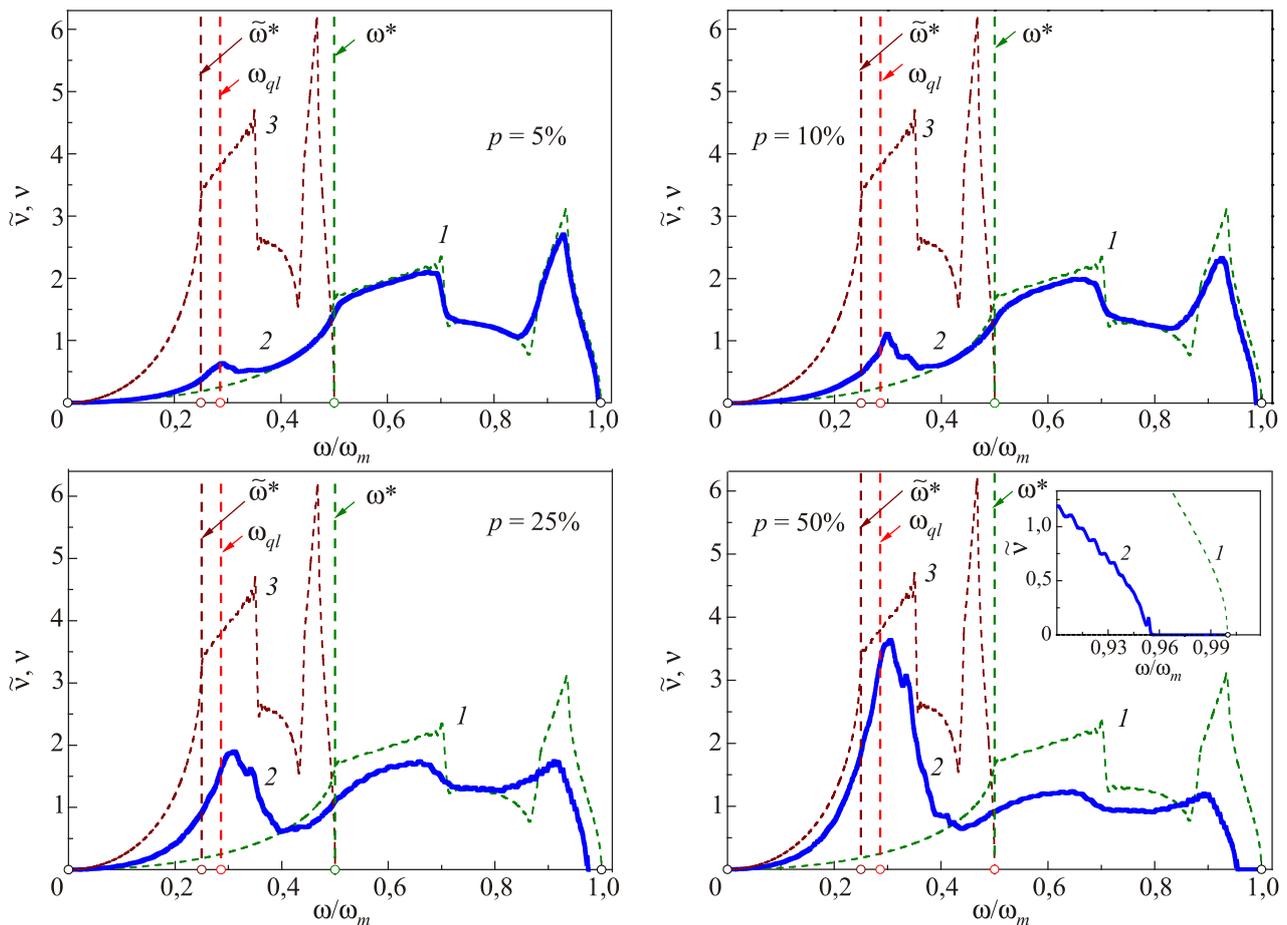


Рис 4. (Онлайн в цвете) Эволюция фоновой плотности состояний неупорядоченного твердого раствора с ростом концентрации тяжелой изотопической примеси.

нии i . Нами были вычислены спектральные плотности $\tilde{\nu}(\omega, p) \equiv \langle \tilde{\rho}_i(\omega, \mathbf{r}) \rangle_p$ для различных концентраций случайно расположенных примесных атомов. Для каждого значения концентрации усреднение проводилось по нескольким тысячам случайных конфигураций распределения примеси, а для каждой конфигурации плотность состояний определялась усреднением нескольких десятков спектральных плотностей, соответствующих смещениям вдоль различных кристаллографических направлений нескольких десятков последовательно расположенных атомов.

Сразу отметим, что уже при $p = 0,05$ кристаллическая регулярность расположения атомов существенно нарушена и при описании квазичастичных спектров такого раствора нельзя оперировать понятием первая зона Бриллюэна. Вместе с тем функция $\tilde{\nu}(\omega, p)$ вблизи частоты ω^* не только при $p = 0,05$, но и при $p = 0,1$ качественно меняет свое поведение, и это изменение полностью аналогично изменению поведения фоновой плотности состояний идеального кристалла вблизи первой особенности ван Хова. Напомним, что первая особенность ван Хова (см., например, [25,26]) соответствует изменению топологии изочастотных поверхностей — переходу от замкнутых (при $\omega < \omega^*$) к откры-

тым вдоль некоторого направления в обратном пространстве (при $\omega > \omega^*$). Такой переход обусловлен касанием изочастотной поверхности границы первой зоны Бриллюэна, и в отсутствие кристаллической трансляционной симметрии говорить о нем нельзя.

В следующем разделе связь групповых скоростей акустических фоновых мод и особенностей ван Хова будет проанализирована более подробно. Сейчас отметим, что наступающая при определенных частотах локализация фононов некоторой поляризации вдоль каких-либо направлений не связана напрямую с трансляционной симметрией кристалла, а будет присуща и разупорядоченным системам. В случае идеального кристалла частоты, при которых происходит «торможение» очередной фоновой моды, одинаковы для всего образца и проявляются в поведении фоновой плотности как сингулярности, вид которых определяется размерностью решетки. Для структуры с нарушенной трансляционной симметрией каждое такое «торможение» имеет место на некотором частотном интервале и соответствующие сингулярности будут сглажены.

Уже при $p = 0,1$ квазилокальный пик обладает некоторой структурой, отдаленно напоминающей фо-

нонную плотность состояний ГЦК кристалла, определенную по малому числу моментов в J -матрице ранга 3–5 [19], что обусловлено формированием примесных кластеров соответствующего размера. Левый склон пика приобретает параболическую форму, и квазилокальная частота становится новой границей пропагонной зоны. При этом, на фононной плотности еще можно идентифицировать высокочастотные особенности ван Хова основной решетки. С ростом концентрации размер примесных кластеров растет и граница пропагонной зоны становится более отчетливой. При $p = 0,25$ эта граница уже имеет вид излома, аналогичного первой особенности ван Хова в регулярном кристалле. При $p = 0,5$ в основном завершена трансформация квазилокального максимума в спектр решетки тяжелых атомов. Отчетливо видны две границы: первая, отделяющая пропагоны от диффузонов, и еще одна, выше которой фононы распространяются крайне медленно (локонная область). В этой области вид кривой $\tilde{v}(\omega, p)$ напоминает фрактальный (аналогично полученному в [30] для одномерного твердого раствора). Отчетливо видно (см. врезку на фрагменте $p = 0,5$), что спектр оканчивается характерным для неупорядоченных систем экспоненциальным затуханием колебаний [23,24]. Тот факт, что максимальная частота в приведенных на рис. 4 спектрах отлична от так называемой *естественной границы* (в рассматриваемом случае — максимальной частоты основной решетки) объясняется тем, что ранг рассчитанных нами J -матриц конечен ($n = 76$) и не допускает сколь угодно больших размеров кластера как атомов основной решетки, так и примеси.

Таким образом, условием существования КЛК в пропагонной зоне является существование в этом частотном интервале решения уравнения (16). Частота квазилокального колебания определяется частотой максимума на мнимой части локальной функции Грина примесного атома. Распространение квазилокальных колебаний происходит с очень малыми скоростями и может быть представлено в виде расходящихся волн. При конечных концентрациях примеси p на этих волнах происходит рассеяние квазиплоских акустических волн и уже при $p \sim 10\%$ квазилокальная частота становится верхней границей пропагонной области фононного спектра раствора.

4. Взаимодействие акустических фононов с квазилокализованными колебаниями. Особенности ван Хова и бозонные пики

Проанализируем более подробно связь с дисперсией фононов особенностей ван Хова в фононном спектре идеального кристалла и аналогичных им особенностей фононных спектров структур с нарушенной кристаллической регулярностью в расположении атомов. Для

любого твердого тела (как кристаллического, так и не обладающего трансляционной симметрией расположения атомов) существует низкочастотный диапазон, в котором закон дисперсии фононов является звуковым $\omega(\mathbf{k}) = s(\kappa)k$ (κ — модуль волнового вектора \mathbf{k} ; $\kappa \equiv \mathbf{k}/k$ — единичный вектор в направлении распространения волны, а $s(\kappa)$ — зависящая от направления скорость звука). Плотность фононных состояний в этом диапазоне имеет дебаевский вид $\nu_D(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3$. Здесь $3\omega_D^{-3} = V_0 \sum_{i=1}^3 s_i^{-3}/6\pi^2$, а величины s_i получают из величин $s(\kappa)$ усреднением по всем направлениям:

$$s_i = \oint s(\kappa) d\omega / 4\pi.$$

С ростом величины k закон дисперсии фононов все сильнее уклоняется от линейного вниз, и реальная плотность состояний отклоняется от дебаевской вверх.

Бозонные пики как максимумы на отношении $\nu(\omega)/\omega^2$ имеет смысл рассматривать только при $\omega < \omega^*$, поскольку максимум на этом отношении, соответствующий первой особенности ван Хова ($\omega = \omega^*$), имеет место всегда. В данном частотном интервале (пропагонной зоне) фононную плотность можно аппроксимировать некоторой параболой, а ее отклонение от дебаевской плотности $\nu_D(\omega)$ выразить через зависимость от частоты величины ω_D , т.е. записать фононную плотность в форме

$$\nu(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3(\omega)}. \quad (23)$$

Тогда, используя определение ω_D (см., например, [34]), отношение фононной плотности к квадрату частоты можно выразить через дисперсии звуковых скоростей $s_i(\omega)$

$$\frac{\nu(\omega)}{\omega^2} \equiv \frac{3}{\omega_D^3(\omega)} = \frac{V_0}{6\pi^2} \sum_{i=1}^3 s_i^{-3}(\omega),$$

где V_0 — объем элементарной ячейки. Следовательно, возникновение максимума на отношении $\nu(\omega)/\omega^2$ обусловлено дополнительной дисперсией скоростей звука, причиной которой могут быть неоднородности структуры, являющиеся источником квазилокализованных колебаний (дефекты, вращательные степени свободы узлов кристаллической решетки и т.п.), а также сложная структура элементарной ячейки.

В идеальном кристалле, где зависимость $\omega(\mathbf{k})$ является периодической функцией, а \mathbf{k} — квазиволновым вектором, при некотором значении $k = k^*$ групповая скорость фононов какой-нибудь из поперечных акустических мод для одного из кристаллографических направлений обращается в нуль. Как правило, это направление совпадает с направлением одной из осей симметрии в \mathbf{k} -пространстве, а значение k^* соответствует границе первой зоны Бриллюэна в этом направлении. Таким образом, при частоте $\omega^* = \omega(k^*)$ происходит переход от замкнутых изочастотных поверхностей

к открытым, и значение ω^* есть частота первой особенности ван Хова (для рассматриваемой здесь модели ГЦК кристаллической решетки частота $\omega^* = \omega_m / 2$).

На рис. 5(а) представлены плотность состояний ГЦК кристаллической решетки с центральным взаимодействием ближайших соседей и зависимости от частоты групповых скоростей продольных и поперечных фононов

нов вдоль высокосимметричных кристаллографических направлений ГХ, ГЛи ГХ (справа для удобства изображен один октант первой зоны Бриллюэна ГЦК кристалла). Дебаевская плотность состояний $\nu_D(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3$ достаточно хорошо совпадает с истинной плотностью состояний $\nu(\omega)$ при $\omega \leq 0,25\omega_m$. При $\omega \approx \omega_m/4$ кривая $\nu(\omega)$ начинает отклоняться от кривой $\nu_D(\omega)$ вверх. Первая особенность ван Хова соответствует обращению в нуль групповой скорости фононов поперечных мод, распространяющихся вдоль направления ГЛ (данная зависимость представлена на рисунке более жирной линией). При $\omega \geq \omega^*$ характер дисперсии фононов меняется качественно. Наряду с быстро распространяющимися фононами, закон дисперсии которых еще близок к линейному (зависимость $s(\omega)$ для остальных ветвей и направлений распространения, как видно на рисунке, при $\omega \approx \omega^*$ сравнительно невелика), возникают локализованные состояния — вдоль направления ГЛ поперечные фононы больше не распространяются. Если при $\omega \leq \omega^*$ средняя групповая скорость фононов с ростом частоты уменьшается плавно, то при $\omega = \omega^*$ она уменьшается скачком — вдоль восьми направлений типа $[\pm 1, \pm 1, \pm 1]$ прекращается распространение поперечно-поляризованных фононов. Заметим, что приведенное здесь представление закона дисперсии фононов, как зависимости от частоты скорости их распространения $s_i(\omega)$ более естественно, чем зависимости $\omega(\mathbf{k})$, обобщается на разупорядоченные системы, так как не содержит в явном виде зависимости от квазиволнового вектора.

Частота первой особенности ван Хова ω^* является границей раздела между быстрыми и замедленными фононами — пропagoнами и диффузонами в идеально упорядоченном кристалле. В терминах работы [14] ее можно рассматривать как аналог *кроссовера Иоффе-Регеля* в регулярной кристаллической системе — при $\omega = \omega^*$ средняя длина волны превышает межатомное расстояние. Рассмотрим расстояние, которое фoнон с частотой ω пролетает за период колебания $l(\omega) = 2\pi |s(\omega)|/\omega$. Частотные зависимости $l(\omega)$ представлены на рис. 5(б). Уже при $p = 1\%$ величина $l(\omega)$ превышает среднее расстояние между примесными атомами и при таких концентрациях примеси рассеяние акустических фононов на квазилокализованных колебаниях будет иметь иоффе-регелевский характер и проявляться в поведении спектральных плотностей в виде, аналогичном виду первой особенности ван Хова в идеальном кристалле. Отметим также, что при ω^{**} — частоте самой высокочастотной особенности ван Хова, которая соответствует переходу от открытых к замкнутым изочастотным поверхностям, величина $l(\omega)$ для самых длинноволновых колебаний — продольных колебаний, распространяющихся вдоль направления ГЛ (выделена на рисунке жирной линией), становится равной расстоянию между ближайшими соседями

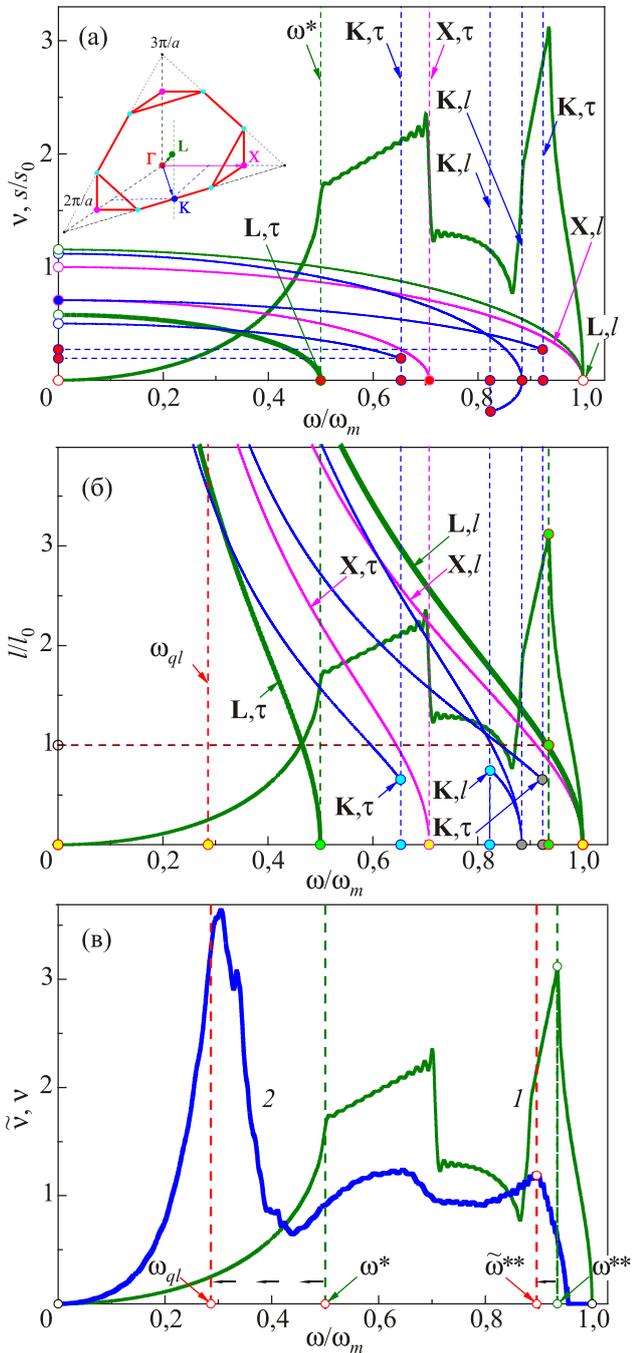


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Частотные зависимости групповых скоростей (а), пробега фононов за период колебаний (б) и классификация фаустических фононов в упорядоченных и неупорядоченных структурах (в). На (а) приведен первый октант первой зоны Бриллюэна ГЦК кристаллической решетки и обозначения высокосимметричных направлений. Величины: $s_0 = a\omega_m/4$; $l = 2\pi |s(\omega)/\omega|$; $l_0 = a/\sqrt{2}$.

$l_0 = a/\sqrt{2}$. То есть при $\omega > \omega^{**}$ фононы можно рассматривать как квазилокализованные состояния. Этот частотный диапазон получил название *локонной зоны*, а фононы с частотами, превышающими ω^{**} , — *локоны* (см., например, [1]).

На рис. 5(в) представлено разделение частотного диапазона на пропaгонную, диффузную и локонную области для идеального ГЦК кристалла и неупорядоченного твердого раствора типа $A_{0,5}B_{0,5}$, фонonная плотность которого приведена на рис. 4(г) (изотопический раствор атомов с отношением масс 1:4). Как отмечалось выше, для упорядоченного кристалла пропaгонная зона (ПГ) соответствует частотному интервалу $[0, \omega^*]$. На этом интервале фонonная плотность состояний имеет параболический (квазидебавеский) вид, что соответствует распространению фононов всех поляризаций вдоль всех кристаллографических направлений. Для разупорядоченного твердого раствора $A_{0,5}B_{0,5}$ фонonная плотность состояний также имеет квазидебавеский параболический вид, но уже в интервале $[0, \omega_{ql}]$. То есть пропaгонная зона несколько сужается. Такое почти свободное распространение фононов, на первый взгляд, в совершенно разупорядоченном растворе можно объяснить тем, что для более легких атомов раствора при данных частотах дисперсия фононов мала. Практически это звуковые волны, которые могут свободно распространяться и в совершенно разупорядоченных средах. Кроме того, поскольку в нашей модели полностью сохраняется «кристаллический остов» (все атомы находятся в узлах ГЦК кристаллической решетки, а случайным является только тип атома), то практически любой твердый раствор можно представить как некоторую упорядоченную структуру (более сложную, чем исходная) с достаточно малой концентрацией дефектов типа «переход атомов из одной подрешетки в другую».

Частота ω_{ql} является верхней границей пропaгонной зоны твердого раствора ($\omega_{pr-diff}$), что отчетливо проявляется с ростом его концентрации. Рассмотрим проявления бозонных пиков и кроссовера Иоффе–Регеля в фонonных спектрах твердых растворов. На рис. 6 представлена эволюция с ростом концентрации примеси величин $v_{imp}(\omega)$ — вкладов в фонonную плотность состояний от смещений примесных атомов в сравнении с величинами $\tilde{\rho}^{(\tau^2)}(\omega)$ (кривые 3 и 4 на левых фрагментах рисунка), а также величин $\tilde{v}(\omega) - v_{imp}(\omega)$ — вкладов от смещений атомов основной решетки в сравнении с величинами $(1-p)v_{1n}(\omega)$ (кривые 5 и 6 на правых фрагментах). На всех фрагментах: кривые 1 — фонonные плотности состояний идеальной основной решетки; кривые 2 — фонonные плотности состояний раствора.

Функции $v_{imp}(\omega)$ отличны от нуля только вблизи максимума на кривой $\tilde{\rho}^{(\tau^2)}(\omega)$ (частоты ω_{ql}). Поэтому КЛК можно представить как медленно расходящиеся от примеси волны, аналогичные сферическим. Кривые 5 и

6 для высоких концентраций примеси имеют при $\omega \approx \omega_{ql}$ характерный сглаженный излом, аналогичный по форме первой особенности ван Хофа. Для частот, меньших ω_{ql} частотные зависимости $\tilde{v}(\omega) - v_{imp}(\omega)$ имеют характерный параболический вид, причем мало отличаются от квадратичной (дебавеской). Дебавеское поведение вкладов в фонonную плотность растворов от атомов основной решетки при $\omega < \omega_{ql}$ еще более отчетливо заметно на поведении частотных зависимостей отношений $[\tilde{v}(\omega) - v_{imp}(\omega)]/\omega^2$, которые приведены на увеличенных вставках левых фрагментов рисунка. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что при $\omega \leq \omega_{ql}$ распространение колебаний атомов основной решетки носит практически звуковой характер (они распространяются в виде почти плоских волн). Сами изломы на кривых 2 и 5 соответствуют переходу от быстро распространяющихся фононов (пропaгонов) к более медленным (диффузам) из-за рассеивания на КЛК.

Можно утверждать, что и сглаженные изломы при $\omega \approx \omega_{ql}$ на кривых 2 и 5 в неупорядоченных растворах, и первая особенность ван Хофа в упорядоченных структурах имеют общую природу — они обусловлены скачкообразным изменением средней групповой скорости фононов и являются проявлениями кроссоверов Иоффе–Регеля.

С дальнейшим ростом концентрации в твердом растворе образуются примесные кластеры достаточно большого размера, в которых можно идентифицировать различные кристаллографические направления. Частота первой особенности ван Хофа кристалла при $p = 100\%$ — $\tilde{\omega}^* < \omega_{ql}$ соответствует обращению в нуль групповой скорости поперечно поляризованных фононов в данных кластерах вдоль кристаллографического направления ГЛ. Эволюция с изменением концентрации p от 50% до 100% низкочастотных частей вкладов в фонonные плотности состояний от примесных атомов представлена на рис. 7.

Отметим, что с ростом концентрации примесных атомов от $p = 0$ до $p = 50\%$ беспорядок раствора возрастает, что приводит не только к уменьшению ширины пропaгонной зоны, но и к снижению «удельной доли» пропaгонов в фонonном спектре, т.е. величины

$$\int_0^{\omega_{pr-diff}} \tilde{v}(\omega) d\omega \approx \int_0^{\omega_{ql}} \tilde{v}(\omega) d\omega.$$

С дальнейшим ростом концентрации примеси раствор можно рассматривать уже как раствор концентрации $1-p < 50\%$ легкой примеси в тяжелой матрице, степень разупорядоченности которого с ростом p снижается, что приводит к росту удельной доли пропaгонов в фонonном спектре. При $p = 100\%$ решетка полностью упорядочена, и удельная доля пропaгонов в ее фонonном спектре такая же, как и в фонonном спектре исходного кристалла. Очевидно, что выполняется соотношение

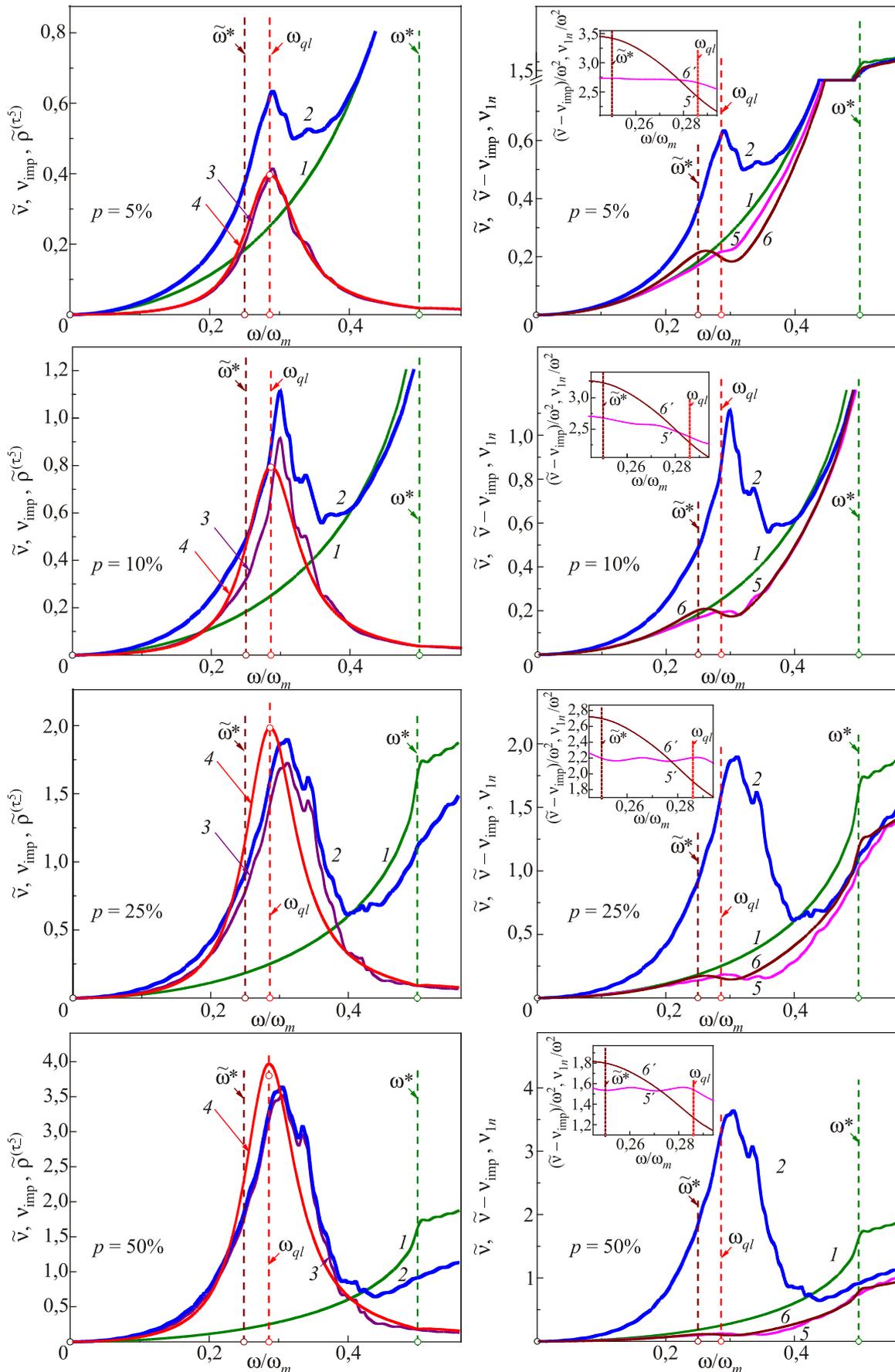


Рис 6. (Онлайн в цвете) Эволюция с ростом концентрации примеси вкладов в фоновую плотность состояний твердого раствора от колебаний примесных атомов (слева) и от атомов основной решетки (справа).

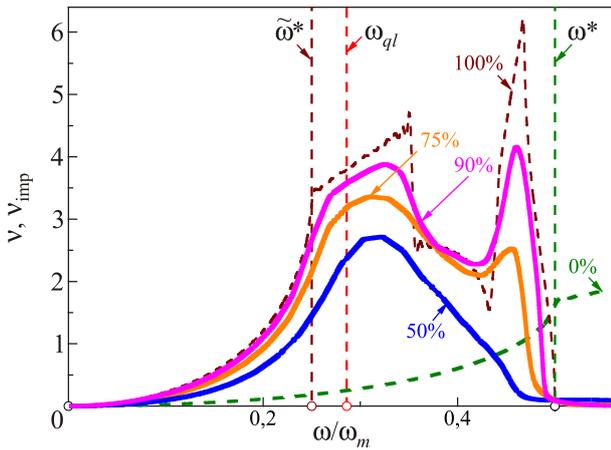


Рис 7. (Онлайн в цвете) Вклады примесных атомов в низкочастотные фоновые плотности состояний твердых растворов с высокой концентрацией примеси.

$$\int_0^{\omega^*} v(\omega) d\omega = \int_0^{\tilde{\omega}^*} \tilde{v}_{p=100\%}(\omega) d\omega.$$

Таким образом, влияние тяжелых или слабосвязанных с атомами основной решетки примесных атомов на фоновый спектр и колебательные характеристики проявляется как в формировании квазилокальных колебаний, обусловленных собственно колебаниями примесей, так и в рассеянии на этих колебаниях быстрых акустических фононов, формируемых колебаниями атомов основной решетки.

5. Проявление квазилокальных колебаний и бозонных пиков в поведении низкотемпературной теплоемкости

Измерения низкотемпературной теплоемкости на протяжении многих лет являются одним из важнейших источников информации о поведении низкочастотных колебательных спектров твердых тел благодаря своей высокой точности, а также относительной (в сравнении, например, с прямыми нейтронографическими исследованиями фоновых спектров) дешевизне и простоте. В частности, обусловленное различными дефектами обогащение низкочастотной области фоновых спектров отчетливо проявляется в изменении под влиянием этих дефектов температурной зависимости теплоемкости. Хрестоматийным примером такого влияния является образование резкого максимума на относительном изменении низкотемпературной теплоемкости кристалла при внедрении в него тяжелых или слабосвязанных с атомами основной решетки примесей, когда в фоновом спектре формируются КЛК [17,18,32]. В этих работах рассмотрены случаи малых концентраций примеси, когда изменение примесью фоновых спектров может быть описано в линейном по

концентрации приближении (14) и для теплоемкости кристалла с концентрацией примесей p можно записать:

$$\tilde{C}_V(T) \approx C_V(T) + p\Delta C_V(T), \quad (24)$$

где, как и в (14), символы с тильдой относятся к возмущенной, а без тильды — идеальной системе, $\Delta C_V(T)$ — изменение теплоемкости кристалла при внедрении в него единственного примесного атома. Резкий максимум на отношении $\Delta C_V(T)/C_V(T)$ в этом случае практически полностью обусловлен колебаниями примесей.

В настоящем разделе проанализировано поведение низкотемпературной теплоемкости при больших концентрациях примеси, когда линейное по концентрации приближение неприменимо. С ростом концентрации примесных атомов возрастает вклад в изменение низкотемпературной теплоемкости от обусловленных примесями изменений колебательного спектра атомов основной решетки, т.е. от рассеяния на КЛК быстрых акустических фононов, связанных с колебаниями именно этих атомов. Это приводит к существенному отклонению низкотемпературной теплоемкости от ее дебаевского вида. Проявления вклада рассеяния пропагонов на КЛК наиболее ярко можно проследить на температурной зависимости отношения $C_V(T)/T^3$ и температурной зависимости дебаевской температуры. Эта зависимость может быть найдена из трансцендентного уравнения:

$$C_V(T) = C_D(T) \equiv 3R \left\{ D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - \frac{\Theta_D}{T} D'\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right\}, \quad (25)$$

где

$$D(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}$$

— функция Дебая, а теплоемкость $C_V(T)$ определяется из эксперимента или микроскопического расчета (см., например, [25,26]):

$$C_V(T) = 3R \int_0^{\omega_m} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \text{sh}^{-2}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) v(\omega) d\omega, \quad (26)$$

которая выражает колебательную теплоемкость через фоновую плотность состояний системы $v(\omega)$.

На рис. 8 для твердых растворов различной концентрации тяжелой изотопической примеси замещения в ГЦК кристаллической решетке с центральным взаимодействием ближайших соседей приведены температурные зависимости: относительного изменения фоновой теплоемкости — верхний фрагмент; отношения теплоемкости к кубу температуры — средний фрагмент и дебаевской температуры — нижний фрагмент.

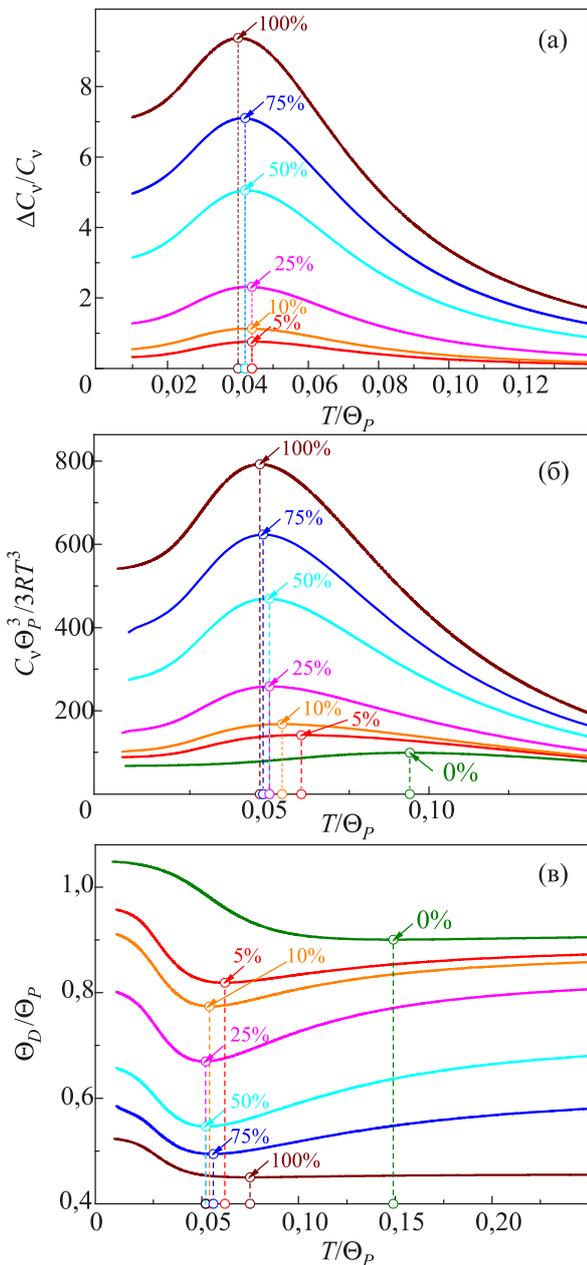


Рис 8. (Онлайн в цвете) Эволюция с ростом концентрации тяжелой примеси: относительного изменения теплоемкости (а); отношения теплоемкости к кубу температуры (б) и температурной зависимости дебаевской температуры (в).

Относительное изменение теплоемкости (верхний фрагмент) характеризует только лишь обогащение низкочастотной области фонованого спектра при внедрении в кристалл тяжелых примесных атомов, которое характеризуется формированием низкотемпературного максимума на данной характеристике. Как видно на рис. 6, на фонованых плотностях состояний твердого раствора имеются максимумы при значении частоты $\omega \approx \omega_{ql}$. С ростом концентрации примеси величина этого максимума растет примерно пропорционально величине концентрации. При этом происходит медленная «перекачка» колебательных состояний из

частотного интервала $\omega > \omega_{ql}$ в частотный интервал $\omega \leq \omega_{ql}$. Вследствие этого максимум на относительном изменении теплоемкости с ростом концентрации примеси растет, а его температура медленно снижается.

Максимум на отношении теплоемкости к кубу температуры (средний фрагмент) формируется из-за отклонения температурной зависимости теплоемкости от ее низкотемпературного предела. Данная величина характеризует уже не только обогащение низкочастотной области фонованого спектра, но и, в какой то мере, обусловленное этим обогащением дополнительное отклонение фонованого спектра от звукового, а фонованой плотности состояний от квадратичного дебаевского вида. Поэтому, как видно на среднем фрагменте рис. 8, температура данного максимума с ростом концентрации уменьшается существенно быстрее, чем температура максимума на относительном изменении теплоемкости. В ряде работ (см., например, [16]) максимум на отношении $C(T)/T^3$ прямо отождествляют с бозонным пиком.

Более полную информацию об отклонении фонованого спектра от дебаевского вида содержит температурная зависимость дебаевской температуры, представленная на нижнем фрагменте рис. 8. Отклонение закона дисперсии фононов от звукового обуславливается как дискретностью кристаллической решетки (см., например, [33]), так и рассеянием звуковых фононов на квазилокализованных состояниях [14,15]. Такое отклонение приводит к существенной зависимости величины Θ_D от температуры именно в низкотемпературной области и формированию на функции $\Theta_D(T)$ низкотемпературного минимума [33,34]. Температура этого минимума, как показано в [34], определяется частотой первой особенности ван Хофа, на которой происходит торможение ряда акустических фононов (см. рис. 5(a)). Формирование на плотности фонованых состояний квазилокального максимума, который, как было показано в предыдущем разделе, аналогичен рассмотренному в [14,15], определяет углубление минимума на зависимости $\Theta_D(T)$ и понижение его температуры. С ростом концентрации p от 0 до 50% минимум все более углубляется (на фоне общего понижения температуры Дебая) и падает его температура. При $p = 50\%$ раствор наиболее разупорядочен. При дальнейшем росте концентрации, как отмечалось в предыдущем разделе, беспорядок раствора снижается, в нем возникают кластеры тяжелых атомов, размер которых растет с увеличением p . Поэтому при дальнейшем понижении температуры Дебая минимум на ее температурной зависимости становится более пологим, а его температура несколько возрастает до значения, равного температуре минимума на зависимости $\Theta_D(T)$ исходной решетки, умноженной на квадратный корень из отношения масс (в нашем случае это 1/2). Кривые для $p = 0$ и 100% подобны $\Theta_D(T)_{p=0} = 2\Theta_D(2T)_{p=1}$.

6. Заключение

В настоящей работе показана общность природы особенностей ван Хова, фононных кроссоверов Иоффе–Регеля и бозонных пиков* как аномалий фононного спектра, обусловленных дополнительной дисперсией групповой скорости быстрораспространяющихся фононов (пропагонов) на медленных квазичастицах. Определены частотные интервалы пропагонной, диффузионной и локонной зон в кристаллах и неупорядоченных твердых растворах и установлено, что в упорядоченных кристаллических структурах роль пропагон-диффузионной границы играет первая (самая низкочастотная) особенность ван Хова. На микроскопическом уровне проанализировано формирование бозонных пиков при рассеянии акустических фононов на квазилокализованных колебаниях в неупорядоченных твердых растворах и показано, что в пропагонной зоне колебательного спектра неупорядоченных твердых растворов на фононной плотности состояний формируются дополнительные сингулярности типа излома, аналогичные виду первой особенности ван Хова в идеальных кристаллах.

Обогащение низкочастотной области фононного спектра обусловлено не только формированием квазилокализованных состояний, но и уменьшением скорости распространения длинноволновых акустических фононов за счет их рассеяния на этих состояниях. Для того чтобы результаты такого замедления отчетливо проявились в виде максимумов на отношении фононной плотности состояний к квадрату частоты (бозонных пиков) или дополнительных сингулярностей типа кроссоверов Иоффе–Регеля в пропагонной зоне необходимо выполнение некоторых условий. Во-первых, частота рассеивающих квазилокальных состояний должна быть достаточно низкой, поэтому «мощность дефекта» должна быть достаточно большой. Во-вторых, размер дефектного кластера должен быть достаточно большим (не менее двух межатомных расстояний) для чего требуется достаточно высокая $p \sim 15\text{--}20\%$ концентрация дефектов. Второе условие означает появление в системе еще одного параметра размерности длины l — пробега фонона за период колебаний, значение которого должно превышать межатомное расстояние. В нашем случае l играет роль *параметра разупорядочения*. При выполнении данных условий, как отмечалось в [14,15], континуальное приближение становится неприменимым даже для описания длинноволновых фононов.

Проанализировано влияние формирования квазилокализованных колебательных состояний и рассеяния на них быстрых акустических фононов на низкотемпературную теплоемкость. Показана связь с положением пропагон-диффузионной границы температуры и величины максимумов на температурных зависимостях относительного изменения теплоемкости и отношения теплоемкости к кубу температуры, а также усиления температурной зависимости дебаевской температуры.

Отметим, что квазилокализованные колебания, на которых происходит рассеяние быстрых акустических фононов, могут быть ангармоничными (см., например, [16]). Однако, как видно из приведенных в настоящей работе результатов, полученных в чисто гармоническом приближении, ангармонизм колебаний не является причиной ни бозонных пиков, ни отклонения колебательных характеристик от дебаевского вида и возникновения у Θ_D температурной зависимости.

Авторы благодарны К.А. Чишко за плодотворную дискуссию.

1. P.B. Allen, J.L. Feldman, J. Fabian, and F. Wooten, *Philos. Mag. B* **72**, 1715 (1999)
2. A.I. Chumakov, et al., *Report on the 6th International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems (New results, Directions and Opportunities)*, “Sapienza” Università di Roma, Rome, Italy, August 30th — September 4th, 2009.
3. F. Leonforte, A. Tanguy, J.P. Wittmer, and J.-L. Barrat, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 055501 (2006).
4. V.L. Gurevich, D.A. Parshin, and H.R. Schober, *Phys. Rev. B* **67**, 094203 (2003).
5. B. Rufflé, M. Foret, E. Courtens, R. Vacher, and G. Monaco, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 095502 (2003).
6. L. Saviot, D.B. Murray, E. Duval, A. Mermet, S. Sirotkin, and M.C. Marco de Lucas, *Europhys. Lett.* **63**, 778 (2003).
7. M. Arai, Y. Inamura, and T. Otomo, *Philos. Mag. B* **79** 1733 (1999).
8. B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka, and K. Inoue, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5355 (2000).
9. B. Rufflé, G. Guimbretière, E. Courtens, R. Vacher, and G. Monaco, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 045502 (2006).
10. V. Buchenau, N. Nücker, and A.J. Dianoux, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2316 (1984).
11. N. Ahmad, K.W. Hutt, and W.A. Phillips, *J. Phys. C* **19**, 3765 (1986).
12. D. Engberg, A. Wischniewski, U. Buchenau, L. Börjesson, A.J. Dianoux, A.P. Sokolov, and L.M. Torell, *Phys. Rev. B* **59**, 4053 (1999).
13. S.R. Elliott, *Europhys. Lett.* **19**, 201 (1992).

* В работе [2] сделано утверждение об экспериментальном доказательстве аналогии между природой возникновения БП в стеклах и особенностями ван Хова в кристаллах.

14. M.I. Klinger and A.M. Kosevich, *Phys. Lett. A* **280**, 365 (2001).
15. M.I. Klinger and A.M. Kosevich, *Phys. Lett. A* **295**, 311 (2002).
16. M.A. Ramos, M. Hassaine¹, B. Kabtoul¹, R.J. Jiménez-Riobóo, I.M. Shmyt'ko, A.I. Krivchikov, I.V. Sharapova, and O.A. Korolyuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 600 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 468 (2013)].
17. Ю. Каган, Я. Иосилевский, *ЖЭТФ* **42**, 259 (1962); **44**, 284; **45**, 819 (1963).
18. Г.Х. Панова, Б.М. Самойлов, *ЖЭТФ* **49**, 456 (1965).
19. В.И. Пересада, *Новый вычислительный метод в теории гармонических колебаний кристаллической решетки*, дисс. докт. физ.-мат. наук, Харьков (1972).
20. В.И. Пересада, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968).
21. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 227 (1975)].
22. R. Haydock, in: *Solid State Physics*, H. Ehrenreich, H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (eds.), Academic Press, New York (1980), vol. 35, p. 129.
23. И.М. Лифшиц, Л.А. Пастур, С.А. Гредескул, *Введение в теорию неупорядоченных систем*, Наука, Москва (1982).
24. I.M. Lifshitz, S.A. Gredeskul, and L.A. Pastur, *Introduction to the Theory of Disordered Systems*, Wiley, New York (1988).
25. А.М. Косевич, *Теория кристаллической решетки*, Вища школа, Харьков (1988).
26. A.M. Kosevich, *The Crystal Lattice (Phonons, Solitons, Dislocations)*, WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, Berlin (1999).
27. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **17**, 1076 (1948).
28. И.М. Лифшиц, *Успехи математических наук* **7**, 171 (1952).
29. О.В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, Изд-во АН УССР, Киев (1961).
30. М.А. Иванов, Ю.В. Скрипник, В.С. Молодид, *ФНТ* **30**, 217 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 159 (2004)].
31. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
32. В.Г. Манжелий, В.П. Чаусов, С.И. Коваленко, *ФТТ* **12**, 2764 (1970).
33. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, Физматлит, Москва-Ленинград (1963).
34. И.А. Господарев, В.И. Гришаев, А.В. Котляр, К.В. Кравченко, Е.В. Манжелий, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **34**, 829 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 655 (2008)].

Low-frequency peculiarities of phonon spectra and low-temperature thermodynamics of disordered solid solutions

I.A. Gospodarev, V.I. Grishaev, A.V. Yeremenko, M.S. Klochko, A.V. Kotlyar, E.V. Manzhelii, Ye.S. Syrkin, and S.B. Feodosyev

The formation conditions and the characteristics of quasilocal vibrations are analyzed in a realistic model of the crystal lattice at the microscopic level. Their evolution with an increasing impurity atom concentration has been studied. It is shown that the formation of the boson peaks is mainly due to the additional dispersion of high-velocity acoustic phonons. The dispersion is caused by the scattering of the high-velocity acoustic phonons of the basic lattice at quasilocalized vibrations localized on impurities. The similarity of the boson peaks in disordered systems and the first van Hove singularity in the regular crystal structures is demonstrated. The effect of the quasilocal vibrations and boson peaks on the low-temperature heat capacity and their transformation with an increasing impurity concentration is analyzed.

PACS: **63.20.-e** Phonons in crystal lattice;
63.20.Mt Phonon-defect interaction;
63.20.Pw Localized modes;
63.50.+x Vibrational states of disordered systems.

Keywords: phonon density of states, lattice heat capacity, spectral density, Green function, Jacoby matrix, disordered solution.