

© 1990

ФОНОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ЗАТУХАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫХ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

П. Ю. Ефщенко, Е. В. Чарная

Рассмотрено влияние упорядочения твердых кристаллических растворов на величину времени фононной релаксации, коэффициентов теплопроводности и поглощения ультразвука. Учтено возникновение в растворе элементов дальнего порядка, а также кластеризации. Обсуждается изменение концентрационных, температурных и частотных зависимостей кинетических коэффициентов в результате упорядочения.

В смешанных диэлектрических кристаллах фононные релаксационные процессы, а следовательно, и теплопроводность, и затухание звука сильно отличаются от соответствующих процессов в чистых кристаллах из-за рассеяния фононов на неоднородностях кристаллической решетки. Такое рассеяние было принято описывать, перенося на смешанные кристаллы представления, справедливые для кристаллов, содержащих небольшое число точечных дефектов, которые можно рассматривать, как независимые центры рассеяния (работы на эту тему обобщены, например, в [1-3]). При этом в бинарном растворе $A_x B_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$; А, В — структурные единицы смешиваемых веществ) роль рассеивающих центров играют компоненты А и В, что приводит к концентрационной зависимости времени «дефектной» фононной релаксации вида $\tau_{fd}^{-1} \sim x(1-x)$. Ограниченность такого подхода состоит в неучете статистического характера распределения компонент А и В в твердом растворе и эффектов упорядочения (в частности, установления дальнего порядка замещения или кластеризации). В настоящей работе приводится расчет времени фононной релаксации, коэффициентов теплопроводности и затухания акустических волн в смешанных кристаллах для случаев равновесного неупорядоченного состояния, частичного и полного упорядочения вплоть до возникновения сверхрешетки, а также для случая кластеризации.

1. Расчет времени τ_{fd} для смешанных кристаллов

Вероятность рассеяния фонона с волновым вектором k (обозначение k включает в себя номер фононной ветви) на неоднородностях смешанного кристалла рассчитывается по формуле [2]

$$W_- = \frac{\pi}{2\hbar^2} \sum_{k'} |\langle N_k, N_{k'} | H | N_k - 1, N_{k'} + 1 \rangle|^2 \delta(\Omega_k - \Omega_{k'}), \quad (1)$$

где N_k, Ω_k — число и частота фононов сорта k ; возмущение H является суммой операторов дополнительной кинетической и потенциальной энергий, связанных с отклонениями локальной массы n -й элементарной

ячейки ΔM_n и модулей упругости $\Delta C_{ip lm}$ от средних по кристаллу значений

$$H = \frac{1}{2} \sum_n (\Delta M_n \dot{R}_n^2 + \Delta C_{ip lm}^{(n)} \varepsilon_{ip}^{(n)} \varepsilon_{lm}^{(n)}). \quad (2)$$

В (2) \mathbf{R}_n — вектор смещения n -й ячейки; $\varepsilon_{ip}^{(n)}$ — тензор деформаций; $i, p, l, m = x, y, z$. Для краткости изложения дальнейшую схему расчета продемонстрируем на примере первого слагаемого в (2), а окончательные выражения приведем в общем случае.

Записывая выражения для интеграла столкновений при рассеянии на неоднородностях в кинетическом уравнении Больцмана для фононов сорта \mathbf{k} : $[\partial N_{\mathbf{k}} / \partial t]_{cr} = W_+(\mathbf{k}) - W_-(\mathbf{k})$ ($W_+(\mathbf{k})$ — вероятность рождения фонона сорта \mathbf{k} в результате рассеяния фононов со всеми остальными значениями \mathbf{k}'), выражая $\dot{\mathbf{R}}_n$ через операторы рождения и уничтожения фононов, переходя к интегрированию по \mathbf{k}' , можно, следуя [4], получить выражение для времени $\tau_{fd}(\mathbf{k})$ фононной релаксации за счет рассеяния на структурных неоднородностях

$$\tau_{fd}^{-1}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{k}' \frac{1}{256\pi^2 \rho^2 V} \sum_{n, n'} \Delta M_n \Delta M_{n'} \Omega_{\mathbf{k}} \Omega_{\mathbf{k}'} |e(\mathbf{k}) e(\mathbf{k}')|^2 \times \\ \times \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') (a_n - a_{n'})] \delta(\Omega_{\mathbf{k}} - \Omega_{\mathbf{k}'}), \quad (3)$$

где $e(\mathbf{k})$ — вектор поляризации фонона сорта \mathbf{k} ; \mathbf{a}_n — радиус-вектор n -й ячейки; ρ, V — плотность и объем кристалла. Если рассматривать атомы компонент смешанного кристалла в качестве независимых центров рассеяния, как в [2], то в (3) надо положить $n' = n$ и просуммировать по всем элементарным ячейкам, что в окончательном виде даст известное выражение [1, 2]

$$\tau_{fd}^{-1}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{k}' \frac{x(1-x)}{256\pi^2 \rho^2 V_0} (M_A - M_B)^2 \Omega_{\mathbf{k}}^2 |e(\mathbf{k}) e(\mathbf{k}')|^2 \delta(\Omega_{\mathbf{k}} - \Omega_{\mathbf{k}'}) \simeq \\ \simeq \frac{x(1-x)}{64\rho^2 V_0 v^2 g} (M_A - M_B) \Omega_{\mathbf{k}}^4, \quad (4)$$

V_0 — объем элементарной ячейки; v, g — фазовая и групповая скорости фононов; M_A, M_B — массы элементарных ячеек компонент А и В.

При статистическом рассмотрении смешанных кристаллов следует в выражении (3) провести усреднение по объему кристалла, что в предположении о зависимости $\Delta M_n \Delta M_{n'}$ только от расстояния $\mathbf{R} \equiv \mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n'}$ между элементарными ячейками приводит к следующему выражению для τ_{fd} :

$$\tau_{fd}^{-1}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{k}' \frac{\Omega_{\mathbf{k}}}{256\pi^2 \rho^2 V_0} |e(\mathbf{k}) e(\mathbf{k}')|^2 \delta(\Omega_{\mathbf{k}} - \Omega_{\mathbf{k}'}) \sum_{\mathbf{R}} \langle \Delta M(0) \Delta M(\mathbf{R}) \rangle e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}} \quad (5)$$

фактор $P(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{R}} \langle \Delta M(0) \Delta M(\mathbf{R}) \rangle \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}]$, содержащий корреляционную функцию $\varphi(\mathbf{R}) = \langle \Delta M(0) \Delta M(\mathbf{R}) \rangle$, определяет величину и частотную зависимость $\tau_{fd}(\mathbf{k})$. Корреляционная функция $\varphi(\mathbf{R})$ может быть найдена из тех соображений, что отклонения ΔM_n обусловлены пространственными флуктуациями концентрации смешанного кристалла

$$\Delta M_n = [\partial M / \partial x']_{x'=x} (x' - x), \quad (6)$$

где x' — локальное значение концентрации компоненты А; x — ее среднее значение, входящее в формулу смешанного кристалла. Для равновесного полностью неупорядоченного кристалла, согласно [4], $\varphi(\mathbf{R}) = \varphi_0(\mathbf{R}) \equiv [\partial M / \partial x']_{x'=x}^2 x(1-x) \delta(\mathbf{R}) / n_0$ (n_0 — число элементарных ячеек в кристалле), откуда $P(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = [\partial M / \partial x']_{x'=x}^2 x(1-x)$ и

$$\tau_{fd}^{-1}(\mathbf{k}) \simeq \frac{x(1-x)}{64\pi^2 V_0 v^2 g} \left[\frac{\partial M}{\partial x'} \right]_{x'=x}^2 \Omega_{\mathbf{k}}^4 \quad (7)$$

Из сравнения (7) и (4) следует, что в случае полностью неупорядоченного твердого раствора концентрационные и частотные зависимости $\tau_{fd}^{-1}(\mathbf{k})$ совпадают с аналогичными зависимостями для модели независимых рассеивателей, однако численные множители различаются. Нетрудно показать, что при кластеризации твердого раствора $\varphi(\mathbf{R}) = \varphi_0(\mathbf{R}) Q$, где Q — число атомов в кластере. Следовательно, скорость фонов-дефектной релаксации увеличивается в Q раз и, таким образом,

$$\tau_{fd}^{-1}(\mathbf{k}) \simeq \frac{Qx(1-x)}{64\pi^2 V_0 v^2 g} \left[\frac{\partial M}{\partial x'} \right]_{x'=x}^2 \Omega_{\mathbf{k}}^4.$$

Аналогичные результаты были получены при рассмотрении электропроводности смешанных полупроводниковых кристаллов [5, 6].

В общем случае наличия в кристалле элементов дальнего порядка можно аппроксимировать функцию $P(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$ зависимостью типа Орнштейн—Цернике, используемой при описании рассеяния рентгеновских лучей на решетке частично упорядоченных твердых растворов

$$P(\mathbf{k}-\mathbf{k}') = \left[\frac{\partial M}{\partial x'} \right]_{x'=x}^2 \frac{a}{1 + R_c^2 (\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2} \quad (8)$$

В (8) радиус корреляции R_c характеризует размеры областей, для которых можно говорить о существовании дальнего порядка; параметр a характеризует амплитуду флуктуаций. Подстановка (8) в (5) дает

$$\tau_{fd}^{-1}(\mathbf{k}) = \left[\frac{\partial M}{\partial x'} \right]_{x'=x}^2 \frac{a}{256\pi^2 V_0 v^2 g} \Omega_{\mathbf{k}}^2 \Omega_0^2 \ln \left(1 + 4 \frac{\Omega_{\mathbf{k}}^2}{\Omega_0^2} \right), \quad (9)$$

где через Ω_0 обозначено v/R_c . Из (9) следует, что для полностью упорядоченного твердого раствора, т. е. при $R_c \rightarrow \infty$ или $\Omega_0 \rightarrow 0$, $\tau_{fd}^{-1} \rightarrow 0$. В другом предельном случае, когда $R_c = 0$ (дальний порядок отсутствует), соотношение (9) принимает вид

$$\tau_{fd}^{-1}(\mathbf{k}) \simeq \left(\frac{\partial M}{\partial x'} \right)_{x'=x}^2 \frac{a}{64\pi^2 V_0 v^2 g} \Omega_{\mathbf{k}}^4,$$

что совпадает с (7) для равновесного неупорядоченного кристалла при $a = x(1-x)$ (для кластеризованного кристалла $a = x(1-x)Q$).

До сих пор рассмотрение фонов-дефектного рассеяния производилось независимо от фонов-фонов. В реальном кристалле формула (9) применима при условии, что R_c меньше, чем длина свободного пробега фононов сорта \mathbf{k} и \mathbf{k}' . Если это условие не выполняется, т. е. радиус корреляции превышает длину свободного пробега фононов, то релаксация фонов-дефектной системы определяется в основном фонов-фоновым рассеянием, как и для полностью упорядоченного твердого раствора. Аналогичный результат получается, если соотношение (8) применить к описанию твердого раствора с тенденцией к расслоению для больших R_c . При этом времена релаксаций могут различаться для разных областей кристалла, что в целом будет приводить к неэкспоненциальному характеру релаксации во всем объеме кристалла.

Второе слагаемое в (2) вносит аддитивный вклад в (3) вида

$$\begin{aligned} \tau_{fd}^{-1}(\mathbf{k}) = & \int d\mathbf{k}' \frac{1}{3456\pi^2 V_0 \pi^2 \Omega_{\mathbf{k}} \Omega_{\mathbf{k}'}} \sum_{n, n'} \Delta C_{ip}^{(n)} \Delta C_{i'p'}^{(n')} [e_i(\mathbf{k}) k_p + e_p(\mathbf{k}) k_i] [e_l(\mathbf{k}') k'_m + \\ & + e_m(\mathbf{k}') k'_l] [e_{i'}(\mathbf{k}) k_{p'} + e_{p'}(\mathbf{k}) k_{i'}] [e_{l'}(\mathbf{k}') k'_{m'} + e_{m'}(\mathbf{k}') k'_{l'}] \times \\ & \times \exp [i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot (\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n'})] \delta(\Omega_{\mathbf{k}} - \Omega_{\mathbf{k}'}), \quad (10) \end{aligned}$$

который, если ввести эффективный модуль упругости C путем суммирования (10) по проекциям $i, p, l, m, i', p', l', m'$, приводит к замене во всех выражениях для $\tau_{jd}(\mathbf{k})$ множителя $[\partial M / \partial x']_{x'=x}^2$ на множитель

$$\alpha = \left[\left(\frac{\partial M}{\partial x'} \right)_{x'=x}^2 + \frac{2}{27v^4} \left(\frac{\partial C}{\partial x'} \right)_{x'=x}^2 \right].$$

2. Коэффициент теплопроводности

Теплопроводность смешанных кристаллов определяется всеми релаксационными процессами, идущими в фононной системе и характеризующимися τ_N — временем релаксации за счет нормальных процессов, τ_U — временем релаксации за счет U -процессов, τ_L — временем релаксации за счет рассеяния на границах образца и τ_{jd} . Согласно [1], коэффициент теплопроводности λ дается выражением $\lambda = k_B^4 T^3 (I_1 + I_2^2/I_3)/2\pi^2 v \hbar^3$, где k_B — постоянная Больцмана; интегралы I_1, I_2, I_3 приведены в [7]. Подставляя в эти соотношения τ_{jd} из раздела 1, можно рассчитать λ .

Получение конкретных выражений для λ требует задания в явном виде частотной зависимости τ_N и τ_U . В частности, для случаев дисперсии, рассмотренных в [1, 7], при низких температурах для полностью упорядоченного кристалла вид λ такой же, как и для чистого кристалла [7], причем $\lambda \sim 1/T^2$. Разупорядочение в расположении ионов в твердом растворе приводит к ослаблению температурной зависимости λ , и в предельном случае неупорядоченного твердого раствора выражение для λ переходит в выражение (1.18.20) из [1], где τ_I дается формулой (7) настоящей работы. Кластеризация смешанного кристалла вызывает уменьшение λ приблизительно в \sqrt{Q} раз.

При высоких температурах [1] при переходе от упорядоченного твердого раствора к неупорядоченному температурная зависимость λ изменяется от $\lambda \sim T^{-1}$ до $\lambda \sim T^{-1/2}$ в случае доминирующего «дефектного» механизма рассеяния фононов. Кластеризация твердого раствора также вызывает уменьшение коэффициента теплопроводности λ в \sqrt{Q} раз без изменения характера его температурной зависимости.

3. Поглощение ультразвука

Рассмотрим вначале поглощение поперечного ультразвука. Следуя работам [8, 9], коэффициент поглощения для высоких температур можно получить в виде

$$A_\tau = \frac{T\Omega^2\bar{\gamma}^2}{4\pi^2\rho v_\tau^2} \int \frac{\tau_\sigma^{-1}k^2 dk}{\tau_\sigma^{-2} + \Omega^2}, \quad (11)$$

где учтено, что $qg \ll \Omega$, и введена усредненная величина коэффициента Грюнайзена $\bar{\gamma}$; q, Ω, v_τ — волновой вектор, частота и скорость поперечного ультразвука. Для взятия интеграла (11) по порядку величины введем в рассмотрение параметры ω' и ω'' , которые находятся соответственно из условий $\tau_\sigma^{-1}(\Omega_k = \omega') = \Omega$ и $\tau_{jd}(\Omega_k = \omega'') = \tau_U$. Если $\omega'' \ll \omega' \ll \Omega_D$ (Ω_D — частота Дебая), то

$$A_\tau = \frac{T\Omega^2\bar{\gamma}^2}{4\pi^2\rho v^5 A} \left(\frac{1}{\omega'} + \frac{\Omega_D}{\Omega_0} \right),$$

где v — средняя скорость звука $A = \alpha\alpha/64\pi\rho^2 V_0 v^2 g$ [10]. Для полностью неупорядоченного твердого раствора ($\Omega_0 \rightarrow \infty$) $A_\tau \sim \Omega'^{1/2} T$; с уменьшением Ω_0 , т. е. при частичном упорядочении, частотная зависимость A_τ становится близкой к Ω^2 .

Если $\omega' \ll \omega'' \ll \Omega_D$, то

$$A_\tau = \frac{T\Omega^2\bar{\gamma}^2}{4\pi\rho v^5 A} \left(\frac{1}{\omega''} + \frac{\Omega_D}{\Omega_0} \right),$$

откуда следует, что $A_\tau \sim \Omega^2$ независимо от вида дисперсии. Если $\omega' \ll \omega'' \sim \Omega_p$, то рассеяние на неоднородностях играет незначительную роль и коэффициент поглощения звука имеет такой же вид, как и в чистом кристалле.

Для низких температур

$$A_\tau = \frac{T c_0 \Omega^2 \gamma^2}{4 \pi^2 \rho v_c^2} \int_0^{k_T} \frac{\tau_c^{-1} k^2 dk}{\tau_c^{-2} + \Omega^2},$$

где c_0 — фононная теплоемкость, k_T — волновое число теплового фона. В таком случае в поглощении звука основную роль играют тепловые фононы и $A_\tau \sim \Omega^2$. При этом если рассеяние тепловых фононов определяется неоднородностями смешанного кристалла, то можно получить

$$A_\tau = \frac{T c_0 \Omega^2 \gamma^2}{4 \pi^2 \rho v^2 A} \left[\omega_\tau + \frac{\omega_\tau^3}{3 \Omega_0^3} \right],$$

ω_τ — частота теплового фона.

Коэффициент поглощения продольных волн, как известно [9], существенно зависит от характера зависимости коэффициентов γ от k . В предельном случае $\gamma = \gamma(k/k)$ поглощение продольных волн будет иметь те же закономерности, что и поглощение поперечных волн. В случае $\gamma = \gamma(|k|)$ поглощение звука будет преимущественно определяться фон-фонным взаимодействием и упорядочение или разупорядоченность твердых растворов не будет сказываться на величине и частотной зависимости коэффициента поглощения.

Таким образом, проведенное рассмотрение позволяет описать влияние упорядочения твердых растворов на кинетику фононных систем в смешанных кристаллах. Экспериментально влияние упорядочения твердых растворов, приводящее к уменьшению скорости фононной релаксации и увеличению коэффициентов теплопроводности и затухания ультразвука и, следовательно, к усложнению концентрационных зависимостей этих кинетических коэффициентов, отмечалось, например, в работах [1, 11]. Подчеркнем, что величины τ_{fd} , λ и A_τ , существенно изменяются и при частичном упорядочении; поэтому, например, акустические методы могут оказаться в ряде случаев чувствительнее к наличию элементов порядка, чем методы рентгеновской спектроскопии [12].

Авторы благодарят Ю. М. Гальперина за обсуждение работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Могилевский Б. М., Чудновский А. Ф. Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972.
- [2] Гуревич В. Л. Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980.
- [3] Гуляев Ю. В., Козорезов А. Г. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. № 5. С. 1551—1561.
- [4] Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
- [5] Шлимак И. С., Эфрос А. Л., Янчев И. Я. // ФТП. 1977. Т. 11. № 2. С. 257—261.
- [6] Козырев С. В., Маслов А. Ю. // ФТП. 1988. Т. 22. № 3. С. 433—438.
- [7] Callaway J., von Bayer N. C. // Phys. Rev. 1960. V. 120. N 4. P. 1149—1154.
- [8] Maris H. J. // Phys. Rev. 1968. V. 175. N 3. P. 1077—1081.
- [9] Логачев Ю. А. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 11. С. 3454—3455.
- [10] Гуревич Л. Э., Шкловский Б. И. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. № 5 (11). С. 1726—1734.
- [11] Иванов С. М., Хазанов Е. Н. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 1. С. 294—299.
- [12] Медведь В. В. // Автореф. докт. дис. М., 1989.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию
25 сентября 1989 г.
В окончательной редакции
26 марта 1990 г.