

УДК 548.4

© 1991

**ВЫЧИСЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ
С РАСПРЕДЕЛЕННЫМ НЕДИАГОНАЛЬНЫМ БЕСПОРЯДКОМ**

E. И. Саламатов

Методом функций Грина исследуется плотность колебательных состояний (ПКС) решетки с распределенным недиагональным беспорядком в случае произвольного вида функции распределения случайной величины, характеризующей тип дефекта. Обсуждается вопрос о возможности применения рассмотренной модели для описания ПКС аморфных систем.

Исследованию динамических свойств аморфных систем и влиянию на них процессов отжига посвящены многие работы последнего десятилетия. Особый интерес представляют эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов, позволяющие непосредственно получать плотность колебательных состояний (ПКС) таких систем [¹⁻³]. Характерной особенностью экспериментальных результатов является появление избыточной плотности колебательных состояний в области низких частот (2–10 мэВ). Для объяснения этого в некоторых работах предполагается наличие в аморфной матрице мягких квазилокальных мод [^{4, 5}]. Для низкочастотного участка ПКС, важную роль в котором играют длинноволновые фононы, ситуацию можно смоделировать, рассмотрев кристаллическую решетку с точечными дефектами, приводящими к появлению в системе низкочастотных квазилокальных колебаний. Представляется, что характерной чертой аморфной системы должно быть наличие в ней большого числа различных квазилокальных мод. Поэтому в данной работе рассматривается ПКС кристаллической решетки с распределенным беспорядком.

1. Решеточная функция Грина
системы с распределенным беспорядком

Рассмотрим кристалл с изолированными примесными атомами замещения различных сортов *s*. Будем описывать его динамические свойства гармоническим гамильтонианом вида

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad H_0 = \frac{1}{2M^0} \sum_n \mathbf{p}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{nm} \Phi_{nm}^0 \mathbf{u}_n \mathbf{u}_m, \quad (1)$$

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{M^s} - \frac{1}{M^0} \right] \sum_n \mathbf{p}_n^2 c_n^s + \frac{1}{2} \sum_{nm} \Delta \Phi_{nm} \mathbf{u}_n \mathbf{u}_m, \quad (2)$$

$$\Delta \Phi_{nm} = \Phi_{nm} - \Phi_{nm}^0.$$

Здесь H_0 — гамильтониан невозмущенной кристаллической решетки, а H_{int} — возмущение, вносимое в систему примесными атомами. Фигурирующие в (1) и (2) величины \mathbf{u}_n и \mathbf{p}_n — операторы смещения и импульса *n*-го атома (в работе будет использоваться скалярная модель кристалла, гамильтониан в которой диагонален по декартовым индексам, поэтому

здесь и в дальнейшем мы их опускаем); M^* — масса атома сорта s ; Φ_{nn} — матрица силовых параметров взаимодействия. Индексом «0» обозначаются параметры идеальной решетки. Фактор c_n^s равен 1, если в узле n находится точечный дефект сорта s , равен нулю в других случаях и обладает следующими свойствами:

$$c_n^s c_n^{s'} = \delta_{ss'} c_n^s, \quad \sum_s c_n^s = p_n,$$

где p_n равен 1, если в узле n находится любой дефект.

Функция плотности колебательных состояний кристаллической решетки выражается через след мнимой части функции Грина, определенной на операторах смещения [6]. Для нахождения решеточной функции Грина будем пользоваться методом разложения матрицы рассеяния по степеням концентрации [6, 7]. Поскольку в работе будут рассмотрены только низкие концентрации дефектов (не приводящие к кроссовому расщеплению спектра [7]), массовый оператор будет вычисляться с точностью до первой степени общей концентрации дефектов $c = \langle p_n \rangle = \sum_s c^s = \sum_s \langle c_n^s \rangle$. (Угловыми скобками будем обозначать конфигурационное усреднение). Для обеспечения такой точности при вычислении матрицы рассеяния достаточно ограничиться следующим рядом диаграмм:

$$T_{mn} = \boxed{m} + \boxed{\begin{matrix} m \\ n \end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix} m & n \\ m & m' \end{matrix}} + \dots, \quad (3)$$

где $\boxed{}$ — одноузельная матрица рассеяния t ; $\boxed{\begin{matrix} m \\ n \end{matrix}}$ — функция Грина идеальной решетки с несовпадающими индексами $\tilde{G}_{nm}^0(\omega)$, а по внутренним индексам ведется суммирование. Поскольку в слагаемых ряда (3) нет совпадающих индексов, то усреднение по сортам атомов можно проводить в каждом узле независимо, что позволяет получить для усредненной матрицы рассеяния следующее выражение (промежуточные формулы записаны для диагонального беспорядка):

$$\langle T_{mn} P_n \rangle = \delta_{mn} c \bar{t} + (c \bar{t})^2 \tilde{G}_{mn}^0(\omega) + (c \bar{t})^3 \sum_{n'} \tilde{G}_{mn'}^0(\omega) \tilde{G}_{n'n}^0(\omega) + \dots. \quad (4)$$

Здесь $\bar{t} = \sum_s t^s c^s / c$ — усредненная по сортам дефектов одноузельная матрица рассеяния. С матрицей рассеяния (4) для диагонального матричного элемента функции Грина неупорядоченного кристалла получаем

$$\langle G_{nn}(\omega) \rangle = G_{nn}^0(\omega) + \sum_{lm} G_{nl}^0(\omega) \langle T_{lm} P_m \rangle G_{mn}(\omega). \quad (5)$$

который выражается через пространственный Фурье-образ функции Грина

$$\langle G_{nn}(\omega) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (M^0 \omega^2 - M^0 \omega_{\mathbf{k}}^2 - P(\mathbf{k}, \omega))^{-1}.$$

Здесь $\omega_{\mathbf{k}}$ — закон дисперсии идеального кристалла. В принятом приближении массовый оператор $P(\mathbf{k}, \omega)$ равен

$$P(\mathbf{k}, \omega) = c \bar{t}(\mathbf{k}, \omega), \quad (6)$$

где Фурье-образ одноузельной матрицы рассеяния равен

$$\bar{t}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\Delta\Delta'} \exp(i\mathbf{k}(\Delta - \Delta')) \bar{t}_{\Delta\Delta'}(\omega),$$

а суммирование по Δ распространяется только на область локализации возмущения.

Условно-усредненные функции Грина $\langle G_{nn}(\omega) c_n^s \rangle$, описывающие динамические свойства дефектного атома сорта s , выражаются следующим образом:

$$G_d^s(\omega) = \langle G_{nn}(\omega) c_n^s \rangle / c^s = G_{nn}^0(\omega) + \sum_{ml} G_{nl}^0(\omega) \langle T_{lm} p_m c_n^s \rangle G_{mn}^0(\omega) / c^s. \quad (7)$$

Для нахождения условно-усредненной матрицы рассеяния $\langle T_{lm} p_m c_n^s \rangle$, входящей в (7), воспользуемся соотношениями, следующими из свойств операторов c_n^s и p_n

$$\sum_{s'} t^s c_n^s c_0^s = t^s c_n^s \delta_{n0} + \sum_{s'} t^{s'} c_n^{s'} c_0^s (1 - \delta_{n0}) = c_n^s t^s \delta_{n0} + c \bar{t} c_0^s (1 - \delta_{n0}),$$

$$\sum_{s' s''} t^s c_n^{s'} t^{s'} c_m^{s''} c_0^s = c \bar{t} t^s c_0^s (\delta_{n0} + \delta_{m0}) + (c \bar{t})^2 c_0^s (1 - \delta_{n0})(1 - \delta_{m0}) \quad (n \neq m),$$

с помощью которых получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{c_0^s} \langle T_{mn} p_n c_0^s \rangle &= \langle T_{mn} p_n \rangle + \delta_{mn} \delta_{n0} (t^s - c \bar{t}) + \\ &+ (\delta_{n0} + \delta_{m0}) (t^s - c \bar{t}) \sum_{n'} \tilde{G}_{mn'}^0(\omega) \langle T_{n'n} p_n \rangle + \\ &+ (t^s - c \bar{t}) \sum_{n' n''} \langle T_{mn'} p_{n''} \rangle \tilde{G}_{n''0}^0(\omega) \tilde{G}_{0n'}^0(\omega) \langle T_{n'n} p_n \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

При подстановке (8) в (7) от двух последних слагаемых получаются суммы вида

$$\begin{aligned} \sum_{n n'} \tilde{G}_{0n'}^0(\omega) \langle T_{n'n} p_n \rangle G_{n0}^0(\omega) &= \sum_{n n'} G_{0n'}^0(\omega) \langle T_{n'n} p_n \rangle G_{n0}^0(\omega) - \\ - \sum_n G_{00}^0(\omega) \langle T_{0n} p_n \rangle G_{n0}^0(\omega) &= \langle G_{00}^0(\omega) \rangle (1 - G_{00}^0(\omega) P(\omega)) - G_{00}^0(\omega) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

С учетом этого для функции Грина дефектного атома сорта s имеем

$$G_d^s(\omega) = \langle G_{nn}(\omega) \rangle + \sum_{\Delta \Delta'} G_{n\Delta}^0(\omega) (t_{\Delta \Delta'}^s - c \bar{t}_{\Delta \Delta'}) G_{\Delta' n}^0(\omega). \quad (10)$$

Из выражения (10) для функции плотности колебательных состояний неупорядоченной решетки получаем ($\varepsilon = (M - M^0)/M^0$)

$$\begin{aligned} g(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi N} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} \langle M_n G_{nn}(\omega) \rangle = \\ &= -\frac{2\omega}{\pi N} M^0 \sum_n \operatorname{Im} \langle (1 - p_n) G_{nn}(\omega) + p_n (1 + \varepsilon) G_{nn}(\omega) \rangle = \\ &= -\frac{2\omega}{\pi N} M^0 \sum_n \operatorname{Im} \left[\langle G_{nn}(\omega) \rangle (1 + c\varepsilon) + c(1 - c) \sum_{\Delta \Delta'} G_{n\Delta}^0(\omega) t_{\Delta \Delta'} G_{\Delta' n}^0(\omega) \right] = \\ &= -\frac{2\omega}{\pi} M^0 (1 + c\varepsilon) \operatorname{Im} \langle G_{nn}(\omega) \rangle + O(1/N). \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь было использовано то, что $\operatorname{Sp}(G t G) \simeq t \partial G(\omega) / \partial \omega^2$.

Для описания низкочастотного участка ПКС в работе использовалась модель Дебая, в которой диагональный матричный элемент функции Грина в узельном представлении от комплексного аргумента удобно записать в следующем виде [8]:

$$\begin{aligned} M^0 \omega_m^2 G_{00}(z) &= -3 - 1.5 \sqrt{z} \ln \frac{|1 - \sqrt{z}|}{|1 + \sqrt{z}|} - \\ &- 1.5 i \sqrt{z} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{1 - \operatorname{Re} \sqrt{z}}{\operatorname{Im} \sqrt{z}} \right) + \operatorname{arctg} \left[\left(\frac{1 + \operatorname{Re} \sqrt{z}}{\operatorname{Im} \sqrt{z}} \right) \right] \right], \end{aligned} \quad (12)$$

где ω_m — максимальная частота спектра идеального кристалла; $z = \tilde{\omega}^2/\omega_m^2$ — некоторая комплексная величина. При $\tilde{\omega}^2 = \omega^2 + i\delta_+$ выражение (12) переходит в выражение для функции Грина идеального кристалла

$$M^0 \omega_m^2 G_{00}(x) = -3 - 1.5 \sqrt{x} \ln \frac{|1 - \sqrt{x}|}{|1 + \sqrt{x}|} - 1.5i\pi \sqrt{x} \theta(x) \theta(1 - x), \quad (x = \omega^2/\omega_m^2).$$

2. Модель и вычисления

Рассмотрим простую кубическую решетку со скалярным взаимодействием между ближайшими соседями, содержащую изолированные примесные атомы замещения с одинаковыми массами $M = M^0 (1 + \varepsilon)$ и разными константами взаимодействия с атомами матрицы $\gamma^s = \gamma^0 (1 - \tau^s)$. (В дальнейшем будем считать, что $M^0 = \gamma^0 = a = 1$, $\omega_m^2 = 12$). Ограничимся в одноузельной матрице рассеяния только вкладом A_{1g} -представления точечной

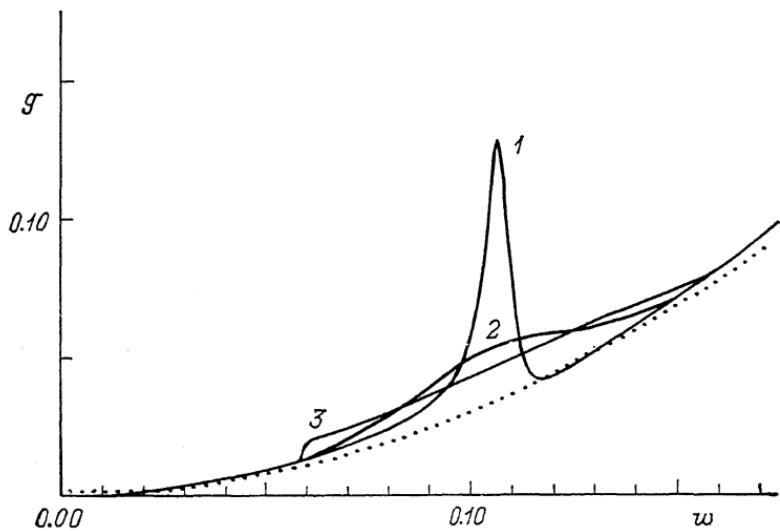


Рис. 1. ПКС неупорядоченной решетки, вычисленная для различных типов функций распределения $\rho(x_s)$: δ -образного (1), треугольного с $\omega_0 = \omega_c$ (2) и прямоугольного (3) при $\Delta\omega = 0.1$.

Все вычисления выполнены при $\omega_0 = 0.11$, $c = 0.01$; $\varepsilon = 10$. Точечная кривая соответствует ПКС идеальной решетки.

группы O_h , который при определенных значениях параметров ε и γ^s может иметь резонансный характер у дна зоны [9]. Пространственный Фурье-образ одноузельной матрицы рассеяния в этом случае представим в виде

$$t^s(k, x) = -12(t_1^s(x) + t_2^s(x)x_k + t_3^s(x)x_k^2), \quad (13)$$

где $x_k = k^2/12$ — безразмерный закон дисперсии идеального кристалла в модели Дебая. Для величин, входящих в (13) получены следующие аналитические выражения (здесь $G(x) = G_{00}^0(x)$):

$$t_1^s(x) = \varepsilon x (1 - \tau^s - 2\tau^s x (1 - 12xG(x))/D^s(x)),$$

$$t_2^s(x) = 4\varepsilon\tau^s (1 - 12xG(x))/D^s(x),$$

$$t_3^s(x) = 2\tau^s (1 + 12x\varepsilon G(x))/D^s(x),$$

$$D^s(x) = 1 - \tau^s - 2x[\tau^s - \tau^s\varepsilon + 6G(x)[\varepsilon(1 - \tau^s) + 2\tau^s x(1 - 2\varepsilon)]]. \quad (14)$$

Усреднив выражения (14) по сортам примесных атомов, после несложных преобразований для пространственной Фурье-компоненты функции Грина получаем

$$\omega_m^2 G(k, x) = \frac{1}{c\tilde{t}_3(x)(y_1(x) - y_2(x))} \left[\frac{1}{y_2(x) - x_k} - \frac{1}{y_1(x) - x_k} \right], \quad (15)$$

где $y_{1,2}(x)$ — комплексные решения уравнения

$$x_k^2 c \tilde{t}_3(x) + x_k(1 + c \tilde{t}_2(x)) - (x - c \tilde{t}_1(x)) = 0.$$

Выражение (15) позволяет для нахождения матричного элемента функции Грина неупорядоченного кристалла использовать формулу (12). Кроме того, отметим, что учет квадратичных по x_k членов в знаменателе выражения для $G(k, x)$ приводит к образованию двух зон в законе дисперсии. Возникновение двух зон в этом случае не связано с кроссовым расщеплением спектра [7]. Как показал анализ выражения (15), при малых массах дефектов и слабой связи их с атомами матрицы наличие второй зоны может приводить к аномальному поведению ПКС у дна зоны. Поэтому здесь мы ограничимся случаем достаточно тяжелых масс ($\varepsilon=10$), а случай «пружинного» ($\varepsilon=0$) резонанса будет рассмотрен в отдельной работе.

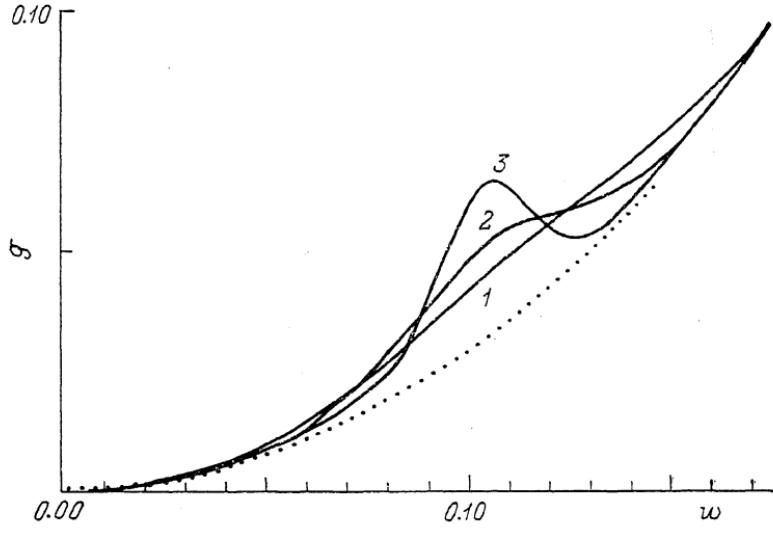


Рис. 2. ПКС неупорядоченной решетки, вычисленная для треугольного распределения $\rho(x_s)$ с $\omega_0 = \omega_c$ при $\Delta\omega = 0.2$ (1), 0.1 (2), 0.05 (3).

Для описания систем с распределенным беспорядком в качестве независимой случайной величины была выбрана резонансная частота колебаний атома сорта s

$$x_s = \frac{1 - \tau^s}{2\tau^s + 3\varepsilon - \varepsilon\tau^s}$$

с непрерывной функцией распределения различного вида — δ -образного, прямоугольного и треугольного, с которыми для средних по сортам примесных атомов можно получить аналитические выражения. Функция распределения треугольного вида задавалась формулами

$$\rho(x_s) = 2(x_s - x_1)/(x_0 - x_1)/\Delta x, \quad x_1 < x_s < x_0,$$

$$\rho(x_s) = 2(x_2 - x_s)/(x_2 - x_0)/\Delta x, \quad x_0 < x_s < x_2,$$

$$\Delta x = x_2 - x_1,$$

где x_0 и Δx — параметры распределения, которые варьировались при вычислениях. Все вычисления проводились при одинаковых значениях параметров $\varepsilon=10$, $c=0.01$ и $\omega_c=0.11$ (ω_c — середина отрезка Δx на шкале частот, выраженная в единицах ω_m). На рис. 1 представлены графики

$g(\omega)$ в случае δ -образного (кривая 1), прямоугольного (2) и треугольного с $\omega_0 = \omega_c$ (3) распределений при $\Delta\omega = 0.1$. На рис. 2 изображены графики функций $g(\omega)$, вычисленные для случая треугольного распределения ($\omega_0 = \omega_c$) при различных значениях $\Delta\omega = 0.2$ (кривая 1), 0.1 (2), 0.05 (3). Графики, изображенные на рис. 3, соответствуют треугольному распределению с $\Delta\omega = 0.1$ и различными значениями $\omega_0 = \omega_1 + 0.1 \Delta\omega$ (кривая 1), $\omega_0 = \omega_1 + 0.5 \Delta\omega$ (2), $\omega_0 = \omega_1 + 0.9 \Delta\omega$ (3).

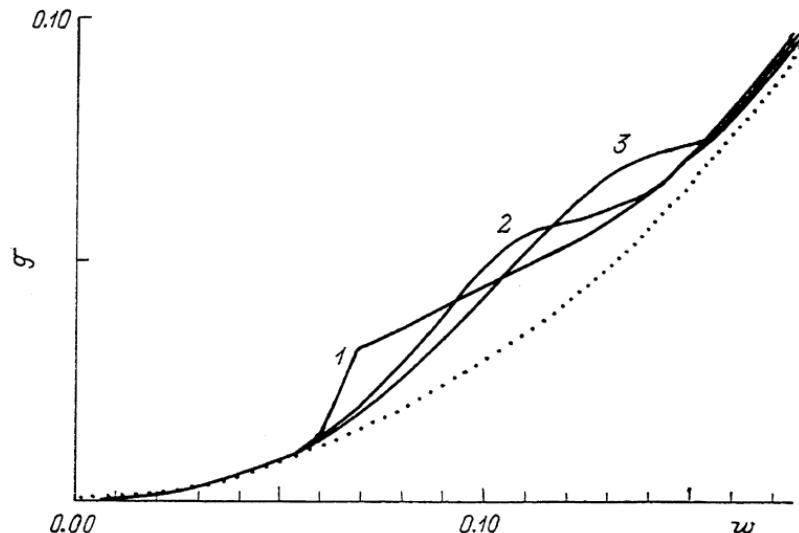


Рис. 3. ПКС неупорядоченной решетки, вычисленная для треугольного распределения $\rho(x_s)$ с $\Delta\omega = 0.1$ при различных значениях $\omega_0 = \omega_1 + 0.1 \Delta\omega$ (1), $\omega_1 + 0.5 \Delta\omega$ (2), $\omega_1 + 0.9 \Delta\omega$ (3).

3. Обсуждение результатов

Из рис. 1—3 следует, что вид функции плотности колебательных состояний определяется видом функции распределения $\rho(x_s)$, а область повышенной ПКС — ее шириной. Таким образом, для получения в рамках рассматриваемого метода избыточной ПКС в достаточно широком низкочастотном интервале, наблюдаемом в эксперименте [1—4], необходимо использовать функцию распределения, определенную на большом интервале частот.

Что касается условно-усредненных функций Грина неупорядоченного кристалла, то в рассмотренном интервале концентраций зависимостью ПКС отдельного примесного атома от общей концентрации дефектов можно пренебречь. При этом для функции Грина примесного атома сорта s получено

$$G_d^s(\omega) = [G(x) - \tau^s(1/6 - G(x)(1+2x))] / D^s(x). \quad (16)$$

В случае резонансного уровня у дна зоны парциальная плотность колебательных состояний примесного атома сорта s вблизи резонансной частоты имеет вид лоренцевой кривой

$$g^s(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \operatorname{Im}(\epsilon + 1) G_d^s(\omega) \cong \frac{1}{\pi} \frac{\eta_s}{(\omega - \omega_s)^2 + \eta_s^2}, \quad (17)$$

где

$$\eta_s = 3\pi x_s^2 (1 + \epsilon) \omega_m / 4 \quad (18)$$

— затухание в резонансе.

Здесь уместно сделать одно важное замечание. Казалось бы, что после проведения усреднения по сортам примесных атомов в каждом узле независимо

висимо мы можем описать функцию Грина такого кристалла, вводя дефекты только одного, усредненного, сорта, которому соответствует одноузельная матрица рассеяния $t^a(k, \omega) = \bar{t}(k, \omega)$. Но, как нетрудно убедиться, в случае функции распределения, определенной на достаточно большом интервале частот, колебания такого усредненного дефекта не имеют локализованного характера. В самом деле, в придельном случае низких частот, когда можно считать, что $g^a(\omega) \simeq \delta(\omega - \omega_s)$, для парциальной плотности состояний усредненного дефекта получаем $g^a(\omega) \simeq \rho(\omega)$. Если при этом предположить, что $\rho(\omega)$ имеет вид лоренцевой кривой, центрированной на частоте ω_s с полушириной η_a , то для массы усредненного дефекта из (18) имеем

$$M^a = 4\omega_m^3 \eta_a / (3\pi\eta_a^4), \quad (19)$$

т. е. она определяется шириной распределения и может достигать достаточно большого значения. Этот вывод позволяет понять, почему в работе [9] для получения плато в температурной зависимости коэффициента теплопроводности в неупорядоченной системе потребовалось введение дефектов с очень большой массой.

В заключение обсудим возможность использования предлагаемого метода для реальных аморфных систем. Прежде всего отметим, что рассматривался только длинноволновый участок спектра, для которого точечным дефектом можно считать любой дефект, линейные размеры которого много меньше длины фононов. Одноузельная матрица рассеяния (13) имеет в этом пределе самый общий вид — разложение в ряд по степеням малого параметра x_k , к которому формально можно свести выражение для матрицы рассеяния любого дефекта. При этом свойства одноузельной t -матрицы в случае резонансного рассеяния полностью определяются резонансной частотой x_s и затуханием $\sim -\text{Im } t^s$, которое в свою очередь определяется эффективной массой $1 + \epsilon$. В этом случае парциальная плотность колебаний атома сорта s представляет собой плотность колебательных состояний квазимолекулы вдоль обобщенной координаты r_s , определенной в пространстве локализации дефекта, а затухание η_s обусловлено взаимодействием этой моды со случайным фононным полем. При такой интерпретации усреднение по сортам примесных атомов соответствует усреднению по низкочастотным квазилокальным модам с общей концентрацией c .

Итак, в работе получены выражения для решеточных функций Грина в случае произвольно распределенного по сортам примесных атомов замещения недиагонального беспорядка в линейном по общей концентрации дефектов приближении. Показано, что если в качестве независимой случайной величины выбрать резонансную частоту колебаний примесного атома, то низкочастотный участок ПКС такой системы определяется видом функции распределения этой величины. Общий вид выражения для одноузельной матрицы рассеяния позволяет использовать полученные результаты для более сложных систем. В частности, экспериментально наблюдаемое повышение ПКС аморфных систем в низкочастотной области можно описать в рамках предлагаемого метода при больших значениях ширины функции распределения частоты квазилокальных мод. Отметим, что качественно подобные результаты в системах с одним сортом дефектов можно получить, вводя в рассмотрение дефекты с очень большой массой.

Автор благодарит А. П. Жернова за полезные советы и плодотворную дискуссию во время обсуждения работы.

Список литературы

- [1] Suck J.-B., Rudin H., Guntherodt H.-J., Beck H. // J. J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 61–62. P. 295—302.
- [2] Suck J. B. // Dynamics of Disordered Materials. 1989. P. 182—185.
- [3] Землянов М. Г., Малиновский В. К., Новиков В. Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 49. № 9. С. 521—523.

- [4] Syrykh G. F., Zhernov A. P. // Proceeding of the III International Conference on Phonon Physics, 1990. Р. 543—545.
- [5] Гальперин Ю. М., Карпов В. Г., Соловьев В. Н. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 11. С. 373—384.
- [6] Эллиот Р., Крамхансл Дж., Лис П. Теория и свойства неупорядоченных материалов: Пер. с англ. М., 1977. 294 с.
- [7] Иванов М. А. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 7. С. 1895.
- [8] Лейбфрид Г., Броайер Н. Точечные дефекты в металлах: Пер. с англ. М., 1981. 440 с.
- [9] Жернов А. П., Саламатов Е. И., Чулкин Е. П. // Препринт ИАЭ-5099/2. М., 1990. 48 с.

Физико-технический институт
УрОАН СССР
Ижевск

Поступило в Редакцию
11 февраля 1991 г.