

Проявление ангармонических локализованных колебательных мод в теплоемкости и колебательном спектре свежеприготовленных аморфных сплавов

© А.П. Жернов, М.Н. Хлопкин

Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 19 апреля 1996 г.)

Экспериментально исследована низкотемпературная теплоемкость свежеприготовленных и отожженных аморфных сплавов $Zr_{70}Be_{30}$, $Zr_{67}Cu_{33}$ и $Zr_{75}Rh_{25}$. Определены интегральные параметры электронного и фононного спектров: коэффициенты Зоммерфельда и температуры Дебая. В рамках теории решеток с недиагональным беспорядком и локализованными модами проведено сопоставление данных калориметрических и нейтронных экспериментов. Сделан вывод о том, что в свежеприготовленных образцах с понижением температуры происходит локальная перестройка структуры. Для ее описания предложена модель бистабильной примесной конфигурации.

В ряде работ с использованием метода нейтронной спектроскопии изучали и сравнивали динамические свойства аморфных сплавов в двух состояниях — свежеприготовленном (закаленном) и отожженном (релаксированном) [1–4], причем после отжига образцы оставались в аморфном состоянии и изменения пространственной функции распределения были невелики. Отметим, что в работах группы Зука [1,2] рассматривались аморфные системы Mg–Zn и Ni–Zr. В [3,4] изучались соединения $Zr_{70}Be_{30}$ и $Zr_{67}Cu_{33}$. В закаленном состоянии во всех четырех системах обнаружены были специфические дополнительные моды в интервале энергий $\sim 1\text{--}5\text{ meV}$. Кроме того, установлено было в [3,4], что подобные моды с энергиями $\sim 1\text{--}3\text{ meV}$ чувствительны к температурному воздействию, т. е. обнаруживают ангармонические свойства. При этом, согласно выполненным оценкам, доля подобных мягких мод при комнатных температурах составляет около $\sim 1\%$ от полного числа возбуждений колебательного типа. Однако если иметь в виду интервал низких частот ($\omega < 5\text{ meV}$), то здесь их доля составляет уже около 20–40%. Специфические моды исчезают после термообработки в результате структурной релаксации.

Затем в работе [5] исследовалась теплоемкость аморфного сплава $Zr_{70}Be_{30}$ с целью выявления роли специфических мягких мод в термодинамических свойствах. При этом мы качественно подтвердили результаты нейтронных экспериментов и одновременно установили влияние мягких мод на коэффициент Зоммерфельда, характеризующий электронную теплоемкость системы. Кроме того, нами были обнаружены и проанализированы некоторые существенные особенности в поведении температуры сверхпроводящего перехода T_c , а также скачка теплоемкости. (Обратим здесь внимание на то, что влияние структурной релаксации на электронные свойства рассматривалось также в [6,7]. Однако при обсуждении экс-

периментальных результатов факт наличия мягких мод не учитывался.)

Отметим, что мы обнаружили также для закаленных аморфных систем некоторое различие между данными нейтронных и калориметрических экспериментов [3–5], выполненных соответственно при относительно высоких температурах ($T > 200\text{ K}$) и гелиевых температурах, а именно, согласно оценкам, концентрация мягких мод при высоких температурах оказалась заметно больше, чем при гелиевых температурах.

Цель настоящей работы состояла в выяснении универсальности характера обнаруженного нами изменения эффективной концентрации мягких мод с температурой. Данную проблему мы рассматривали экспериментально и теоретически. При этом калориметрическим методом были исследованы закаленные и отожженные образцы систем $Zr_{67}Cu_{33}$, $Zr_{70}Be_{30}$ и $Zr_{75}Rh_{25}$. Напомним, что динамические свойства первой из названных систем ранее изучались в [4]. Затем мы на основе теории решеток с недиагональным беспорядком локальным ангармонизмом смоделировали спектральные особенности и температурное поведение специфических низкочастотных мод. Иными словами, мы рассмотрели изменения динамических характеристик из-за процессов структурной релаксации. На основе результатов развитой теоретической модели проанализировано проявление специфических низкочастотных мод в неупругом рассеянии нейтронов, теплоемкости и величине критической температуре сверхпроводящего перехода T_c .

1. Эксперимент

1) Экспериментальная процедура. Образцы аморфных сплавов $Zr_{70}Be_{30}$, $Zr_{67}Cu_{33}$ и $Zr_{75}Rh_{25}$ были получены методом быстрой закалки из расплава на вращающемся медном

диске. Измерения теплоемкости проводились на одних и тех же образцах — сначала на свежеприготовленных, а затем отожженных, т.е. подвергнутых термообработке в условиях изотермического отжига. Сплавы $Zr_{70}Be_{30}$ и $Zr_{67}Cu_{33}$ отжигались при температуре $T = 450$ К в течение 2 h, а $Zr_{75}Rh_{25}$ — при температуре $T = 473$ К в течение 8 h.

Теплоемкость измеряли адиабатическим методом [8] в интервале температур 1.6–40 К с погрешностью менее 2%. В случае образцов $Zr_{70}Be_{30}$ и $Zr_{75}Rh_{25}$, имеющих довольно высокую температуру сверхпроводящего перехода, измерения проводились как в отсутствие внешнего магнитного поля, так и в постоянном магнитном поле 8 Т, что позволило исследовать теплоемкость образцов $Zr_{70}Be_{30}$ и $Zr_{75}Rh_{25}$ в нормальном (несверхпроводящем) состоянии вплоть до самых низких температур. Образец же $Zr_{67}Cu_{33}$ имел достаточно низкое значение T_c даже в отсутствие внешнего магнитного поля, так что исследования в поле не привели бы к существенному расширению температурного интервала несверхпроводящего состояния и поэтому они не проводились.

2) Основные экспериментальные результаты. Результаты измерений теплоемкости приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1, 2. На рис. 1 представлены теплоемкости свежеприготовленного и термообработанного образцов $Zr_{75}Rh_{25}$ соответственно в виде зависимости C/T от T^2 . В отсутствие магнитного поля температурные зависимости теплоемкости обнаруживали четкий скачок, соответствующий сверхпроводящему переходу. Как температура скачка теплоемкости, так и его ширина были больше в случае свежеприготовленного образца. Для устранения

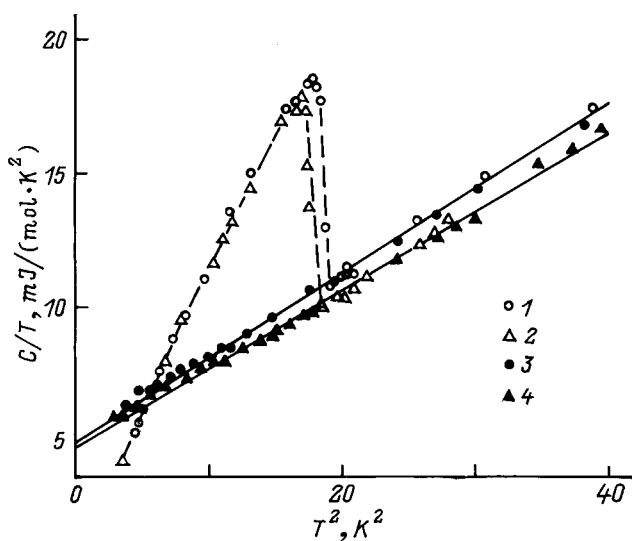


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости аморфного сплава $Zr_{75}Rh_{25}$ без магнитного поля (1, 2) и в магнитном поле 8 Т (3, 4). 1, 3 — свежеприготовленный, 2, 4 — отожженный образец.

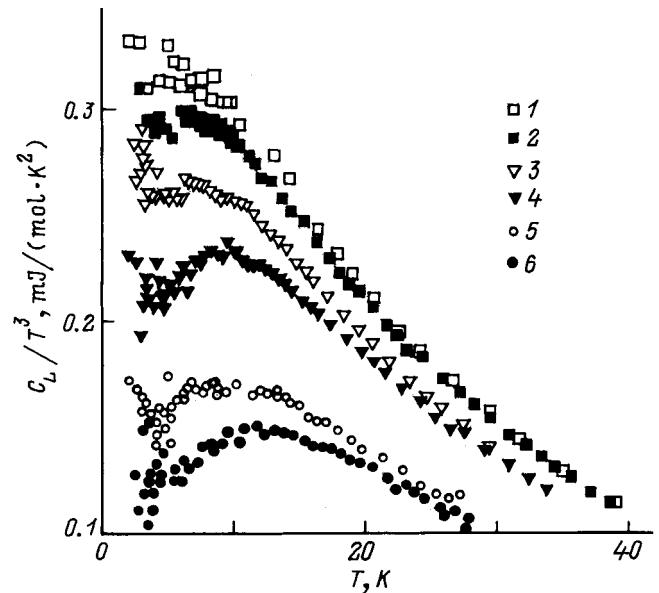


Рис. 2. Температурные зависимости фоновых теплоемкостей аморфных сплавов $Zr_{75}Rh_{25}$ (1, 2), $Zr_{67}Cu_{33}$ (3, 4) и $Zr_{70}Be_{30}$ (5, 6) в координатах C_L/T^3 от температуры. 1, 3, 5 — свежеприготовленные, 2, 4, 6 — термообработанные образцы.

влияния конечной ширины скачка на его амплитуду величина скачка определялась экстраполяцией к предельно узкому переходу с учетом баланса энтропий.

В табл. 2 фигурируют полученные нами данные для температуры сверхпроводящих переходов T_c . Там же помещены данные о ширине переходов ΔT_c , величины соответствующих скачков теплоемкости $\Delta C/T_c$, экстраполированные к предельно узким переходам, а также величины скачков производной теплоемкости по температуре $\Delta(dC/dT)$.

В области низких температур ($T < 12$ К для $Zr_{70}Be_{30}$ и $Zr_{67}Cu_{33}$ и $T < 10$ К для $Zr_{75}Rh_{25}$) температурная зависимость полной теплоемкости в нормальном (несверхпроводящем) состоянии хорошо описывается законом $C = \gamma T + \beta T^3 + \alpha T^5$. Значения фигурирующих здесь параметров γ , β и α были определены методом наименьших квадратов. Здесь и в дальнейшем под γ подразумевается фактор Зоммерфельда. Соответствующие величины параметров γ , β и α приведены в табл. 2.

Наличие экспериментальных данных по теплоемкости в нормальном состоянии дает в принципе возможность определить парциальные решеточный и электронный вклады в теплоемкость: соответственно C_L и C_e . При этом принято считать, что электронный вклад в исследуемом интервале температур линейно зависит от температуры. (Заметим, что в стеклах из-за наличия конечного числа двухуровневых состояний существует дополнительный вклад в теплоемкость, который также изменяется по линейному с T закону. Однако в металлических стеклах вклад

Таблица 1. Сглаженные значения теплоемкости C аморфных сплавов $Zr_{70}Be_{30}$, $Zr_{67}Cu_{33}$ и $Zr_{75}Rh_{25}$ в нормальном (несверхпроводящем) состоянии

T, K	$C, J/mol \cdot K$					
	$Zr_{70}Be_{30}$		$Zr_{67}Cu_{33}$		$Zr_{75}Rh_{25}$	
	свеж.	отожж.	свеж.	отожж.	свеж.	отожж.
2	0.0090	0.0090	0.0094	0.0094	0.0126	0.0124
3	0.0159	0.0153	0.0185	0.0174	0.0234	0.0225
4	0.0258	0.0240	0.0314	0.0287	0.0403	0.0382
5	0.039	0.036	0.051	0.046	0.065	0.061
6	0.058	0.052	0.079	0.071	0.098	0.093
8	0.118	0.103	0.163	0.148	0.197	0.190
10	0.209	0.185	0.292	0.268	0.346	0.333
15	0.592	0.550	0.818	0.771	0.922	0.908
20	1.20	1.13	1.61	1.55	1.84	1.78
25	1.97	1.88	2.62	2.55	2.94	2.91
30	2.95	2.78	3.87	3.73	4.34	4.25
35	4.02	3.84	—	—	5.74	5.71
40	5.08	4.91	—	—	7.21	7.16

Таблица 2. Характеристики сверхпроводящего перехода и фононного и электронного спектров аморфных сплавов $Zr_{70}Be_{30}$, $Zr_{67}Cu_{33}$ и $Zr_{75}Rh_{25}$

Характеристика	$Zr_{70}Be_{30}$		$Zr_{67}Cu_{33}$		$Zr_{75}Rh_{25}$	
	свеж.	отожж.	свеж.	отожж.	свеж.	отожж.
T_c, K	3.1	2.75	2.25	1.98	4.30	4.18
$\Delta T_c, K$	0.15	0.1	0.13	0.09	0.1	0.08
$\Delta C/T_c, mJ/(mol \cdot K^2)$	7.2	7.0	6.6	6.5	9.0	8.7
$\Delta(dC/dT), mJ/(mol \cdot K^2)$	23	22	24	24	33	32
$\gamma, mJ/(mol \cdot K^2)$	3.85	4.0	3.68	3.84	4.97	4.83
$\beta, mJ/(mol \cdot K^4)$	0.161	0.121	0.267	0.212	0.317	0.298
$\alpha, mJ/(mol \cdot K^6)$	$9.4 \cdot 10^{-5}$	$28 \cdot 10^{-5}$	$-11 \cdot 10^{-5}$	$22 \cdot 10^{-5}$	$-14 \cdot 10^{-5}$	$-10 \cdot 10^{-5}$
Θ, K	229	252	194	209	183	187
$\Delta C/\gamma T_c$	1.87	1.75	1.79	1.69	1.81	1.80
$T_c \cdot \Delta(dC/dT)/\Delta C$	3.2	3.0	3.6	3.7	3.7	3.7
ω_s, K	42	44	33	35.5	32	32.3
λ_s	0.88	0.8	0.84	0.76	1.5	1.47
g	0.47	0.44	0.46	0.43	0.6	0.595

подобных состояний по стандартным оценкам должен быть мал по сравнению с электронным вкладом и далее мы им пренебрегаем.)

Решеточная (фононная) составляющая теплоемкости C_L определялась как разность между измеряемой на опыте полной теплоемкостью образца и линейным вкладом γT .

На рис. 2 приведены определенные нами для всех трех аморфных соединений решеточные теплоемкости в координатах C_L/T^3 от T для свежеприготовленных и отожженных образцов. Отсюда непосредственно видно, что решеточная теплоемкость свежеприготовленного образца больше, чем теплоемкость отожженного образца, причем в области температур ниже 10К относительная разница достигает 30% и медленно уменьшается с ростом температуры.

2. Теория. Модель решетки с распределенным недиагональным беспорядком и мягкими модами

Известно, что современные представления о динамических свойствах аморфных сплавов основаны на моделях: структурного дефекта [9] (см. также, например, обзор [10]), мягких атомных конфигураций [11,12], а также локализованных возбуждений типа фрактонов (см., например, [13,14]). Отметим, что все перечисленные модели являются фактически феноменологическими.

В данном разделе нами предлагается некоторый микроскопический подход для описания низкочастотных особенностей в колебательном спектре аморфных сплавов. Он основан на известных результатах, а

именно мы учитываем наличие в аморфных системах областей (с типичным размером порядка несколько десятков ангстрем) с повышенной плотностью. Считается, что в них сосредоточено большое число дефектов типа внедрения (см., например, [15–17]). Принимая во внимание этот факт, можно смоделировать низкочастотную часть спектра (и одновременно его высокочастотную область), рассматривая атомную решетку с дефектами междоузельного типа в условиях распределенного недиагонального беспорядка. Предполагается, что существует некоторое непрерывное распределение F силовых констант, характеризующих взаимодействие примесь–матрица. Вид этого F -распределения обусловлен флуктуациями полей смещения и, вообще говоря, должно зависеть от методов приготовления образца и режимов отжига (относительно других возможных микроскопических моделей см. обзор [18]).

1) Гармоническая решетка с распределенным недиагональным беспорядком и низкочастотные особенности ее колебательного спектра. Мы ограничимся здесь рассмотрением ситуации, когда в решетке имеются собственные междоузлия. Их концентрация c_d по предположению составляет величину порядка 0.1%. Будем полагать, что междоузельные атомы слабо связаны и не взаимодействуют друг с другом. Тогда избыточная плотность состояний $\langle \Delta g \rangle$ приближенно представляется в форме

$$\langle \Delta g(\omega) \rangle = \left\langle \frac{2\omega}{\pi} \frac{\Gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_R^2) + (\Gamma\omega)^2} \right\rangle, \quad (1)$$

где посредством ω_R и Γ обозначены частота мягкой локализованной моды и соответствующая полуширина лоренциана. Они могут быть выражены через некоторые эффективные массу M_R и силовую постоянную f_R

$$\omega_R^2 = \frac{f_R}{M_R},$$

$$\Gamma = \frac{3\pi}{2M_0\omega_D^3} \frac{f_R^2}{M_R}.$$

При этом параметры f_R и M_R выражаются через микроскопические величины (см., например, [19–21]), M_0 — эффективная масса "отоженной решетки". Заметим также, что здесь и в дальнейшем символом $\langle \dots \rangle$ обозначается операция усреднения по примесным конфигурациям с функцией F , задающей распределение локальных силовых параметров.

Зададим F -распределения значений локальных силовых параметров при $f_R \rightarrow 0$ в форме распределений треугольного типа, т.е. имеющих некоторое характерное значение и спадающих слева и справа от него. Соответствующие графики зависимости F от f_R представлены под номерами 1, 2 и 3 на врезке на рис. 3. Подчеркнем, что фактически мы имеем дело с

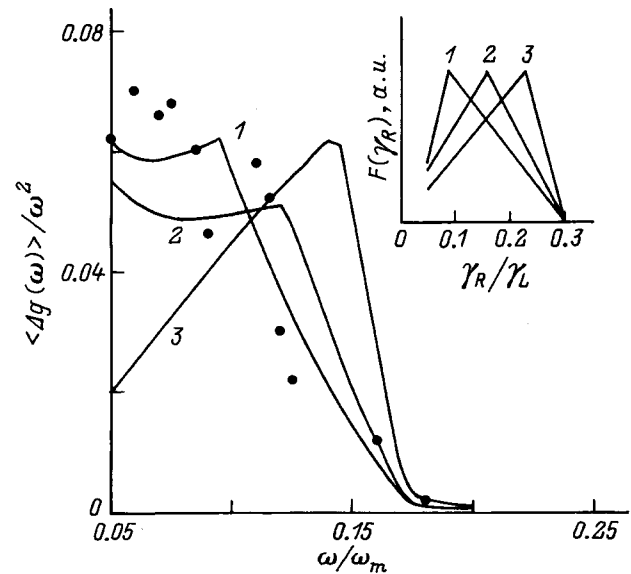


Рис. 3. Относительное изменение плотности фоновых состояний $\langle \Delta g(\omega) \rangle / \omega^2$ из-за структурной релаксации в зависимости от частоты ω , нормированной на граничную частоту спектра ω_m . Сплошные линии — расчет при концентрации $c_d = 0.1\%$ и высокой температуре ($T \approx \Theta_D$) для трех видов F -распределения силовых параметров, точки — экспериментальные нейтронные данные для системы $Zr_{67}Cu_{33}$ [3]. На врезке изображены модельные F -распределения силовых параметров для мягких атомных конфигураций.

весьма слабо динамически связанными дефектами внедрения.

Сравним теоретические кривые для $\langle \Delta g(\omega) \rangle / \omega^2$, полученные с использованием (1) и фигурирующие на рис. 3, с результатами нейтронных экспериментов, выполненных при $T \approx \Theta_D$ (Θ_D — температура Дебая) для свежеприготовленных аморфных материалов [3,4]. Оказывается, что экспериментальные данные для системы $Cu-Zr$ [4] с разумной точностью описываются посредством F -распределения в виде треугольника с центром тяжести, смещенным в область очень низких значений f_R , т.е. распределениями 1 и 2. Заметим, что случай системы $Zr-Be$ [3], если иметь в виду полуколичественные оценки, из-за существенного различия масс компонентов в принципе требует специального анализа.

Что касается сплава $Zr-Rh$, то в рамках принятой теоретической модели, как непосредственно видно на рис. 4, в случае этой системы эффективная концентрация мягких мод меньше 0.1%. При этом распределение значений локальных силовых параметров существенно более жесткое.

2) Теплоемкость и температура сверхпроводящего перехода в случае металлов с распределенным недиагональным беспорядком. В этом подразделе мы рассмотрим особенности температурного поведе-

ния решеточного и электронного вкладов в теплоемкость, обусловленные мягкими локализованными низкочастотными модами в условиях распределенного недиагонального беспорядка.

Начнем с решеточной теплоемкости. Если в колебательном спектре гармонической решетки существуют локализованные уровни, то обусловленный ими вклад в решеточную теплоемкость определяется выражением вида [20]

$$\langle \Delta C_L(T) \rangle \approx c_d N k_B \left\langle \frac{\omega_R^2}{T^2} n(\omega_R) (n(\omega_R) + 1) \right\rangle, \quad (2)$$

где $n(\omega) = (\exp(\omega/k_B T) - 1)^{-1}$, N — число Авогадро, k_B — постоянная Больцмана.

При определении теплоемкости электронов $C_{el} = \gamma_e(T) T$ следует учесть температурную зависимость фактора Зоммерфельда $\gamma_e(T)$ за счет электрон-фононного взаимодействия. Для этого нужно задать явный вид спектральной функции электрон-фононного взаимодействия $S_{EM}(\omega)$. Ограничиваясь качественной стороной явления, примем простейшую модель. Предположим, что колебательный спектр состоит из двух эйнштейновских мод. Одна из этих мод описывает колебания атомов отожженной матрицы, а другая — колебания атомов метастабильной конфигурации. Частоты мод определяются соответственно средней по спектру фононной частотой решетки $\omega_L \approx \omega_D$ и значениями характерных частот колебаний дефекта внедрения, т.е. ω_R . При этом $\omega_R^2/\omega_L^2 = (M_0/M_R)(f_d/f_L)$. Тогда имеем

$$S_{EM}(\omega) = N(\varepsilon_F) \left\{ (1 - c_d) \frac{((v_L^2))}{M_0} \delta(\omega^2 - \omega_L^2) + c_d \frac{((v_d^2))}{M_R} \delta(\omega^2 - \omega_R^2) \right\}, \quad (3)$$

где $N(\varepsilon_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми, $((v^2))$ — квадрат матричного элемента электрон-ионного взаимодействия.

Можно показать, что в рассматриваемом случае параметр Зоммерфельда определяется следующей цепочкой равенств:

$$\langle \gamma_e(T) \rangle = \frac{m_0 p_F}{3} \left(1 + \kappa_0(T) + c_d \langle \Delta \kappa(T) \rangle \right),$$

$$\kappa_0(T) = N(\varepsilon_F) \frac{((v_L^2))}{\gamma_L} Z \left(\frac{T}{\omega_L} \right),$$

$$\Delta \kappa(T) \approx \kappa_0(T) \left(\frac{((v_d^2))}{((v_L^2))} \left\langle \frac{f_L}{f_R} \frac{Z(T/\omega_R)}{Z(T/\omega_L)} - 1 \right\rangle \right). \quad (4)$$

Здесь m_0 — масса электрона, p_F — фермиевский импульс. Что касается фактора Z , то он зависит только от отношения T/ω и является универсальной функцией [22]. Отметим, что κ_0 описывает электронную теплоемкость, определенную в пренебрежении ЭФВ, а $\Delta \kappa$ описывает перенормировку ее из-за ЭФВ.

Напомним, что фактор Зоммерфельда как функция от температуры T достигает максимального своего значения при $T = 0.12 \langle \omega_R \rangle$. При этом максимум решеточной теплоемкости имеет место при $T \approx 0.21 \langle \omega_R \rangle$. Таким образом, при повышении температуры низкочастотные уровни сначала проявляются в электронной, а лишь затем в фононной теплоемкости.

Рассмотрим теперь температурное поведение суммарного решеточного и электронного вкладов в теплоемкость, обусловленный мягкими низкочастотными модами, т.е. величины $\Delta C_s = \Delta C_L + \Delta C_e$. Соответствующие расчеты по формулам (2) и (3) выполнены для реальных конкретных значений параметров электронного и фононного спектров (а именно $\gamma_e(T=0)$ и Θ_D), отвечающих системе Zr-Cu (см. [5]). Графики, описывающие температурное поведение фактора $\Delta C_s(T)/C_L(T)$ для трех распределений F , помещены на рис. 4.

Прокомментируем результаты расчетов, представленных на рис. 4. Оказывается, что если оперировать с F -распределениями 1 и 2, которые имеют форму треугольника с центром тяжести, смещенным в область очень низких значений f_R , то получаем существенно завышенные значения для специфического вклада в теплоемкость ΔC_s . Если же допустить возможность заметного уменьшения веса подобных низкочастотных мод (причем использовать распределения вида 3), то можно с разумной точностью описать выполненный при гелиевых температурах эксперимент.

Физическая суть температурной перестройки спектрального F -распределения (имеется в виду переход

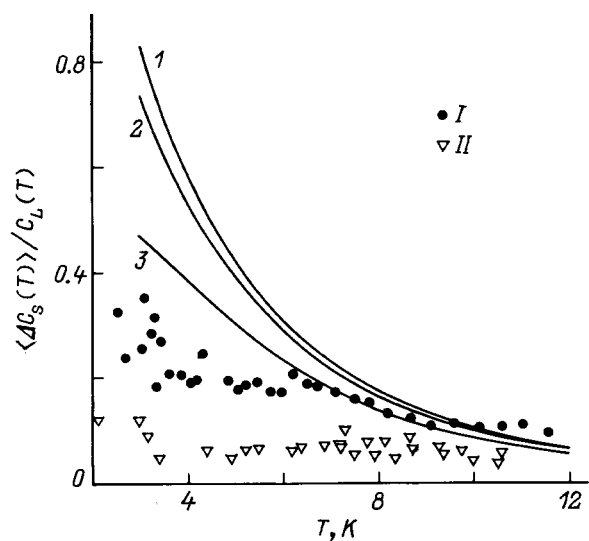


Рис. 4. Относительное изменение полной теплоемкости $\langle \Delta C_s(T) \rangle / C_L(T)$ в зависимости от температуры. Сплошные линии — расчет при концентрации $c_d = 0.1\%$ для трех видов F -распределения силовых параметров, точки — экспериментальные данные: I — Zr₆₇Cu₃₃, II — Zr₇₅Rh₂₅.

для локализованных мод от распределений типа 1, 2 к распределению 3) состоит, по всей видимости, в том, что устраняемые из-за структурной релаксации дефекты движутся в бистабильных ангармонических потенциальных рельефах. Тогда с понижением T может происходить локальная структурная перестройка и относительная доля мод с низкими частотами уменьшается, так что в целом спектр локализованных мод ужесточается. Согласно нашим оценкам, при высоких температурах (порядка дебаевской) средняя частота $\langle\omega_R\rangle \approx 3\text{ meV}$, а при низких температурах $\langle\omega_R\rangle \approx 4\text{ meV}$. Подробнее динамические свойства решеток с бистабильными конфигурациями рассматриваются в следующем подразделе на основе некоторой конкретной модели.

Рассмотрим вопрос о температуре сверхпроводящего перехода. Отметим следующий факт. Пусть известна спектральная функция притягательного взаимодействия $S_{EM}(\omega)$. Тогда, согласно [23], для кристаллических сверхпроводников температура T_c выражается через моменты $S_{EM}(\omega)$. Но анализ данных для аморфных металлов, выполненный в [24], показал, что в случае аморфных систем при использовании формулы Аллена–Дайнса возникают систематические расхождения, достигающие 30%. В [24] получены уточненные формулы (см. также [25,26]). Существенно, что для сверхпроводников с промежуточной связью (к ним относятся и соединения типа Zr–Be, Zr–Cu и Zr–Rh) как для кристаллических, так и для аморфных систем можно определять T_c посредством простейшей формулы вида

$$T_c \approx \frac{1}{7.49} \omega_s (\lambda_s - 0.48). \quad (5)$$

Здесь λ_s — константа электрон-фононной связи, ω_s — характерная частота.

Если использовать для $S_{EM}(\omega)$ представление (3), то

$$\lambda_s(c_d \neq 0) = \lambda_s(c_d = 0) \left(1 + c_d \left\langle \frac{f_L}{f_R} \right\rangle \right),$$

$$\omega_s(c_d \neq 0) \approx \omega_s(c_d = 0) \frac{1 + c_d \sqrt{\langle f_L/f_R \rangle}}{1 + c_d \langle f_L/f_R \rangle}. \quad (6)$$

С учетом соотношений (5), (6) мы оценили масштаб возможных перенормировок критической температуры T_c снова в случае трех F -распределений мягких низкочастотных мод для системы Zr–Cu. Результаты сведены в табл. 3, где фигурируют величины параметров λ_s , ω_s и температуры T_c .

Прокомментируем кратко табличные данные. Заметим, что в рассматриваемом случае изменение T_c из-за структурной релаксации в равной мере определяется изменениями как константы связи λ_s , так и характерной частоты ω_s . Существенно, что наилучшим образом (с погрешностью менее 5%) экспериментальные данные об изменении T_c вследствие структурной релаксации описываются распределениями,

Таблица 3. Относительные изменения константы электрон-фононной связи λ_s , характерной частоты ω_s и критической температуры T_c из-за структурной релаксации для различных типов F -распределения силовых констант

Параметр	Тип F -распределения		
	1	2	3
$(\lambda_s - \lambda_s^*)/\lambda_s^*$	0.12	0.086	0.055
$(\omega_s - \omega_s^*)/\omega_s^*$	-0.091	-0.069	-0.046
$(T_c - T_c^*)/T_c^*$	0.17	0.132	0.085

Примечание. Расчеты выполнены для концентрации примеси $c_d = 0.1\%$. Звездочкой помечены значения величин после структурной релаксации.

в которых явно учтена перестройка спектра мягких мод в области низких частот, т. е. посредством распределения 3. Этот факт подкрепляет ранее высказанное утверждение о перестройке F -распределения при низких температурах.

3) Решетка с сильно ангармоническими примесными атомами. Модель бистабильной конфигурации. Как указывалось, согласно нейтронным экспериментам, специфические низкочастотные моды являются ангармоническими. Принимая во внимание также и этот факт, мы обсудим возможность проявления сильного локального ангармонизма. При этом рассмотрим ангармонические примесные атомы, которые распределены по узлам случайным образом. Конкретно считается, что в примесной ячейке атомы находятся в неэквивалентных положениях равновесия — двухъямных потенциалах. При описании таких бистабильных примесных конфигураций их динамические параметры и равновесные положения (задающие потенциальный рельеф) можно найти в самосогласованном подходе с использованием псевдогармонического приближения в теории ангармонических решеток (см. [27,28]). Для простоты при описании подобной системы ограничимся так называемым скалярным (однокомпонентным) приближением.

В качестве модельного локального потенциала выберем потенциал вида

$$V(x) = -Ax^2/2 + Bx^4/4, \quad x = x_0 + u,$$

(u — динамическое смещение).

В рамках используемого подхода эффективный потенциал представляется как

$$\tilde{V}(x) = -Ax^2(1 - 3B\langle u^2 \rangle_T/A)/2 + Bx^4/4. \quad (7)$$

Он имеет минимумы в точках

$$\begin{cases} x_{\pm}^2 = (A - 3B\langle u^2 \rangle_T)/2B, & T < T_*, \\ x_* = 0, & T > T_*. \end{cases} \quad (8)$$

Здесь через T_* обозначена температура кроссовера, при которой трансформируется локальная конфигурация. Эта температура находится из уравнения

$$\frac{A}{3B} = \frac{1}{2M\omega_A} \operatorname{cth} \frac{\omega_A}{2T_*}, \quad (9)$$

(M — эффективная масса осциллятора, который движется в поле потенциала (7)). При этом динамические частоты определяются как

$$M\omega_A^2(T) = \begin{cases} A - 6B\langle u^2 \rangle_T, & x_0 = x_{\pm}, T < T_*, \\ 3B\langle u^2 \rangle_T - A/2, & x_0 = 0, T > T_*. \end{cases} \quad (10)$$

Анализ выражений (7)–(10) показывает, что при определенных значениях параметров A , B возможна ситуация, когда при высоких температурах (за счет относительно большой величины коррелятора $\langle u^2 \rangle$) потенциал $\tilde{V}(x)$ реально одноямыный с минимумом в точке $x_* = 0$. При низких температурах колебания происходят вблизи точек x_{\pm} , и потенциал оказывается двухъямыным. При этом при T ниже температуры кроссовера T_* значение частоты $\omega_A(T)$ может возрасти в несколько раз (близкие модели ранее в другой связи обсуждались в [29–31]).

Воспользуемся экспериментальными данными и результатами теоретических оценок для системы Zr–Cu, выполненных в [5]. Согласно им, в высокотемпературном пределе частота $\omega_A \approx \langle \omega_R \rangle \approx 3 \text{ meV}$, а в обратном пределе низких температур $\omega_A \approx 4 \text{ meV}$. Тогда, опираясь на соотношения (8)–(10), можно показать, что

$$E_B \approx 2\omega_A.$$

Следовательно, в системе Zr–Cu величина $E_B \approx 8\text{--}10 \text{ meV}$, что является физически реальным значением. Для температуры кроссовера имеем $T_* \approx E_B$. Этот результат допускает экспериментальную проверку.

Обратим внимание на то, что на основе изложенной модели, которая описывает температурную зависимость ангармонических мод, можно непосредственно объяснить наблюдавшееся уменьшение относительной доли их при переходе от высоких температур к низким. Кроме того, в результате возможного движения дефектов в двухъямынных потенциалах зависимость T_c от их массы может быть нестандартной.

Итак, экспериментально исследована низкотемпературная теплоемкость свежеприготовленных и отожженных аморфных сплавов на основе циркония. Определены соответствующие значения температур сверхпроводящего перехода. Проведено традиционное разделение электронного и фононного вкладов, определены их интегральные параметры: коэффициент Зоммерфельда и температура Дебая. Выделено изменение фононного вклада при структурной релаксации.

На основе теории решеток с недиагональным беспорядком и локальным ангармонизмом проанализированы изменения динамических параметров и обусловленных ими термодинамических свойств из-за структурной релаксации. Сопоставление в рамках предложенной теории данных калориметрических экспериментов с данными по неупругому рассеянию нейтронов привело к выводу о том, что в метастабильных образцах с понижением температуры происходит локальная перестройка структуры и относительная доля низкочастотных мод уменьшается. В целом спектр локализованных мод ужесточается. Предложена модель бистабильной примесной конфигурации и определены ее параметры в подходе, основанном на псевдогармоническом приближении в теории ангармонических решеток. В рамках использованной модели объяснена выявленная нами модификация распределения низкочастотных мод при переходе от высоких температур к низким. Сделаны оценки величины потенциального барьера и температуры кроссовера.

На основе развитой теории с разумной точностью описаны изменения температур сверхпроводящего перехода из-за структурной релаксации.

А.П. Жернов работает при поддержке РФФИ (проект № 96-02-16602-а), грант МНФИ российского правительства № 93399, а М.Н. Хлопкин — при поддержке НС по проблеме ВТСП (проект № 93078).

Список литературы

- [1] J.B. Suck, H. Rudin, H.J. Guntherodt, H. Beck. *J. Non-Cryst. Sol.* **61& 62**, 295 (1984).
- [2] J.B. Suck. In: *Dynamics of Disordered Materials* / Ed. D. Richter, A.J. Dianouse, W. Rehy, J. Teixeira. Berlin (1989). 182 p.
- [3] Г.Ф. Сырых, А.П. Жернов, Н.А. Черноплеков. *ФТТ* **32**, 8, 2332 (1990).
- [4] Г.Ф. Сырых, А.П. Жернов, Н.А. Черноплеков. *ЖЭТФ* **100**, 982 (1991).
- [5] Г.Ф. Сырых, А.П. Жернов, М.Н. Хлопкин. *ЖЭТФ* **102**, 1717 (1992); G.F. Syrykh, A.P. Zhernov, M.N. Khlopin, A.V. Suetin. *J. Non-Cryst. Sol.* **181**, 244 (1995).
- [6] P. Garoche, V. Calvayrac, W. Cheng, J.J. Veyssie. *J. Phys.* **F12**, 2783 (1982).
- [7] F. Zongmore, J.C. Lasjaunias, O. Bethoux. *J. de Phys.* **50**, 1241 (1989).
- [8] М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков, П.А. Черемных. Препринт ИАЭ-3549/10. М. (1982).
- [9] O.L. Anderson, H.E. Bommel. *J. Amer. Ceram. Soc.* **38**, 125 (1955).
- [10] В.И. Гольданский, В.Н. Флеров. *Туннельные явления в химической физике*. М. (1986). Гл. 6.
- [11] M.I. Klinger. *Phys. Rep.* **165**, 397 (1988).
- [12] V. Buchenau, Yu.A.I. Galperin, V.L. Gurevich, H.P. Schober. *Phys. Rev.* **B43**, 5039 (1991).

- [13] J. Jagannathan, R. Orbach. *Phys. Rev.* **B41**, 3153 (1990).
- [14] S. Alexsander, C. Laermans, R. Orbach, H.M. Rosenberg. *Phys. Rev.* **B28**, 4615 (1983).
- [15] P.H. Dederichs, C. Lehman, A. Shols. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1130 (1973).
- [16] P. Zeller, P.H. Dederichs. *Z. Phys.* **B25**, 139 (1976).
- [17] H.R. Schober, B. Laird. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 636 (1991); *Phys. Rev.* **B44**, 6746 (1991).
- [18] C.Yu, A.J. Leggett. *Comments Cond. Mat. Phys.* **14**, 231 (1988).
- [19] H. Buttger. In: Principles of the theory of lattice dynamics. Akademie-Verlag, Berlin (1983). 304 p.
- [20] P.H. Dederichs, P. Zeller. Dynamical properties of point defects in metals. Berlin (1981). 169 p.
- [21] А.П. Жернов, Н.А. Черноплеков, Э. Мрозан. *Металлы с немагнитными примесными атомами*. М. (1992). 368 с.
- [22] В.З. Кресин, Е.О. Зайцев. *ЖЭТФ* **74**, 215 (1986).
- [23] P.B. Allen, R.C. Dynes. *Phys. Rev.* **B12**, 905 (1975).
- [24] Weng Zheng-yu, Wu Hang-sheng. *J. Phys.* **C19**, 5479 (1986).
- [25] Н.Г. Максимов. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости / Под ред. В.Л. Гинзбурга и Д.А. Киржница. М. (1976). С. 110–201; О.В. Долгов, Е.Г. Максимов. *УФН* **13**, 895 (1982).
- [26] J.P. Carbotte. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1024 (1990).
- [27] Н.М. Плакида. В кн.: Статистическая физика и квантовая теория поля / Под ред. Н.Н. Боголюбова. М. (1973). С. 205–240.
- [28] В.Л. Аксенов, Н.М. Плакида, С. Стаменкович. *Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками*. М. (1984). 285 с.
- [29] Н.М. Плакида, С.Ю. Черный. *СФХТ* **4**, 1493 (1991).
- [30] А.П. Сайко, В.Е. Гусаков, В.С. Кузьмин. *Письма в ЖЭТФ* **56**, 425 (1992).
- [31] E.I. Salamatov. *Phys. stat. solid.* **177**, 1, 75 (1993).