

10,01

О положениях примесных мод в фононных спектрах металлических сплавов

© В.А. Соменков, Г.Ф. Сырых

НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

E-mail: vsomerkov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 6 мая 2014 г.

В окончательной редакции 24 июня 2014 г.)

Рассмотрены положения локальных и квазилокальных примесных частот в металлических сплавах и показано, что отличия экспериментальных значений частот от вычисленных в изотопическом приближении можно объяснить не только изменением силовых констант („силовые“ сдвиги), как это обычно делается, но и изменением эффективной массы колебаний („массовые“ сдвиги). Сопоставление расчетов с экспериментальными данными показывает, что по крайней мере для локальных колебаний „массовые“, а не „силовые“ сдвиги играют основную роль в отличие экспериментальных значений примесных частот от вычисленных в изотопическом приближении.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-00860-а).

Проблема примесных мод в кристаллах имеет давнюю историю [1–3]. И.М. Лифшиц с сотрудниками [4,5] довольно давно показали, что в случае легких примесных атомов, замещающих атомы тяжелой матрицы, должны возникать дополнительные локальные частоты выше граничной частоты спектра колебаний матрицы. В противоположном случае тяжелых примесей в легкой матрице Каган и Иосилевский [6], а также Броут и Висшер [7] установили, что в спектре частот матрицы должны возникать дополнительные примесные частоты резонансного типа, названные квазилокальными. Оба типа дополнительных частот были экспериментально обнаружены в металлических сплавах с большой разницей масс атомов главным образом с помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов [8–13]. Было показано также [14], что при небольшой разнице масс (например, в случае сплавов соседних по периодической таблице элементов) примесные моды не возникают, а происходит изменение средней частоты колебаний матрицы, которое в сплавах V–Ti и V–Cr коррелирует с плотностью состояний на поверхности Ферми.

Обычно положение примесных частот в сплавах с большой разницей масс описывается с помощью так называемого изотопического приближения, т.е. при неизменных значениях силовых констант атомов примеси и матрицы. Спектр частот одиночной изотопической примеси (для кубической решетки Браве) определяется секулярным уравнением [7]

$$D(\omega) = 1 + \frac{m_{\text{imp}} - M_{\text{mat}}}{M_{\text{mat}}N} \sum_q \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_q^2} = 0, \quad (1)$$

где M_{mat} — масса атомов матрицы, m_{imp} — масса примесного атома, суммирование ведется по N фононам идеального кристалла ω_q . Если $m_{\text{imp}} - M_{\text{mat}} < 0$, решение уравнения (1) лежит за границей исходного

спектра (локальные колебания). Если $m_{\text{imp}}/M_{\text{mat}} \gg 1$, решение уравнения (1) лежит в пределах исходного спектра (квазилокальные колебания). В предположении дебаевского спектра колебаний атомов матрицы, как показано в [14], частоту квазилокальных примесных колебаний ω_{QLV} , можно выразить в виде

$$\omega_{\text{QLV}} = \frac{\omega_D}{\left(3 \frac{m_{\text{imp}} - M_{\text{mat}}}{M_{\text{mat}}}\right)^{1/2}}, \quad (2)$$

где ω_D — дебаевская частота.

Аналогично для локальных колебаний ω_{LV}

$$\omega_{\text{LV}} = \omega_D (1 - \varepsilon^2)^{1/2}, \quad (3)$$

где $\varepsilon = \frac{m_{\text{imp}} - M_{\text{mat}}}{M_{\text{mat}}}$, $0 < \varepsilon < 1$.

В результате проведенных экспериментов выяснилось, что положения примесных частот, как правило, отличаются от положений, вычисленных в рамках изотопического приближения. Эти отличия обычно объясняют „силовым“ сдвигом — изменением силовых констант, однако попытки связать эти изменения с изменениями электронных или стericеских характеристик сплава или концентрацией примеси даже в простейших случаях к успеху не привели [3]. Так что вопрос о положении примесных мод в фононных спектрах металлических сплавов до сих пор остается открытым.

В настоящей работе мы хотели обратить внимание на следующее обстоятельство: во всех измеренных к настоящему времени случаях (табл. 1) частоты локальных колебаний уменьшаются, а частоты квазилокальных колебаний (табл. 2) почти всегда возрастают по сравнению со значениями, вычисленными в изотопическом приближении, стремясь к максимальной частоте колебаний атомов матрицы. В терминах силовых констант

Таблица 1. Локальные колебания

Система	Тип структуры	Отношение массы атомов примеси к массе атомов матрицы m_{imp}/M_{mat}	Экспериментальные значения частот в изученных системах ω_{exp}, meV	Расчетные значения частот с учетом массового сдвига ω_{eff}, meV	Расчетные значения частот в изотопическом приближении ω_i, meV
1	2	3	4	5	6
Изученные системы					
Cu–Al	ГЦК	0.43	37 [15]	33.6	37 [15]
Cu–Mg	ГЦК	0.385	34 [16]	34.5	38 [16]
Ni–Be	ГЦК	0.154	50 [10]	48.4	60 [10]
Cu–Be	ГЦК	0.142	42 [16]	45.3	59 [16]
Pb–Mg	ГЦК	0.117	16 [16]	14.5	19 [16]
Pb–Na	ГЦК	0.11	17 [15]	14.8	19.5 [15]
V–Be	ОЦК	0.177	45 [17]	34.6	45 [17]
Fe–Be	ОЦК	0.161	13.7 [10]	11.2	14.9 [10]
Mg–Li	ГПУ	0.286	35 [18]	35.1	52 [18]
Неизученные системы					
Pu–Ga	ГЦК	0.288		11.7	13.3
Pu–Al	ГЦК	0.112		16.2	21.1
U–Mo	ОЦК	0.395		9.7	11.2
U–Nb	ОЦК	0.391		9.9	11.4
U–V	ОЦК	0.214		12.4	15.2

Таблица 2. Квазилокальные колебания

Изученная система	Тип структуры	Отношение массы атомов примеси к массе атомов матрицы m_{imp}/M_{mat}	Экспериментальные значения частот ω_{exp}, meV	Расчетные значения частот с учетом массового сдвига ω_{eff}, meV	Расчетные значения в изотопическом приближении ω_i, meV
1	2	3	4	5	6
V–U	ОЦК	4.67	7.1 [19]	9.25	9.1 [19]
V–Pt	ОЦК	3.83	12 [20]	10.7	10.5 [20]
V–Os	ОЦК	3.73	15.4 [20]	10.8	10.6 [20]
V–W	ОЦК	3.61	16 [21]	11.0	10.8 [21]
V–Ta	ОЦК	3.55	16 [21]	11.2	11 [21]
V–Hf	ОЦК	3.50	14.5 [20]	11.3	11.1 [20]
Mg–Pb	ГПУ	8.52	5.6 [11]	5.7	5.6 [11]
Ti–U	ГПУ	4.97	5 [22]	7.0	6.8 [22]

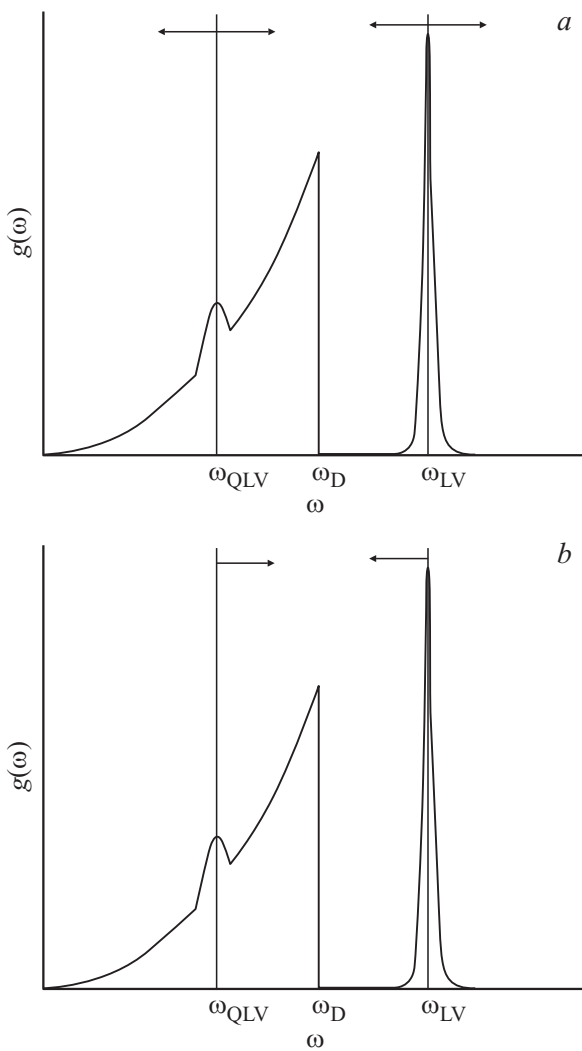
это означает, что в случае локальных колебаний силовые константы всегда ослабляются, а в случае квазилокальных чаще всего возрастают независимо от типа, размера и концентрации примесных атомов, что представляется маловероятным.

Поведение примесных частот качественно можно объяснить, если предположить, что в примесные колебания вовлечены и атомы окружения, по крайней мере ближайшего. Это должно приводить к совершенно определенному изменению эффективной массы m_{eff} примесных колебаний (ее увеличению в случае легких примесей и уменьшению в случае тяжелых) и соответственно к „массовому“ сдвигу частоты примесных колебаний, как схематически показано стрелками на рисунке. От-

метим, что „силовые“ сдвиги могут приводить как к уменьшению, так и к увеличению примесных частот. Грубую оценку изменения массы можно дать, считая, что такое изменение должно быть прямо пропорционально массе атомов матрицы и обратно пропорционально числу атомов окружения, вовлеченных в примесное колебание (координационному числу в случае ближайших соседей), так что эффективную массу примеси можно выразить как

$$M_{eff} = m_{imp} \pm \frac{M_{mat}}{Z}, \quad (4)$$

причем верхний знак (плюс) относится к легким примесям (локальным колебаниям), а нижний (минус) — к тяжелым (квазилокальным).



Сдвиги примесных частот в металлических сплавах. *a* — „силовые“ сдвиги, *b* — „массовые“ сдвиги. Стрелками показано возможное направление смещения примесных частот.

Рассчитанные с учетом „массового“ сдвига положения примесных мод $\omega_{\text{эф}}$ как для локальных, так и для квазилокальных колебаний приведены в табл. 1 и 2 (столбцы 5). Приводятся также положения примесных мод, рассчитанные в изотопическом приближении ω_i (столбцы 6). Их сопоставление с экспериментальными значениями $\omega_{\text{экп}}$ (столбцы 4) показывает, что в случае локальных мод имеет место довольно хорошее согласие, во всяком случае существенно лучшее по сравнению с изотопическим приближением, с небольшими отклонениями в обе стороны от экспериментальных значений. Так что эти отклонения можно приписать силовому сдвигу, а редкие случаи совпадений с изотопическим приближением (CuAl, PdNi) считать компенсацией обоих типов сдвигов („массового“ и „силового“). Таким образом, кажется возможным объяснить положение локальных частот в фононных спектрах металлических сплавов, отличные от изотопического приближения, из-

менением эффективной массы колебаний за счет ближайшего окружения.

В случае квазилокальных колебаний согласие между экспериментальными и вычисленными значениями (табл. 2) хотя и лучше, чем в изотопическом приближении, но не является полным. Это неудивительно, если учесть, что локализация примесных мод в случае резонансных (квазилокальных) колебаний гораздо слабее, чем в случае локальных, так что в примесные колебания должно захватываться гораздо большее число атомов окружения, включая и другие примесные атомы, и нельзя ограничиваться только ближайшими соседями. Если приписать наблюдаемые отличия экспериментальных значений от вычисленных в изотопическом приближении „массовым“ сдвигам, необходимо учитывать 5–10 координационных сфер. Из этого следует, что положения примесных мод могут зависеть от характера (ближний порядок–ближнее расслоение) и степени ближнего порядка в сплаве.

Было бы интересно проверить изложенные выше соображения экспериментально для более широкого круга сплавов, чем это сделано до сих пор, особенно на основе предельно тяжелых актинидных матриц, легирование которых должно приводить к возникновению локальных колебаний, которые могут оказывать существенное влияние на термодинамические характеристики и фазовые превращения в этих сплавах [23], а „массовый“ сдвиг примесных частот по сравнению с изотопическим приближением должен быть довольно большим. В табл. 1 приводятся значения примесных частот, вычисленные в изотопическом приближении и с учетом „массового“ сдвига для некоторых еще неизученных и практически важных сплавов. Кроме того, кажется возможным разделить влияние „силового“ и „массового“ вкладов на положение примесных частот, изучая их барическую зависимость, так как высокие давления должны менять в первую очередь силовое взаимодействие при неизменном окружении.

Авторы признательны М.С. Блантеру за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейс. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. Мир, М. (1965). 383 с.
- [2] И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур. Введение в теорию неупорядоченных систем. Наука, М. (1982). 360 с.
- [3] А.П. Жернов, Н.А. Черноплеков, Э. Мрозан. Металлы с немагнитными примесными атомами. Энергоатомиздат, М. (1992). 368 с.
- [4] I.M. Lifshits. J. Phys. (USSR) 7, 249 (1943).
- [5] И.М. Лифшиц. УФН 13, 483 (1964).
- [6] Ю.М. Каган, Я.А. Иосилевский. ЖЭТФ 45, 819 (1962).
- [7] R. Brout, W. Visscher. Phys. Rev. Lett. 9, 54 (1962).
- [8] H.V. Culbert, R.P. Huebener. Localized excitations in solids. Plenum Publ. Corp., N.Y. (1968). 968 p.

- [9] B. Mozer, K. Otnes, V.M. Myers. Phys. Rev. Lett. **8**, 278 (1962).
- [10] М.Г. Землянов, В.А. Соменков, Н.А. Черноплеков. ЖЭТФ **52**, 665 (1967).
- [11] М.Г. Землянов, Н.А. Черноплеков. ЖЭТФ **49**, 449 (1965).
- [12] Г.Ф. Сырых, М.Г. Землянов, Н.Ф. Черноплеков. ЖЭТФ **81**, 313 (1982).
- [13] Ю.М. Каган. В сб.: Материалы школы по теории дефектов в кристаллах. Тбилиси (1966). С. 93.
- [14] A.S. Barker, A.J. Slevens. Rev. Mod. Phys. **47**, 2 (1975).
- [15] R.M. Nicolow, P.R. Vijayaraghavan, H.G. Smith. Phys. Rev. Lett. **20**, 1245 (1968).
- [16] I. Natkanics, K. Palinski, J.A. Janik. Proc. of symposium of neutron inelastic scattering. International Atomic Energy Agency, Vienna (1968). P. 65.
- [17] Y.L. Shitikov, A.P. Zhernov, M.G. Zemlyanov. J. Phys. C **16**, 2471 (1983).
- [18] I. Natkanics, K. Palinski, A. Bajorek. Phys. Lett. A **24**, 517 (1967).
- [19] G.F. Syrykh, A.P. Zhernov, M.G. Zemlyanov. Phys. Status Solidi B **79**, 105 (1983).
- [20] Г.Ф. Сырых. Автореф. канд. дис. Ин-т атомной энергии им. И.В. Курчатова, М. (1985). 28 с.
- [21] Г.Ф. Сырых, А.П. Жернов, М.Г. Землянов. ЖЭТФ **70**, 353 (1976).
- [22] N.A. Chernoplecov, G.Kh. Panova, M.G. Zemlyanov. Phys. Status Solidi B **20**, 767 (1967).
- [23] М.С. Блангер, В.П. Глазков, В.А. Соменков. ФММ **101**, 171 (2006).