

Локальные колебания в реальных кристаллах с комбинированными дефектами

И.А. Господарев, А.В. Котляр, Е.В. Манжелей, 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 12 ноября 2007 г.

Исследованы условия образования и основные характеристики локальных колебаний (ЛК), обусловленных наличием легких примесей Al, Mg и Mn в объеме и на плотноупакованной поверхности [111] ГЦК кристаллической решетки серебра. Проанализировано влияние на изучаемые величины шероховатости поверхности. Получены аналитические аппроксимации для частоты и интенсивности ЛК на примесном атоме и ближайшем окружении, описывающие эти величины с высокой точностью. Предложенные аналитические аппроксимации дают реальную возможность определения параметров дефектной структуры и межатомных взаимодействий по экспериментально определяемым характеристикам локальных колебаний.

Досліджено умови утворення та основні характеристики локальних коливань (ЛК), що обумовлені наявністю легких домішків Al, Mg та Mn в об'ємі й на щільноупакованій поверхні [111] ГЦК кристалічної ґратки срібла. Проаналізовано вплив шорсткості поверхні на величини, що вивчаються. Отримано аналітичні апроксимації для частоти та інтенсивності ЛК на домішковому атомі та найближчому оточенні, які описують ці величини з високою точністю. Запропоновані аналітичні апроксимації надають реальну можливість визначення параметрів дефектної структури й міжатомних взаємодій по експериментально визначаємих характеристикам локальних коливань.

PACS: 63.20–e Фононы в кристаллических решетках;
63.20.Mt Взаимодействие фононов с дефектами;
63.20.Pw Локализованные моды.

Ключевые слова: фонон, локальное колебание, функция Грина, якобиева матрица.

Введение

Локальные колебания, которые представляют собой дискретные колебательные уровни за пределами полосы квазинепрерывного спектра кристалла с легкими или сильно связанными примесными атомами, известны уже более шестидесяти лет [1–3]. Амплитуды таких колебаний быстро убывают по мере удаления от дефекта. На расстояниях от примесного атома, существенно превышающих характерный радиус межатомного взаимодействия в решетке, это убывание можно считать экспоненциальным. За прошедшие годы ЛК изучали как теоретически, так и экспериментально (см., например, [1–15]). Результаты, полученные в этой области исследований, изложены в монографиях по динамике кристаллической решетки [16–20] и др.

Локальные колебания хорошо определяются, как резонансные уровни, оптическими методами, методом микроконтактной спектроскопии, а также в экспериментах по рассеянию нейтронов, ядер гелия и др. Однако они практически не используются как источник информации о дефектной структуре и силовых взаимодействиях в реальных кристаллах, хотя такая информация может быть получена из анализа основных характеристик ЛК. Одной из основных причин этого является трудность эффективного сопоставления теории с экспериментом. Расчет частот и интенсивностей, а также исследование условий образования и характера затухания ЛК вблизи дефекта традиционными методами связаны с большими вычислительными трудностями. Поэтому такие расчеты проводились либо для предельно упрощенных моделей, которые только качественно опи-

сывают ЛК в реальных системах, либо на основе численного моделирования. В последнем случае количественное сравнение с экспериментом возможно, но анализ характеристик ЛК с целью получения информации о межатомном взаимодействии и дефектной структуре решетки является крайне затрудненным.

Прогресс в описании ЛК в значительной степени связан с развитием метода якобиевых матриц (или \mathcal{J} -матриц) [21–23] (см. также [24]). С его помощью была показана быстрая сходимость локальных частот в базисе, принятом в данном методе, и предложен простой численный алгоритм их вычисления [25]. Метод якобиевых матриц открыл возможности для расчетов характеристик ЛК, обусловленных комбинированными дефектами. В [26] впервые был проведен численный анализ влияния поверхности на ЛК, обусловленных точечным дефектом. Однако для получения информации о параметрах дефекта и основной решетки из экспериментально измеряемых характеристик ЛК крайне желательно иметь аналитические выражения, связывающие данные характеристики с искомыми параметрами. Такие выражения для частот, лежащих вне полосы сплошного спектра, были получены в [27]. Аналитическая аппроксимация [27] основана на быстрой сходимости функций Грина в базисе, принятом в методе якобиевых матриц, для частот, лежащих за пределами квазинепрерывного спектра.

Настоящая работа посвящена исследованию ЛК, обусловленных наличием комбинированного дефекта «примесь + поверхность образца», а также изучению влияния шероховатости поверхности на эти характеристики. Расчеты выполнены на основе аналитического подхода [27]. Показано, что измерения характеристик ЛК могут быть использованы для получения информации о силовых взаимодействиях в кристаллах с примесью.

Аналитическое описание характеристик локальных колебаний

Аналитический подход [27], применяемый нами для описания частот и других характеристик ЛК, использует базис, принятый в методе \mathcal{J} -матриц [21–24]. Данный базис $\{\vec{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$ получается ортонормализацией последовательности

$$\{\hat{\mathcal{L}}^n \vec{h}_0\}_{n=0}^{\infty} = \vec{h}_0, \hat{\mathcal{L}}\vec{h}_0, \hat{\mathcal{L}}^2\vec{h}_0, \dots, \hat{\mathcal{L}}^n\vec{h}_0, \dots, \quad (1)$$

где $\hat{\mathcal{L}} \equiv \hat{\mathcal{L}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \hat{\Phi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') / \sqrt{m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}')}$ — оператор, описывающий колебания решетки, $\hat{\Phi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — матрица силовых постоянных [16–20], описывающая взаимодействие атомов в положениях \mathbf{r} и \mathbf{r}' , $m(\mathbf{r})$ и $m(\mathbf{r}')$ — массы этих атомов. Уравнение колебаний кристаллической решетки может быть записано как $(\hat{\mathcal{L}} - \omega^2 \hat{\mathcal{I}})\vec{\psi} = 0$, где ω — собственная частота колебаний, $\hat{\mathcal{I}}$ — единичный оператор.

Оператор $\hat{\mathcal{L}}$ действует в $3N$ -мерном пространстве смещений атомов решетки H (N — число атомов в системе). Векторы этого пространства, например, собственный вектор $\vec{\psi} \in H$ или базисные векторы $\vec{h}_n \in H$ (будем обозначать стрелочкой над символом в отличие от обычных трехмерных векторов, которые традиционно будем выделять жирным шрифтом).

Быстрая сходимость в базисе $\{\vec{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$ функции Грина для какого-либо частотного интервала свидетельствует о локализации соответствующих колебаний.

Базис $\{\vec{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$ определяется выбором порождающего вектора \vec{h}_0 и выделяет из пространства смещений H некоторое подпространство $H^{(h_0)}$, инвариантное относительно оператора $\hat{\mathcal{L}}$, которое является линейной оболочкой, натянутой на базис $\{\vec{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$. Если порождающие векторы преобразуются по неприводимым представлениям группы симметрии системы, то порожденные ими подпространства будут ортогональными и в каждом из них может возникнуть только одно ЛК. Оператор, индуцируемый оператором $\hat{\mathcal{L}}$ в каждом из таких подпространств, в базисе $\{\vec{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$ записывается в форме трехдиагональной \mathcal{J} -матрицы $\hat{\mathcal{L}} = \mathcal{L}_{mn} = a_n \delta_{mn} + b_n (\delta_{m,n+1} + \delta_{m+1,n})$, обладающей простым спектром. Невырожденность спектра операторов, индуцированных оператором $\hat{\mathcal{L}}$ в каждом из подпространств $H^{(h_0)}$, позволяет получить для локальных функций Грина (ЛФГ) системы $\mathcal{G}(\omega^2)$ достаточно простые аналитические аппроксимации. Другими словами, матричные элементы $\mathcal{G}_{00}(\omega^2)$ оператора $\hat{\mathcal{G}}(\omega^2) = (\omega^2 \hat{\mathcal{I}} - \hat{\mathcal{L}})^{-1}$ могут быть аппроксимированы аналитической функцией [23,24] (см. также [27]). Если полоса квазинепрерывного спектра односвязна — $\omega \in [0; \omega_m]$, для матричных элементов a_n и b_n справедливы предельные соотношения:

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

что, в частности, обеспечивает наличие корневых особенностей на краях квазинепрерывного спектра у спектральных плотностей. Аналитическая аппроксимация нормированной на единицу спектральной плотности $\rho(\omega^2) = \pi^{-1} \text{Im } \mathcal{G}(\omega^2)$ представляет собой часто применяемое в приближенных расчетах так называемое «регулярное» или «эллиптическое» распределение квадратов частот (см., например, [19]), модулированное некоторым полиномом степени $2n$.

Аналитическая аппроксимация вещественной и мнимой частей функции Грина не может быть точной в полосе непрерывного спектра, где ни ее вещественная, ни ее мнимая части аналитическими функциями не являются. Однако за пределами полосы сплошного спектра ЛФГ — аналитическая функция, которая сходится с ростом n очень быстро. Аналитические аппроксимации для $n = 1$ ($\mathcal{G}_{(1)}(\omega^2)$) и больших n ($\mathcal{G}_{(n \gg 1)}(\omega^2)$), как было показано в [27], совпадают с высокой точностью. В следующем

разделе данной работы это будет проиллюстрировано на примере ЛФГ атомов серебра, находящихся как в объеме, так и на поверхности образца. Поэтому с помощью ЛФГ $\mathcal{G}_{(1)}(\omega^2)$ можно вполне удовлетворительно описать характеристики ЛК. Их частоты являются решениями уравнения Лифшица [1–4,6], которое может быть представлено в виде

$$\mathcal{G}(\omega^2) \approx \mathcal{G}_{(1)}(\omega^2) = S(\omega^2, \hat{\Lambda}); \quad \omega > \omega_m. \quad (3)$$

Функция $S(\omega^2, \hat{\Lambda})$ описывает влияние дефекта и зависит от характеризующих его параметров оператора возмущения $\hat{\Lambda}$. В случае вырожденного регулярного возмущения [1–4,6] для этой функции всегда можно получить точное выражение. Так для изотопической примеси замещения

$$S(\omega^2, \hat{\Lambda}) \equiv S(\omega^2, \varepsilon) = -\frac{1}{\omega^2 \varepsilon}, \quad (4)$$

где $\varepsilon \equiv (\tilde{m} - m)/m$ — дефект массы примеси, \tilde{m} — масса примеси, m — масса атома основной решетки. Заметим, что для первых матричных элементов \mathcal{J} -матрицы a_0 и b_0 , а следовательно, и для функции $\mathcal{G}_{(1)}(\lambda)$ практически всегда несложно получить аналитические выражения.

Во многих случаях конструктивной альтернативой решению уравнения Лифшица может быть непосредственное нахождение полюсов ЛФГ возмущенной системы $\tilde{\mathcal{G}}(\omega^2) = (\vec{h}_0, [\omega^2 \hat{\mathcal{I}} - \hat{\mathcal{L}}_0 - \hat{\Lambda}]^{-1} \vec{h}_0)$ с использованием \mathcal{J} -матрицы возмущенного оператора $\hat{\mathcal{L}} = \hat{\mathcal{L}}_0 + \hat{\Lambda}$. Этот способ пригоден также для определения локальных колебаний, обусловленных невырожденным оператором возмущения. Если такое возмущение не меняет ширину полосы сплошного спектра и, соответственно, предельных значений \mathcal{J} -матрицы, то оно может считаться «асимптотически вырожденным».

Полюсы функции Грина ω_d^2 определяют дискретные частоты, в частности локальные частоты ω_l , а вычеты в этих полюсах $\mu_0^{(d)} \equiv \text{res}_{\omega=\omega_d} \mathcal{G}_{00}(\omega^2)$ — интенсивности, которые характеризуют величину амплитуды колебаний на дискретных частотах в подпространстве определенном вектором \vec{h}_0 . Температурная зависимость среднеквадратичного смещения примесного атома $\langle \tilde{u}_i^2(T) \rangle$ имеет вид

$$\langle \tilde{u}_i^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2\tilde{m}} \left[\int_0^{\omega_m^2} \frac{\rho(z)}{\sqrt{z}} \text{cth} \left(\frac{\hbar\sqrt{z}}{2kT} \right) dz + \frac{\mu_0^{(l)}}{\omega_l} \text{cth} \left(\frac{\hbar\omega_l}{2kT} \right) \right]. \quad (5)$$

В [27] показано, что квадрат частоты локального колебания равен:

$$\omega_l^2(\eta, \zeta) = \frac{\omega_m^2}{4\zeta(1+\eta)} \left\{ 2\zeta - \eta - \sqrt{-\zeta + \frac{(\eta-\zeta)^2}{1+\zeta}} \right\}, \quad (6)$$

где параметры η и ζ характеризуют отклонение матричных элементов a_0 и b_0 от предельных значений (2):

$$a_0 = \frac{\omega_m^2}{2}(1+\eta); \quad b_0 = \frac{\omega_m^2}{4\sqrt{1+\zeta}}; \quad \eta, \zeta \in [-1, +\infty). \quad (7)$$

Локальное колебание существует при

$$\begin{cases} \zeta < -\frac{3}{4}; \\ \eta \in [-1, +\infty); \end{cases} \quad \begin{cases} \zeta > -\frac{3}{4}; \\ \eta < \eta^*(\zeta) \equiv -\frac{1+2\zeta}{3+4\zeta}. \end{cases} \quad (8)$$

Если выполняется (8) и ЛК существует, то его интенсивность имеет вид

$$\mu_0 = \frac{\eta + (1+2\zeta) \sqrt{-\zeta + \frac{(\eta-\zeta)^2}{1+\zeta}}}{2\zeta \sqrt{-\zeta + \frac{(\eta-\zeta)^2}{1+\zeta}}}. \quad (9)$$

Подстановка (6) в уравнение Лифшица (3) показывает, что $\omega_l(\eta, \zeta)$ удовлетворяет этому уравнению при выполнении условий (8).

Определив функции $\eta(\varepsilon)$ и $\zeta(\varepsilon)$ для конкретных кристаллических структур с различными дефектными конфигурациями и подставив их в (6), (8) и (9), можно получить зависимости условий образования и динамических характеристик локальных колебаний от параметров, характеризующих дефект или конфигурацию дефектов.

Локальные колебания, обусловленные примесью замещения, находящейся в объеме и вблизи атомно-гладкой поверхности

При описании межатомного взаимодействия в ГЦК кристаллических решетках некоторых металлов, таких как Ag, Cu, Al, и отвердевших инертных газов Ar, Kr, Xe, можно ограничиться рассмотрением взаимодействия ближайших соседей [19,28]. Соответствующие матрицы силовых постоянных имеют вид [29]:

$$\Phi_{ik} \left(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \left[\frac{a}{2}; \frac{a}{2}; 0 \right] \right) = - \begin{pmatrix} \alpha & \gamma & 0 \\ \gamma & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Для остальных ближайших соседей, координаты которых задаются вектором $\Delta \neq 0$, матрицы силовых постоянных $\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \Delta)$ получаются из (10) с помощью операций симметрии точечной группы O_h . Из условия

трансляционной инвариантности следует, что матрица самодействия имеет вид

$$\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = - \sum_{\Delta} \Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \Delta) = (8\alpha + 4\beta)\delta_{ik}. \quad (11)$$

Для достаточно большого образца идеального кристалла ЛФГ объемных атомов одинаковы для всех направлений смещения и совпадают с полной функцией Грина

$$\mathcal{G}_{(n)}(\omega^2) = \lim_{N \rightarrow \infty} (3N)^{-1} \sum_{i=1}^3 \sum_{n=0}^{N-1} (\bar{h}_n^{(i)}, \hat{G}\bar{h}_n^{(i)}).$$

Как видно на рис. 1, вещественные части функции Грина $\mathcal{G}_{(n)}(\omega) \equiv 2\omega\mathcal{G}_{(n)}(\omega^2)$ и соответствующие спектральные плотности $\nu(\omega) = \pi^{-1} \text{Im } \mathcal{G}(\omega)$ ГЦК кристаллической решетки серебра для $n = 1$ и $n = 76$ заметно отличаются при $\omega \in [0, \omega_m]$. Но при $\omega > \omega_m$, за исключением очень узкой области вблизи границ полосы непрерывного спектра, кривые, соответствующие вещественной части функции Грина, практически сливаются. Силовые постоянные Ag были определены в [30]: $\alpha \approx 1,3432, \beta \approx -0,2994$ и $\gamma \approx 1,5162$ (10^5 дин/см).

На этом же рисунке приведены примеры графического решения уравнения Лифшица (3) для случаев легких изолированных примесей замещения Al, Mg и Mn в серебре. Такие примеси с весьма высокой точностью можно считать изотопическими. Параметром, характеризующим «отклонение от изотопичности», может служить относительное изменение объема примесью замещения, равное $-0,09$ для Al, $0,07$ для Mg и $0,001$ для Mn в Ag [19]. Кривые 3–5 на этом рисунке соответствуют функции $S(\omega, \varepsilon) = -2/(\omega\varepsilon)$. Для Al $\varepsilon = -0,7499$ (кривая 3), для Mg $\varepsilon = -0,7747$ (кривая 4) и

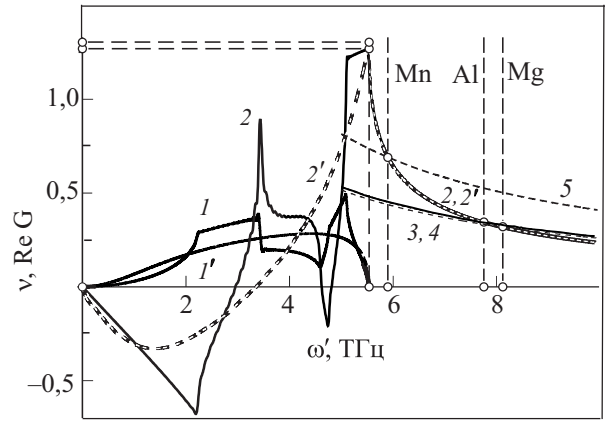


Рис. 1. Спектральные плотности (кривые 1 и 1'), вещественные части функций Грина ГЦК кристаллической решетки серебра (кривые 2 и 2'). Сплошные кривые 1 и 2 соответствуют $n = 76$, а штриховые линии 1' и 2' — $n = 1$. Показано графическое решение уравнения Лифшица для ЛК, обусловленного легкими изотопическими примесями: функция $S(\omega, \varepsilon)$ для Al (кривая 3), для Mg (кривая 4) и для Mn (кривая 5).

для Mn $\varepsilon = -0,4907$ (кривая 5). Величины соответствующих локальных частот ω , при которых эти кривые пересекают кривые $\mathcal{G}_{(76)}(\omega)$ и $\mathcal{G}_{(1)}(\omega)$, совпадают с точностью до величин $\sim 10^{-4}$. В принятом нами «изотопическом приближении» указанные выше примеси в Ag порождают ЛК с частотами: Al — $\omega'_l \approx 7,7518$ ТГц; Mg — $\omega'_l \approx 8,1172$ ТГц; Mn — $\omega'_l \approx 5,8986$ ТГц (здесь $\omega'_l \equiv \omega/2\pi$).

Для исследования отклонения от изотопичности примеси в основной решетке можно уточнить константы взаимодействия примеси и решетки, используя частоты и интенсивности ЛК, выраженные с помощью (6) и (9), в которых положить

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma}) = \frac{\varepsilon - 1}{2} + \frac{\tilde{\gamma}(1 + \varepsilon)}{2\tilde{\alpha} + \tilde{\beta}}; \\ \zeta(\varepsilon, \tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma}) = \frac{-4(\tilde{\alpha} - \tilde{\gamma})^2 + \tilde{\beta}(4\tilde{\alpha} + 4\tilde{\gamma} - 3\tilde{\beta}) + \varepsilon[2(\tilde{\alpha} + \tilde{\gamma}) + \tilde{\beta}]^2}{4[2(\tilde{\alpha}^2 + \tilde{\gamma}^2) + \tilde{\beta}^2]}, \end{cases} \quad (12)$$

где силовые константы с тильдами описывают взаимодействие примеси с атомами основной решетки. Подстановка (12) в (6) и (9) приводит к весьма громоздким выражениям, которые здесь не приводятся.

Рассмотрим в ГЦК кристалле серебра поверхность [111], которая является поверхностью с плотной упаковкой. В этом случае изменением силового взаимодействия между самими поверхностными атомами можно пренебречь. Напряженность кристаллической решетки, которая при взаимодействии ближайших соседей может быть охарактеризована величинами отношений $(\alpha - \gamma)/\gamma$ и β/γ , для Ag невелика, что обусловило выбор этого кристалла для наших исследований. С достаточной точностью мож-

но предположить, что релаксация напряженности происходит на первой координационной сфере поверхностных атомов, и считать взаимодействие поверхностных атомов (S) с атомами подповерхностного слоя (US) центральным

$$\Phi_{ik}^{(S)}(\mathbf{r}^{(S)}, \mathbf{r}^{(S)} + \Delta^{(US)}) = \alpha_0 \cdot \frac{\Delta_i^{(US)} \Delta_k^{(US)}}{|\Delta^{(US)}|^2},$$

а изменением взаимодействия между остальными атомами пренебречь.

Локальные спектральные плотности и вещественные части ЛФГ поверхностных атомов для смещений вдоль и

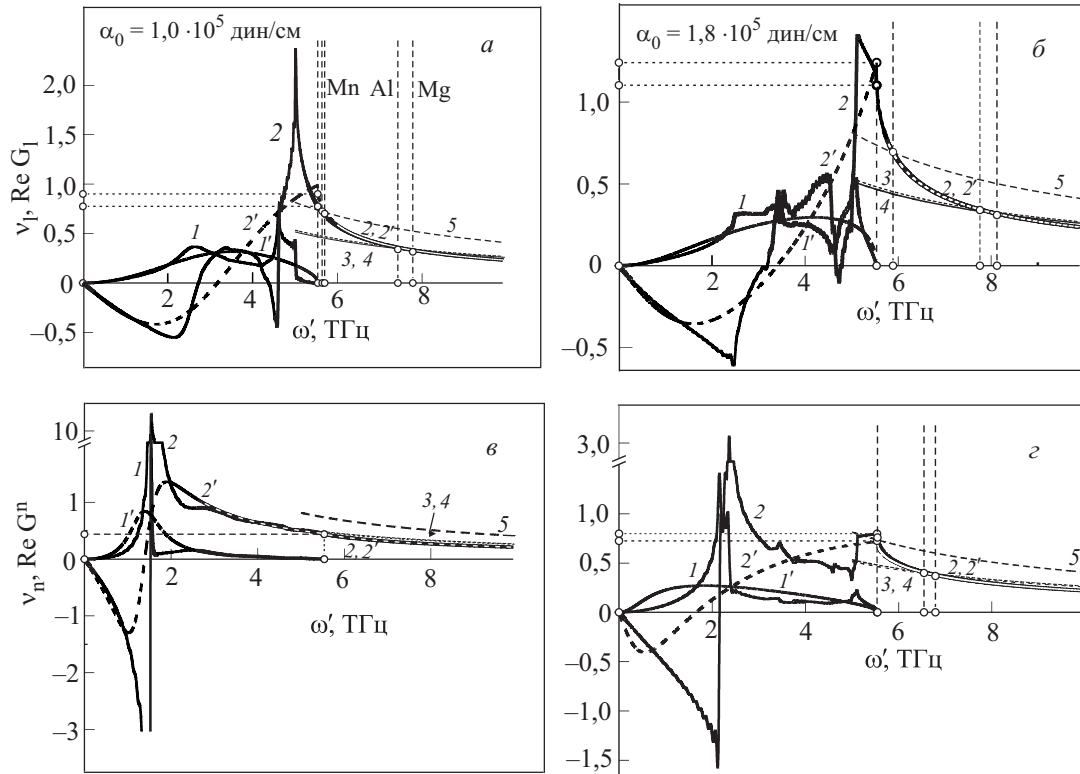


Рис. 2. Вещественные части локальных функций Грина поверхностных атомов и соответствующие спектральные плотности $v(\omega) = \pi^{-1} \text{Im} \mathcal{G}(\omega)$ для смещений вдоль и нормально к поверхности [111] Ag. Обозначения те же, что и на рис. 1.

нормально к поверхности представлены на рис. 2, где использованы те же обозначения, что и на рис. 1. Значения параметра $\alpha_0 = 1,0 \cdot 10^5$ и $1,8 \cdot 10^5$ дин/см, что приблизительно соответствует предельным значениям данного параметра. Сделанное выше приближение о полной релаксации напряжений на первой координационной сфере поверхностных атомов должно выполняться в рассмотренном интервале значений α_0 . Вблизи частот ЛК, обусловленных примесями Al и Mg, вещественные части $\mathcal{G}_{(n)}(\omega)$ с высокой точностью совпадают для $n = 1$ и $n = 76$, и так же, как и для атомов, находящихся в объеме кристал-

ла, условия образования и характеристики ЛК могут быть описаны в рамках аппроксимации (6), (8) и (9). Для более тяжелой примеси марганца частота ЛК, обусловленного колебаниями примесного атома вдоль поверхности при $\alpha_0 = 10^5$ дин/см близка к ω_m . Значения ω_l , рассчитанные по (6) и с помощью \mathcal{J} -матрицы ранга $n = 76$, отличаются на величину $\sim 1\%$.

Отклонения η и ζ первых элементов \mathcal{J} -матриц от предельных значений (2) имеют следующий вид: для смещения поверхностного атома вдоль нормали к поверхности

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{4\gamma - 2\alpha_0 + \varepsilon[2(\alpha + \gamma) + \beta]}{2(\alpha + \alpha_0 - \gamma) + \beta}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{16\alpha\gamma + 4\beta(\alpha + \gamma) - \beta^2 - 8\alpha_0^2 + \varepsilon[2(\alpha + \gamma) + \beta]^2}{2[2(\alpha - \gamma)^2 + \beta^2 + 4\alpha_0^2]}; \end{cases} \quad (13)$$

для смещения этого атома вдоль поверхности

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{2\gamma - \alpha_0 + 2\varepsilon[2(\alpha + \gamma) + \beta]}{4\alpha + 2\beta + 2\gamma + \alpha_0}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{4(\alpha\beta + \alpha\gamma + \beta\gamma) - \beta^2 - 2\alpha_0^2 + \varepsilon[2(\alpha + \gamma) + \beta]^2}{2[(\alpha + \gamma)^2 + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \alpha_0^2]}; \end{cases} \quad (14)$$

для смещения подповерхностного атома вдоль нормали к поверхности

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{-2\alpha - \beta + 6\gamma - 4\alpha_0 + 2\varepsilon[2(\alpha + \gamma) + \beta]}{6\alpha + 3\beta - 2\gamma + 4\alpha_0}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{4(\alpha\beta + \alpha\gamma) + 6\beta\gamma - 2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + 4\alpha_0^2) + \varepsilon[2(\alpha + \gamma) + \beta]^2}{2(\alpha - \gamma)^2 + 4\alpha^2 + 3\beta^2 + 4\gamma^2 + 8\alpha_0^2}; \end{cases} \quad (15)$$

и для его смещения вдоль поверхности

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{-2\alpha - \beta + 3\gamma - \alpha_0 + 2\varepsilon[2(\alpha + \gamma) + \beta]}{6\alpha + 3\beta + \gamma + \alpha_0}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{2(2\alpha\beta + 3\alpha\gamma + 2\beta\gamma) - 2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \alpha_0^2) + \varepsilon[2(\alpha + \gamma) + \beta]^2}{2(\alpha - \gamma)^2 + (\alpha + \gamma)^2 + 5(\alpha^2 + \gamma^2) + 3\beta^2 + 2\alpha_0^2}. \end{cases} \quad (16)$$

Подстановка этих выражений в (8) позволяет определить значения параметров дефекта α_0 и ε , при которых ЛК существуют. Точки $(\alpha_0; \varepsilon)$, в которых ЛК существуют, лежат выше соответствующих кривых, приведенных на рис. 3. На рисунке также нанесены вертикальные прямые, показывающие значения дефекта массы алюминия, магния и марганца, а также значение $\varepsilon^* \approx -0,2771$ — порогового дефекта массы для образования ЛК в объеме Ag. Горизонтальные прямые соответствуют значениям силовых постоянных α и γ для серебра, а также предельным значениям параметра α_0 .

Примеси Al и Mg в Ag, рассматриваемые здесь как изотопические (см. рис. 3), могут приводить к возникновению ЛК во всех четырех рассмотренных случаях (смещения примесного атома, находящегося в поверх-

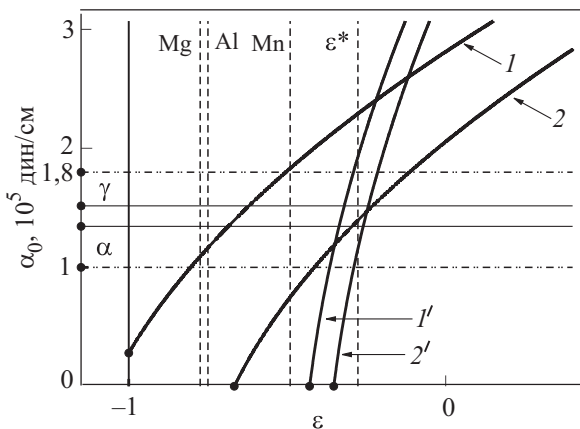


Рис. 3. Области существования локальных колебаний для различных смещений примеси, лежащей на поверхности и в подповерхностном слое. Значения параметров α_0 и дефекта массы ε , при которых образуются локальные колебания, расположены выше соответствующих кривых. Кривые 1 и 1' соответствуют поверхностным, а кривые 2 и 2' — подповерхностным атомам; 1 и 2 — смещение примеси нормально к поверхности, 1' и 2' — вдоль поверхности.

ностном и подповерхностном слоях в направлениях вдоль поверхности и перпендикулярно к ней). Только для смещения примеси, находящейся на поверхности в нормальном к этой поверхности направлении, пороговое значение α_0^* несколько превышает 10^5 дин/см. Примесь Mn примерно вдвое тяжелее Al и Mg. Если такая примесь находится на поверхности, то в интервале значений α_0 от $1,0 \cdot 10^5$ до $1,8 \cdot 10^5$ дин/см она формирует ЛК только за счет смещений вдоль поверхности.

Для всех рассмотренных случаев на рис. 4 приведены зависимости частот ЛК ω'_l / ω'_m ($\omega'_m \approx 5,5367$ ТГц [30]) от параметра α_0 , их интенсивностей на примесном атоме μ_0 и на его первой координационной сфере μ_1 для примесей, дефекты массы которых соответствуют Al, Mg и Mn. На этом рисунке линиями представлены расчеты по формулам (6) и (9), куда подставлены значения (13)–(16). Символы соответствуют расчетам полюсов функций $\tilde{G}_{(76)}(\omega, \alpha_0, \varepsilon)$ и вычетов в этих полюсах. Хорошее совпадение данных обоих расчетов указывает на реальную возможность восстановления параметров решетки и дефекта по данным экспериментального измерения частот и других характеристик ЛК.

Влияние шероховатости поверхности на характеристики локальных колебаний

Если поверхность не является атомно-гладкой и на ней имеются некоторые шероховатости, то частотный спектр примеси, находящейся вблизи какой-либо неровности, будет отличаться от спектра примеси, расположенной на атомно-гладкой поверхности или в объеме кристалла. Такие отличия могут быть существенными. Соответственно изменятся как условия образования, так и характеристики ЛК.

В рамках рассматриваемой в настоящей работе модели изменение силовых постоянных атома, находящегося на краю некоторого «кратера» на поверхности кристалла, может быть описано точно так же, как и измене-

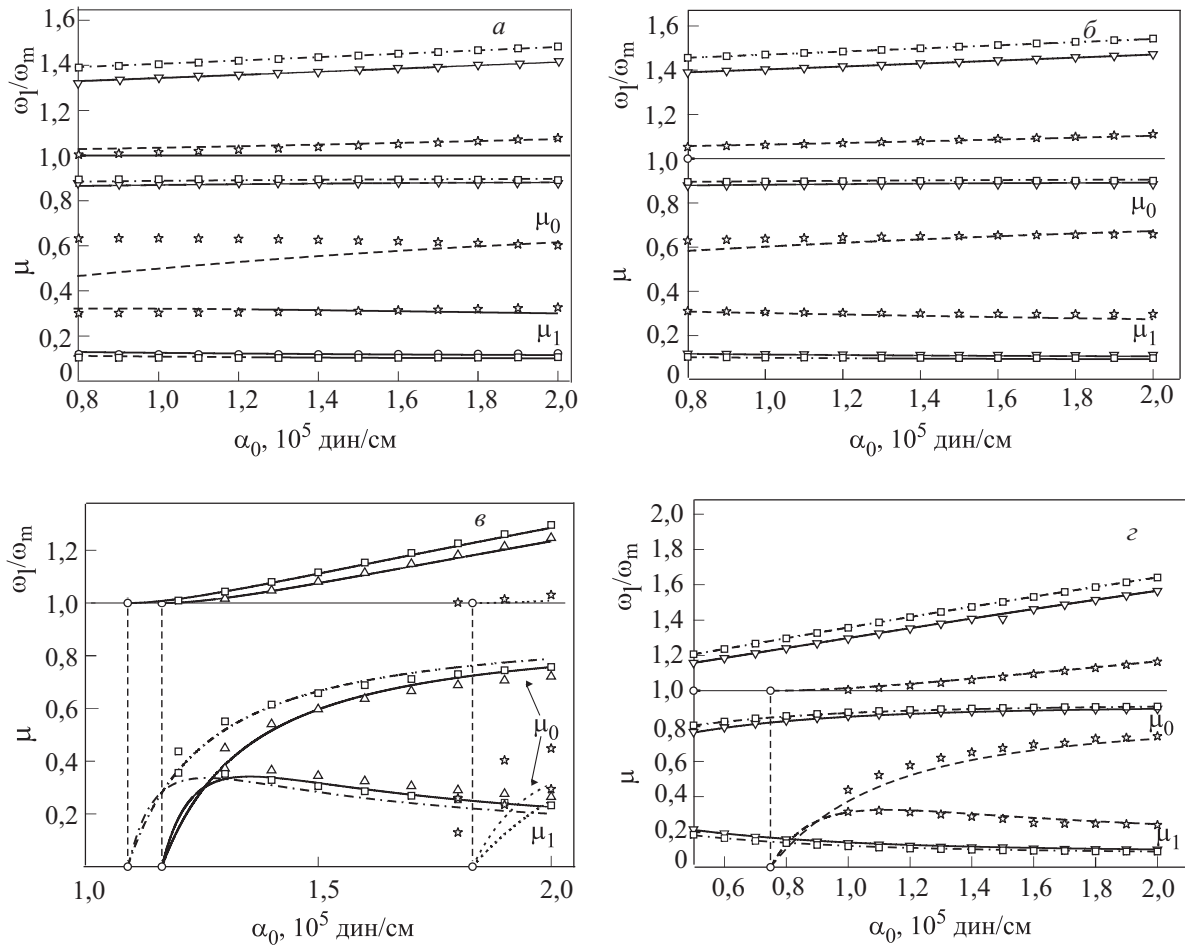


Рис. 4. Зависимость частот и интенсивностей ЛК от параметра α_0 для Al (сплошные кривые), Mn (штриховые), Mg (штрих-пунктирные). Локальные колебания порождены смещениями поверхностного атома вдоль поверхности [111] (а) и нормально к поверхности (б). Аналогичные смещения подповерхностного атома (в) и (г) соответственно. Символы — характеристики, вычисленные по \mathcal{J} -матрице ранга $n = 76$: Al (Δ), Mg (\square), Mn (\star); аналитическая аппроксимация (сплошные линии).

ние силового взаимодействия при образовании поверхности. Будем считать, что если у какого-нибудь атома с радиус-вектором \mathbf{r} отсутствуют ближайшие соседи с радиус-векторами $\mathbf{r} + \Delta^{(p)}$, то взаимодействие с атомами, находящимися в точках $\mathbf{r} - \Delta^{(p)}$, является центральным $\Phi_{ik}(\mathbf{r} - \Delta^{(p)}) = \alpha_0 \Delta_i^{(p)} \Delta_k^{(p)} / \Delta^2$, а взаимодействие с остальными атомами (10) не меняется.

Возможность с высокой точностью описать условия образования и характеристики ЛК с помощью аппроксимационных формул (6), (8) и (9) означает, что данные величины практически полностью определяются первыми двумя моментами спектральной плотности [27]. Так как влияние на два первых момента спектральной плотности, порожденной смещением изотопической примеси, оказывают только атомы, непосредственно с ней взаимодействующие [21], то существенное отличие в поведении характеристик ЛК от рассмотренных в предыдущем параграфе следует

ожидать только для примесей, расположенных на краю какого-либо «кратера» на поверхности. Причем размер этого «кратера» не влияет на два первых момента спектральной плотности, и нам достаточно рассмотреть только следующие конфигурации:

- у находящейся на поверхности примеси отсутствует один из лежащих на поверхности ближайших соседей;

- примесь расположена на ребре «кратера», т.е. отсутствуют два лежащих на поверхности ближайших соседа примеси, которые, в свою очередь, являются ближайшими соседями друг друга;

- примесь расположена на вершине «кратера» и у нее нет трех или четырех, лежащих на поверхности ближайших соседей.

Для первой конфигурации при смещении примеси в направлении нормали к поверхности (\mathbf{n}) величины η и ζ равны

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{(2\alpha + \beta)(1 + 3\varepsilon) + 2\gamma(5 + 3\varepsilon) - 6\alpha_0}{2(2\alpha + 3\alpha_0 + \beta - 2\gamma)}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{4\alpha^2 - 72\alpha_0^2 + 52\alpha\beta - 11\beta^2 + 136\alpha\gamma + 20\beta\gamma + 4\gamma^2 + 9(2\alpha + \beta + 2\gamma)^2\varepsilon}{4[8\alpha^2 + 18\alpha_0^2 + 5\beta^2 + 4\beta\gamma + 8\gamma^2 - 4\alpha(\beta + 4\gamma)]}; \end{cases} \quad (17)$$

для смещения примеси в плоскости поверхности в направлении вакансии (**l**)

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{2\alpha(1 + 2\varepsilon) + 2\beta\varepsilon + 4\gamma(1 + \varepsilon) - 3\alpha_0}{2\alpha + 3\alpha_0 + 2\beta}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{(2\alpha + \beta + 2\gamma)^2(1 + \varepsilon) - 2(\alpha^2 + 3\alpha_0^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{2(\alpha^2 + 3\alpha_0^2 + \beta^2 + \gamma^2)}; \end{cases} \quad (18)$$

для смещения примеси в плоскости поверхности в направлении, перпендикулярном к направлению на вакансию (**τ**)

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{2\alpha - 3\alpha_0 + 4(\beta + \gamma) + 6(2\alpha + \beta + 2\gamma)\varepsilon}{10\alpha + 3\alpha_0 + 2\beta + 8\gamma}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{-2\alpha^2 - 18\alpha_0^2 + 52\alpha\beta - 5\beta^2 + 40\alpha\gamma + 20\beta\gamma - 2\gamma^2 + 9(2\alpha + \beta + 2\gamma)^2\varepsilon}{2[19\alpha^2 + 9\alpha_0^2 - 8\alpha\beta + 7\beta^2 + 8\gamma(2\alpha + \beta) + 19\gamma^2]}. \end{cases} \quad (19)$$

Зависимости от α_0 частоты ЛК, а также интенсивностей на самой примеси и ее ближайших соседях, рассчитанные по формулам (6) и (9) для изотопической примеси алюминия, приведены на рис. 5,а. Как видно, в этом случае одна изотопическая примесь порождает три локальных колебания, условия образования и характеристики которых существенно отличаются.

Если примесь расположена на ребре «кратера» на поверхности, то для смещения вдоль этого ребра (**l**)

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{\alpha + \beta + \gamma + (2\alpha + \beta + 2\gamma)\varepsilon - \alpha_0}{\alpha + \gamma + \alpha_0}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{(2\alpha + \beta + 2\gamma)^2(1 + \varepsilon) - 2[(2\alpha_0^2 + (\alpha + \gamma)^2)]}{2[2\alpha_0^2 + (\alpha + \gamma)^2]}; \end{cases} \quad (20)$$

для смещения примеси в направлении нормали к поверхности (**n**)

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{(2\alpha + \beta + 2\gamma)(2 + 3\varepsilon) + 4\gamma - 6\alpha_0}{2\alpha + \beta - 2\gamma + 6\alpha_0}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{16\alpha^2 - 72\alpha_0^2 + 52\alpha\beta - 5\beta^2 + 112\alpha\gamma + 20\beta\gamma + 16\gamma^2 + 9(2\alpha + \beta + 2\gamma)^2\varepsilon}{2[10\alpha^2 + 36\alpha_0^2 + 7\beta^2 + 8\beta\gamma + 10\gamma^2 - 4\alpha(2\beta + 5\gamma)]}; \end{cases} \quad (21)$$

для смещения примеси в плоскости слоя в направлении, перпендикулярном к ребру (**τ**)

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{5\alpha + \beta + 7\gamma + 3(2\alpha + \beta + 2\gamma)\varepsilon - 6\alpha_0}{\alpha + 2\beta - \gamma + 6\alpha_0}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{22\alpha^2 + 52\alpha\beta - 11\beta^2 + 100\alpha\gamma + 20\beta\gamma + 22\gamma^2 + 9(2\alpha + \beta + 2\gamma)^2\varepsilon - 72\alpha_0^2}{2[7\alpha^2 + 10\beta^2 - 2\alpha(4\beta + 7\gamma) + 8\beta\gamma + 7\gamma^2 + 36\alpha_0^2]}. \end{cases} \quad (22)$$

Соответствующие зависимости характеристик ЛК для примеси Al представлены на рис. 5,б. Для случая **l** порог образования ЛК существенно ниже, а локальные частоты и степень локализации колебаний значительно выше, чем для случаев **n** и **τ**. Кривые для **n** и **τ** практически сливаются. Вместе с тем локальные частоты в направлении **l** заметно меньше, чем для аналогичных

колебаний в предыдущей конфигурации. Это дает все основания предположить, что ЛК, обусловленные легкой примесью на шероховатой поверхности, могут быть достоверно идентифицированы, что делает возможным определение дефектной структуры и силовых взаимодействий из экспериментальных данных.

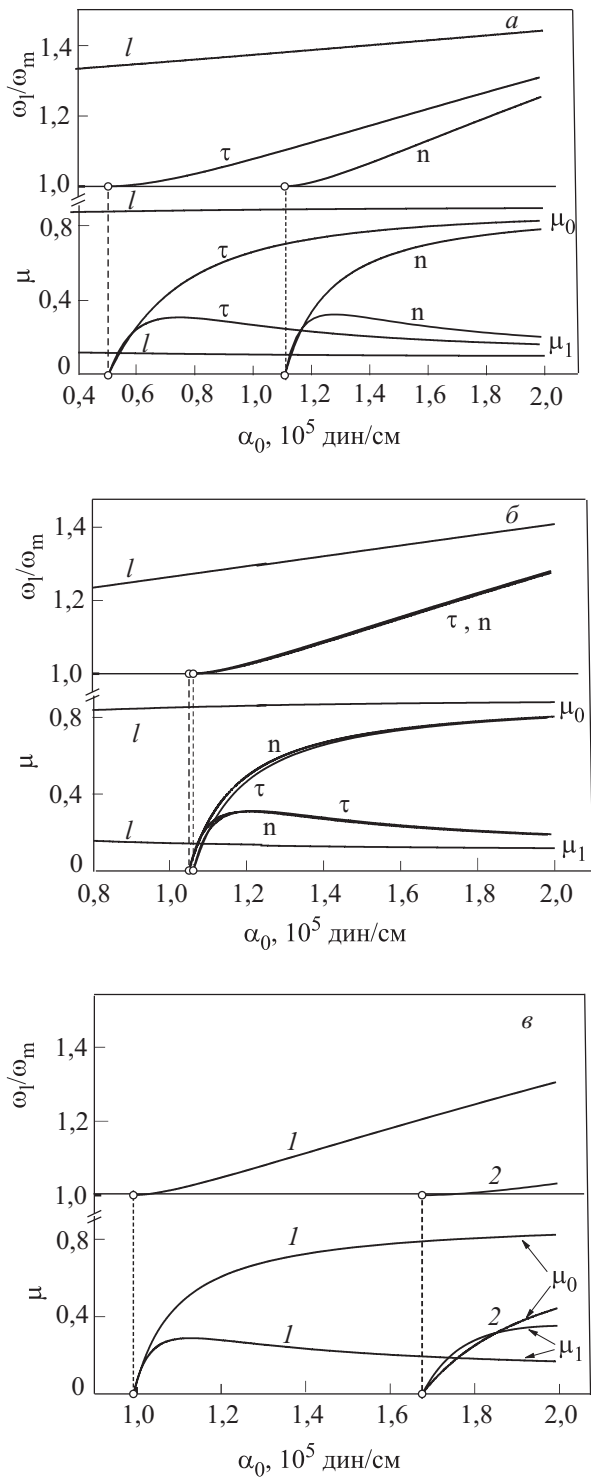


Рис. 5. Характеристики локальных колебаний примеси, расположенной на шероховатой поверхности.

Для примеси, расположенной на вершине «кратера», возможны два случая. Если образующие эту вершину ребра пересекаются под тупым углом (на поверхности отсутствуют три ближайших расположенных рядом соседа), для всех направлений смещения примеси параметры η и ζ совпадают:

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{(2\alpha + \beta + 2\gamma)(1 + \varepsilon) - 2\alpha_0}{2\alpha_0}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{(2\alpha + \beta + 2\gamma)^2(1 + \varepsilon) - 8\alpha_0^2}{8\alpha_0^2}. \end{cases} \quad (23)$$

В этом случае для всех направлений совпадают и все характеристики ЛК (см. кривые 1 на рис. 5, а).

Во втором случае вершина образована ребрами, пересекающимися под острым углом, т.е. у расположенной на поверхности примеси отсутствуют четыре ближайших соседних поверхностных атома. При этом значения параметров η и ζ для смещений примеси вдоль нормали к поверхности и вдоль биссектрисы угла между ребрами остаются такими же, как в предыдущем случае. А для смещения примеси в направлении τ , перпендикулярном к этим двум направлениям, параметры η и ζ равны:

$$\begin{cases} \eta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{(2\alpha + \beta + 2\gamma)(1 + \varepsilon) - \alpha_0}{\alpha_0}; \\ \zeta(\varepsilon, \alpha_0) = \frac{(2\alpha + \beta + 2\gamma)^2(1 + \varepsilon) - 4\alpha_0^2}{4\alpha_0^2}. \end{cases} \quad (24)$$

Колебания в данном направлении имеют очень низкие частоты, что согласуется с результатами работ [31,32]. Характеристики таких ЛК представлены на рис. 5, б кривыми 2. Заметим, что в этом случае образование ЛК затруднено.

Следует отметить, что для смещений примеси вдоль нормали к поверхности с уменьшением числа ближайших соседних с примесью поверхностных атомов пороговые значения α_0^* снижаются, а частоты и степень локализации ЛК возрастают (рис. 4, в и рис. 5). Это объясняется тем, что силовая постоянная β , определяющая при данном смещении возвращающую силу, действующую на атом со стороны остальных расположенных на поверхности атомов, у серебра отрицательна.

Заключение

В настоящей работе показано, что предложенная в [27] методика построения аналитических аппроксимаций для основных характеристик ЛК с успехом может быть использована и для вычисления частот и интенсивностей ЛК, обусловленных сложными дефектами, в частности примесями, расположенными вблизи как атомно-гладкой, так и шероховатой поверхности. Полученные аналитические аппроксимации позволяют сравнительно просто извлекать информацию о параметрах кристалла-матрицы и его дефектной структуре из экспериментальных данных о частотах и других характеристиках ЛК. Аналогичным образом можно получить аналитические аппроксима-

ции для ЛК, обусловленных примесями вблизи других границ образца, например поверхностей различной ориентации, всевозможных ребер и вершин, являющихся их пересечениями, а также, когда ЛК порождаются примесями, находящимися рядом с вакансиями, как это имеет место в случае растворов водорода и дейтерия в палладии [33].

Сделанное в этой работе предположение о полной релаксации напряжений на первой координационной сфере поверхностных атомов представляется вполне обоснованным для рассмотренной нами поверхности [111] серебра. Это связано с небольшой напряженностью кристаллической решетки. Та же модель поверхности может быть использована, хотя и с несколько меньшей точностью, в случае меди и золота.

Для более напряженных решеток, например алюминия, а также для плоскостей, которые не являются плотноупакованными, релаксация может быть более сложной и затрагивать большее число координационных сфер. К аналогичной проблеме может привести и рассмотрение «существенно неизотопических» примесей, силовое взаимодействие которых с атомами основной решетки значительно отличается от взаимодействия в решетке. Однако и в этих случаях возможно применение предложенной аналитической аппроксимации для получения характеристик ЛК, частоты которых достаточно хорошо отщепились от верхней границы спектра основной решетки. Большое число дополнительных параметров и чрезвычайная громоздкость получаемых для таких систем выражений делают возможным расчет характеристик ЛК и восстановление по ним параметров, характеризующих дефектную структуру, только используя соответствующие экспериментальные данные. Поэтому одной из целей статьи авторы считают привлечение внимания экспериментаторов к измерению основных характеристик ЛК как важного источника информации о межатомных взаимодействиях в реальных кристаллах и релаксации силовых взаимодействий на границе образца.

Работа выполнена при поддержке гранта 23/07-Н НАН Украины.

1. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **12**, 156 (1942).
2. И.М. Лифшиц, *ДАН СССР* **48**, 83 (1945).
3. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **17**, 1076 (1948).
4. I.M. Lifshitz, *Nuovo Cimento Suppl.* **3**, 716 (1956).
5. I.M. Lifshitz and A.M. Kosevich, *Rep. Prog. Theor. Phys.* **29**, 217 (1966).
6. И.М. Лифшиц, *УМН* **7**, 171 (1952).
7. М.А. Иванов, Ю.В. Скрипник, *ФТТ* **34**, 641 (1992).
8. Л.А. Фальковский, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 225 (2000).
9. Л.А. Фальковский, *ЖЭТФ* **117**, 735 (2000).
10. И.А. Господарев, А.В. Гришаев, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФТТ* **42**, 2153 (2000).

11. A.M. Kosevich, S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, V.I. Grishaev, O.V. Kotlyar, E.V. Manzhelii, E.S. Syrkin, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 735-740 (2006).
12. А.М. Косевич, И.А. Господарев, В.И. Гришаев, А.В. Котляр, Е.В. Манжелый, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ЖЭТФ* **132**, 11 (2007).
13. A. Maradudin, *Solid State Phys.* **18**, 273 (1966); *ibid.* **19**, 1 (1966); [А. Марадудин, *Дефекты и колебательный спектр кристаллов*, Мир, Москва (1968)].
14. Ю.Г. Найдюк, Н.А. Черноплеков, Ю.Л. Шитиков, О.И. Шкляревский, И.К. Янсон, *ЖЭТФ* **83**, 1177 (1982).
15. Ю.Г. Найдюк, И.К. Янсон, А.А. Лысых, Ю.Л. Шитиков, *ФТТ* **26**, 2734 (1984).
16. A.M. Kosevich, *The Crystal Lattice (Phonons, Solitons, Dislocations)*, WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, Berlin (1999).
17. А.А. Марадудин, Е.В. Монтрол, Г.Н. Вейс, *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении*, Мир, Москва (1965).
18. А.А. Марадудин, Е.В. Монтрол, G.N. Weiss, and I.P. Ipatova, *Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces, Springer Series in Solid State Sciences* **34**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1982).
19. G. Leibfried and N. Breuer, *Point Defects in Metals I*, Springer-Verlag, Berlin (1978).
20. Н. Бöttger, *Principles of the Theory of Lattice Dynamics*, Academic-Verlag, Berlin (1983).
21. В.И. Пересада, *дисс. д-ра физ.-мат. наук*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1972).
22. В.И. Пересада, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968), т. 2, с. 172..
23. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975).
24. R. Haydock, in: *Solid State Phys.* H. Ehrenreich et al. (eds.), Academic Press, New York (1980), v. 35, p. 129.
25. В.Н. Афанасьев, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1970), т. 10, с. 10.
26. В.И. Пересада, Е.С. Сыркин, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1971), т. 14, с. 47.
27. А.В. Котляр, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **32**, 343 (2006).
28. А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелый, И.Я. Фуголь, Ю.Б. Гайдидей, И.Н. Крупский, В.М. Локтев, Е.В. Савченко, В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, Ю.А. Фрейман, Л.И. Шанский, *Криокристаллы*, Наукова думка, Киев (1983).
29. G. Leibfried, *Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften der Kristalle*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1955).
30. S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, V.O. Kruglov, and E.V. Manzhelii, *J. Low Temp. Phys.* **139**, 651 (2005).
31. A.M. Kosevich, A. Mayer, S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, V.I. Grishaev, and E.S. Syrkin, *Superlattices and Microstructures* **27**, 7 (2000).
32. Э.Т. Верховцева, И.А. Господарев, А.В. Гришаев, С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **29**, 519 (2003).

33. S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, V.I. Grishaev, A.M. Kosevich, O.V. Kotlyar, E.S. Syrkin, *J. Low Temp. Phys.* **139**, 665 (2005).

Local vibrations in real crystals
with combined defects

I.A. Gospodarev, O.V. Kotlyar, E.V. Manzhelii,
and S.B. Feodosyev

The conditions of initiation and the basic characteristics of local vibrations (LVs) are investigated for the silver crystal lattice with light Al, Mg and Mn impurities. The case where the impurities are located in the bulk or on the closely packed [111] surface of the FCC crystal lattice is considered. The influence of

surface roughness on the quantities under consideration is analyzed. Analytical approximations for frequency and intensity of LVs on an impurity atom and its nearest neighbors are obtained. These characteristics of LVs are described by the approximations with high accuracy. It is shown that the analytical approximations proposed allow one to deduce the parameters of defect structure and interatomic interactions from the characteristics of LVs determined in experiments.

PACS: **63.20.-e** Phonons in crystal lattices;
63.20.Mt Phonon-defect interactions;
63.20.Pw Localized modes.

Keywords: fonon, local vibrations, Green function, Yacoby matrix.