Физика низких температур, 1997, т. 23, № 2, с. 208–217

Посвящается памяти И. М. Лифшица

Спектры локализованных колебаний кристаллов с интеркалированной плоскостью

М. А. Иванов, Ю. В. Скрипник, Н. Н. Гуменчук

Институт металлофизики НАН Украины, Украина, 252142, г. Киев, ул. Вернадского, 36

Статья поступила в редакцию 16 апреля 1996 г., после переработки 24 июня 1996 г.

В рамках дискретной модели кристалла с учетом взаимодействия ближайших соседей исследованы дополнительные симметричные и антисимметричные локализованные ветви колебательного спектра, обусловленные присутствием в сильно анизотропных кристаллах интеркалированной (внедренной) плоскости. Проанализированы законы дисперсии таких колебаний и найдены значения параметров, при которых возникают локальные колебания выше и ниже полосы непрерывного спектра кристалла, отвечающей заданному значению проекции волнового вектора в этой плоскости. Особое внимание уделено исследованию вопроса о возможности появления хорошо определенных резонансных мод спектра, расположенных внутри разрешенной полосы и поляризованных вдоль и перпендикулярно внедренной плоскости.

У рамках дискретної моделі кристалу з урахуванням взаємодії найближчих сусідів досліджено додаткові симетричні та антисиметричні локалізовані гілки коливального спектра, обумовлені присутністю в сильно анізотропних кристалах інтеркальованої площини. Проаналізовано закони дисперсії таких коливань і знайдено значення параметрів, при яких виникають локальні коливання вище і нижче полоси неперервного спектра кристала, яка відповідає заданому значенню проекції хвильового вектора в цій площині. Особливу увагу звернено на дослідження можливості появи добре визначених резонансних мод спектра, що знаходяться в дозволеній смузі і поляризовані вздовж і перпендикулярно інтеркальованій площині.

PACS: 61.50Ah, 68.35.Ja

Введение

Исследование колебательных спектров кристаллов при наличии разнообразных плоских дефектов (например, границ раздела фаз, плоскостей двойникования, интеркалированных плоскостей и т.п.) является в настоящее время одной из актуальных задач в физике твердого тела. Хорошо известно, что существование особых упругих волн, распространяющихся вблизи поверхности среды, было впервые предсказано Рэлеем [1]. В дальнейшем в рамках теории упругости рассматривались различные типы волн, которые возникают при наличии границ раздела сред [2–4].

Для дискретной решеточной модели общий подход к рассмотрению спектров кристаллов с плоскими дефектами был разработан Лифшицем и Косевичем [5], и ими же была проанализирована возможность возникновения дополнительной двумерной ветви спектра для простейшего типа возмущения. Исследованию спектров колебательных состояний, локализованных вблизи плоского дефекта в кристалле, посвящено достаточно много работ, в том числе с использованием численных методов [6–8]. При этом преимущественно внимание уделялось колебаниям, энергии которых отделены щелью от основного спектра, а амплитуды экспоненциально убывают с удалением от дефекта. Кроме того, в [8] отмечалось, что примесный монослой на поверхности кристалла при определенных условиях может приводить к появлению резонансных мод. Следует, однако, подчеркнуть, что до сих пор не создано достаточно последовательной теории, которая бы описывала все возможные ветви спектров кристаллов с разного типа плоскими дефектами (в том числе закон дисперсии и затухание резонансных мод) при учете изменения как масс атомов, так и силовых постоянных в кристаллах с такими дефектами.

В работах [9–11] в рамках двухпараметрической модели примесного центра, учитывающей изменение как масс, так и силовых постоянных, было показано, что даже для низкоразмерных систем (одномерных и двумерных) при слабой связи примеси с матрицей возможно возникновение хорошо определенных резонансных мод. Учитывая, что задача о нахождении спектра колебаний кристалла с плоским дефектом является, по существу, одномерной [5], интересно использовать указанный подход для анализа спектров кристаллов с двумерными дефектами. При этом достаточно общим видом

© М. А. Иванов, Ю. В. Скрипник, Н. Н. Гуменчук, 1997

двумерного дефекта, для которого весьма существенным является двухпараметрический характер возмущения, может служить интеркалированная в кристалл плоскость (плоскость внедрения). Особенно большой интерес вызывает исследование различных свойств, в частности колебательного спектра интеркалированной плоскости в слоистых кристаллах. Принимая во внимание, кроме того, сильную анизотропию закона дисперсии фононов в этих кристаллах, в том числе наличие изгибных мод спектра, можно ожидать достаточно большого разнообразия в характерах возникающих двумерных примесных состояний и соответствующих законов дисперсии в таких системах.

Поэтому в настоящей работе будет рассмотрен индуцированный наличием интеркалированной плоскости спектр локализованных и резонансных колебательных состояний с разной симметрией в слоистых кристаллах при произвольных значениях масс атомов интеркалированной плоскости и силовых постоянных, определяющих связь атомов этой плоскости с матрицей. При этом значительное внимание будет уделено анализу условий возникновения резонансных мод спектра, их законам дисперсии и затуханию.

Модель интеркалированной плоскости в слоистом кристалле

В гармоническом приближении уравнения движения атомов слоистого кристалла имеют вид

$$\omega^2 \chi^{\alpha}_{n,N} - \sum L^{\alpha\beta}_{nn',NN'} \chi^{\beta}_{n'N'} = 0 , \qquad (1)$$

где $\chi^{\alpha}_{n,N}$ — α-я компонента ($\alpha = x, y, z$) смещения атома с номером n в плоскости N; $\hat{L}$ — динамическая матрица исходного кристалла. Будем считать, что исходный слоистый кристалл описывается моделью, предложенной в [12,13]. В рамках этой модели предполагается, что кристалл имеет гексагональную симметрию, и в направлении перпендикулярном слоям достаточно учесть лишь взаимодействие ближайших соседей:

$$L_{nn,NN+1} = -\begin{bmatrix} \alpha_1/m & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1/m & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2/m \end{bmatrix}, \quad \alpha_1 << \alpha_2 , \qquad (2)$$

где α_1 и α_2 — силовые постоянные нецентрального и центрального межплоскостного взаимодействия соответственно. Будем считать, что перечисленные предположения справедливы и для кристалла с интеркалированной плоскостью, однако силовые постоянные ее взаимодействия с ближайшими к ней слоями кристалла (для определенности обозначим их номерами $N = 0$ и 1) имеют другие величины: α_1' и α_2'. При этом $\alpha_1' << \alpha_2' << \alpha_3$, α_3 — постоянная межатомного взаимодействия в слоях исходного кристалла.

В кристаллах с двумерным дефектом трансляционная инвариантность нарушается только в перпендикулярном ему направлении. Поэтому решение данной задачи будем искать в виде $\chi^{\alpha}_{n,N} = \chi^{\alpha}_{N}(\mathbf{k}_\perp) \exp(i\mathbf{k}_\perp \mathbf{r}_n)$, где ось z направлена перпендикулярно слоям кристалла и примесной плоскости; $\mathbf{k}_\perp = k_x \mathbf{e}_x + k_y \mathbf{e}_y$; $\mathbf{r}_n$ — радиус-вектор n-го атома в слое.

Из симметрии системы следует, что имеются три различных вида уравнений движения: 1) для смещений атомов интеркалированной плоскости, 2) для смещений атомов 1-й и нулевой плоскостей, 3) для всех оставшихся плоскостей. Также из соображений симметрии удобно перейти к новым переменным для компонент смещений атомов в плоскости:

$$\chi^{(1)}_N = \frac{k_x \chi^x_N + k_y \chi^y_N}{k_\perp}, \quad \chi^{(2)}_N = \frac{k_x \chi^y_N - k_y \chi^x_N}{k_\perp},$$
$$\xi_1 = \frac{k_x \xi^x + k_y \xi^y}{k_\perp}, \quad \xi_2 = \frac{k_x \xi^y - k_y \xi^x}{k_\perp}, \qquad (3)$$

где ξ^{α} — α-я компонента смещения атомов примесной плоскости. В этих переменных для малых значений k_x и k_y, которыми и будем в дальнейшем интересоваться, получаем следующие уравнения, описывающие смещения атомов в плоскости:

$$\left(\omega^2 - \frac{2\alpha_1}{m} - \omega^2_{\|j}(k_\perp)\right)\chi^{(j)}_{-1} + \frac{\alpha_1}{m}\left(\chi^{(j)}_{-2} + \chi^{(j)}_0\right) = 0,$$
$$\left(\omega^2 - \frac{2\alpha_1}{m} - \tilde{\omega}^2_{\|j}(k_\perp)\right)\chi^{(j)}_0 + \frac{\alpha_1}{m}\left(\chi^{(j)}_{-1} + \chi^{(j)}_1\right) =$$
$$= -\frac{\alpha_1' \xi_j}{m} + \left(\frac{\alpha_1'}{m} - \frac{\Delta\alpha_1}{m}\right)\chi^{(j)}_0 + \frac{\Delta\alpha_1}{m}\chi^{(j)}_1 , \qquad (4)$$
$$\left(\omega^2 - \frac{2\alpha_1'}{M} - \omega'^2_{\|j}(k_\perp)\right)\xi_j + \frac{\alpha_1'}{M}\left(\chi^{(j)}_0 + \chi^{(j)}_1\right) = 0,$$
$$\omega^2_{\|j}(k_\perp) = c_j k^2_\perp , \quad \tilde{\omega}^2_{\|j}(k_\perp) = \tilde{c}_j k^2_\perp ,$$
$$\omega'^2_{\|j}(k_\perp) = c_j' k^2_\perp , \quad j = 1, 2 ,$$

где c_j, $\tilde{c}_j$, c_j' — соответственно квадраты скоростей звука в слоях исходного кристалла, в примыкающих к дефекту слоях и в самой интеркалированной плоскости; m и M — массы атомов исходного кристалла и интеркалированной плоскости; $\Delta\alpha_1 = \alpha_1 - \tilde{\alpha}_1$; $\tilde{\alpha}_1$ — силовая постоянная

второго порядка для нецентрального взаимодействия слоев кристалла, ближайших к указанной плоскости.

Сильная анизотропия рассматриваемого кристалла проявляется, в частности, в том, что скорость звука колебаний, поляризованных в плоскости, определяется наибольшим параметром связи:

$$c_j \sim \frac{\alpha_3 a^2}{m}, \quad \alpha_3 >> \alpha_2 >> \alpha_1, \tag{5}$$

где a — постоянная решетки слоев.

Из (4) видно, что в новых переменных уравнения, описывающие внутрислоевые колебания разной поляризации j (продольные и поперечные колебания в пределе длинных волн), разделяются. Анализ этих ветвей колебаний одинаков, так что в дальнейшем индекс j будем опускать.

В данной модели колебания, поляризованные перпендикулярно слоям, не взаимодействуют с другими модами. Поэтому для этих компонент смещений атомов можно сразу записать

$$\left(\omega^2 - \frac{2\alpha_2}{m} - \omega_\perp^2(k_\perp)\right)\chi_{-1}^z + \frac{\alpha_2}{m}\left(\chi_{-2}^z + \chi_0^z\right) = 0,$$

$$\left(\omega^2 - \frac{2\alpha_2}{m} - \tilde{\omega}_\perp^2(k_\perp)\right)\chi_0^z + \frac{\alpha_2}{m}\left(\chi_{-1}^z + \chi_1^z\right) = -\frac{\alpha_2'\xi_z}{m} + \left(\frac{\alpha_2'}{m} - \frac{\Delta\alpha_2}{m}\right)\chi_0^z + \frac{\Delta\alpha_2}{m}\chi_1^z, \tag{6}$$

$$\left(\omega^2 - \frac{2\alpha_2'}{M} - \omega_\perp'^2(k_\perp)\right)\xi_z + \frac{\alpha_2'}{M}\left(\chi_1^z + \chi_0^z\right) = 0,$$

где $\Delta\alpha_2 = \alpha_2 - \tilde{\alpha}_2$; $\tilde{\alpha}_2$ и $\tilde{\omega}_\perp(k_\perp)$ — соответствующая силовая постоянная и частота колебаний в плоскостях, соседних с интеркалированной.

Хорошо известно, что в слоистых кристаллах возможно наличие изгибных колебаний слоев, обусловленное сильным (по сравнению с межслоевым) нецентральным взаимодействием атомов внутри слоя [14,15]. Для этих колебаний при малых значениях $k_\perp$ имеем

$$\omega^2(k_\perp) = c_\perp k_\perp^2 + Aa^2k_\perp^4, \quad A \sim c_j, \quad A >> c_\perp. \tag{7}$$

Частоты колебаний $\omega_\perp'(\mathbf{k}_\perp)$, $\tilde{\omega}_\perp(\mathbf{k}_\perp)$ интеркалированной плоскости и соседних с ней плоскостей матрицы определяются аналогичными выражениями с соответствующими $c_\perp'$, $\tilde{c}_\perp$, A', $\tilde{A}$. Инвариантность кристалла относительно бесконечного малого поворота дает, что

$$c_\perp = \frac{\alpha_1 b^2}{m}, \tag{8}$$

где b — расстояние между слоями. Можно показать, что для выполнения указанного правила сумм в кристалле с интеркалированной плоскостью должны выполняться соотношения

$$2\Delta\alpha_1 = \alpha_1' > 0, \quad \alpha_1' < 2\alpha_1, \tag{9}$$

$$Mc_\perp' = 2m(c_\perp - \tilde{c}_\perp). \tag{10}$$

Исключив из уравнений движения компоненты смещений атомов в интеркалированной плоскости, нетрудно получить, что зависящая от волнового вектора $\mathbf{k}_\perp$ двумерная матрица возмущения, вносимого дефектом, может быть представлена в виде

$$V_{NN'}^{\parallel}(\omega, k_\perp) = \left(\delta_{N0} + \delta_{N1}\right)\left(\delta_{N'0} + \delta_{N'1}\right)\left[\frac{\alpha_1'}{2m} + \frac{(\alpha_1')^2/(mM)}{\omega^2 - \omega_{\parallel}'^2(k_\perp) - 2\alpha_1'/M} + \left(\tilde{\omega}_{\parallel}^2(k_\perp) - \omega_{\parallel}^2(k_\perp)\right)\delta_{NN'}\right] \tag{11}$$

для колебаний, поляризованных в плоскости, и

$$V_{NN'}^{\perp}(\omega, \mathbf{k}_\perp) = \left(\delta_{N0} + \delta_{N1}\right)\left(\delta_{N'0} + \delta_{N'1}\right) \times \left[\frac{(\alpha_2')^2/(mM)}{\omega^2 - (\omega_\perp')^2(k_\perp) - 2\alpha_2'/M} + \left(\tilde{\omega}_\perp^2(k_\perp) - \omega_\perp^2(k_\perp) + \frac{\alpha_2'}{m} - \frac{\Delta\alpha_2}{m}\right)\delta_{NN'} + \frac{\Delta\alpha_2}{m}\left(1 - \delta_{NN'}\right)\right] \tag{12}$$

для колебаний, поляризованных перпендикулярно плоскости.

При этом частоты новых колебаний, обусловленных наличием дефекта, определяются из условия

$$\det\left(\hat{I} - \hat{V}^{\perp,\parallel}(\omega, \mathbf{k}_\perp)\hat{g}^{\perp,\parallel}(\omega, \mathbf{k}_\perp)\right) = 0, \tag{13}$$

где $\hat{g}^{\perp,\parallel}$ — невозмущенная одномерная функция Грина слоистого кристалла:

$$\hat{g}^{\perp,\parallel} = \begin{pmatrix} g_{00}^{\perp,\parallel} & g_{01}^{\perp,\parallel} \\ g_{10}^{\perp,\parallel} & g_{00}^{\perp,\parallel} \end{pmatrix};$$

$$g_{NN'}^{\perp,\parallel}(\omega, \mathbf{k}_\perp) \equiv g_{NN'}^{\perp,\parallel}(\varepsilon_{\perp,\parallel}) \equiv g_{NN'}^{\perp,\parallel} = \frac{1}{N_0}\sum_{k_z} \frac{\exp(ik_z r_{NN'}^z)}{\varepsilon_{\perp,\parallel} - \omega_{2,1}^2 \sin^2(k_z b/2)}; \tag{14}$$

$$\varepsilon_{\perp,\parallel} = \omega^2 - \omega_{\perp,\parallel}^2(k_\perp);$$

$\omega_{1,2}^2 = 4\alpha_{1,2}/m$; N_0 — число плоскостей в кристалле. Поскольку здесь учитывается взаимодействие только между ближайшими плоскостями, а смещения атомов интеркалированной плоскости учтены в выражениях (11), (12) для матриц возмущения, для нахождения частот локализованных колебаний, связанных с интеркалированной плоскостью, оказалось достаточным рассматривать матрицы размером 2×2.

Для возмущений рассматриваемого типа уравнение (13) естественным образом разделяется на симметричную и антисимметричную части, которым соответствуют синфазные и противофазные колебания соседних плоскостей. При этом уравнения, определяющие частоты симметричных колебаний, поляризованных перпендикулярно слоям и вдоль них, принимают вид

$$1 = \left(\frac{\alpha_2'}{m} + \frac{2(\alpha_2')^2/(mM)}{\omega^2 - \omega'^2_\perp(k_\perp) - 2\alpha_2'/M} + \tilde{\omega}_\perp^2(k_\perp) - \omega_\perp^2(k_\perp)\right)\left(g_{00}^\perp + g_{01}^\perp\right), \tag{15}$$

$$1 = \left(\frac{\alpha_1'}{m} + \frac{2(\alpha_1')^2/(mM)}{\omega^2 - \omega'^2_\parallel(k_\perp) - 2\alpha_1'/M} + \tilde{\omega}_\parallel^2(k_\perp) - \omega_\parallel^2(k_\perp)\right)\left(g_{00}^\parallel + g_{01}^\parallel\right).$$

Частоты же антисимметричных колебаний определяются соответственно уравнениями

$$1 = \left(\frac{\alpha_2'}{m} - \frac{2\Delta\alpha_2}{m} + \tilde{\omega}_\perp^2(k_\perp) - \omega_\perp^2(k_\perp)\right)\left(g_{00}^\perp - g_{01}^\perp\right),$$
$$1 = \left(\tilde{\omega}_\parallel^2(k_\perp) - \omega_\parallel^2(k_\perp)\right)\left(g_{00}^\parallel - g_{01}^\parallel\right). \tag{16}$$

Для матричных элементов невозмущенных функций Грина, входящих в (15), (16), с помощью выражений (14) нетрудно получить следующие соотношения:

$$g_{00}^{\parallel,\perp} + g_{01}^{\parallel,\perp} = 2g_{00}^{\parallel,\perp}\left(1 - \frac{\varepsilon_{\parallel,\perp}}{\omega_{1,2}^2}\right) + \frac{2}{\omega_{1,2}^2}, \quad g_{00}^{\parallel,\perp} - g_{01}^{\parallel,\perp} = 2\left(\varepsilon_{\parallel,\perp}g_{00}^{\parallel,\perp} - 1\right)/\omega_{1,2}^2, \tag{17}$$

а диагональные элементы этих функций при произвольных значениях параметра $\varepsilon_{\parallel,\perp}$, в соответствии с [16], имеют вид

$$g_{00}^{\parallel,\perp} = \begin{cases} \operatorname{sgn}(\varepsilon_{\parallel,\perp})/\sqrt{\varepsilon_{\parallel,\perp}(\varepsilon_{\parallel,\perp} - \omega_{1,2}^2)}, & \varepsilon_{\parallel,\perp} < 0, \quad \varepsilon_{\parallel,\perp} > \omega_{1,2}^2, \\ i/\sqrt{\varepsilon_{\parallel,\perp}(\omega_{1;2}^2 - \varepsilon_{\parallel,\perp})}, & 0 < \varepsilon_{\parallel,\perp} < \omega_{1,2}^2. \end{cases} \tag{18}$$

Ниже при анализе частот колебаний, связанных с интеркалированной плоскостью, будут рассматриваться как локализованные колебания, частоты которых при заданных значениях $k_\perp$ лежат вне соответствующей полосы непрерывного спектра исходного кристалла, а амплитуды экспоненциально убывают с удалением от дефекта, так и резонансные колебания, частоты которых попадают внутрь полосы объемных мод исходного кристалла.

Симметричные колебания

Исследование спектров колебаний кристалла с интеркалированной плоскостью начнем с наиболее интересного случая симметричных колебаний. Как видно из (15), примесная плоскость активно участвует в колебаниях данного типа симметрии, так что ее внутрислоевые параметры и соответственно частоты $\omega'^2_{\parallel}(\mathbf{k}_\perp)$ оказывают существенное влияние на закон дисперсии локализованных колебаний, связанных с дефектом.

При рассмотрении колебаний, поляризованных в плоскости, пренебрежем для простоты изменением свойств ближайших к дефекту слоев кристалла. В этом случае выполняется условие $\tilde{\omega}^2_{\parallel}(k_\perp) = \omega^2_{\parallel}(k_\perp)$ и второе выражение в (15) с учетом (18) принимает вид

$$\frac{\varepsilon_\parallel - \Delta\omega^2_{\parallel}(k_\perp) - 2\alpha_1'/M}{\gamma(\varepsilon_\parallel - \Delta\omega^2_{\parallel}(k_\perp))} =$$

$$= 1 + \begin{cases} -\left(\dfrac{\varepsilon_\parallel - \omega_1^2}{\varepsilon_\parallel}\right)^{1/2}, & \varepsilon_\parallel < 0, \quad \varepsilon_\parallel > \omega_1^2, \\ i\left(\dfrac{\omega_1^2 - \varepsilon_\parallel}{\varepsilon_\parallel}\right)^{1/2}, & 0 < \varepsilon_\parallel < \omega_1^2, \end{cases} \qquad (19)$$

где

$$\Delta\omega^2_{\parallel}(k_\perp) = \omega'^2_{\parallel}(k_\perp) - \omega^2_{\parallel}(k_\perp), \quad \gamma = \frac{\alpha_1'}{2\alpha_1} < 1 . \qquad (20)$$

Отметим, что на нижней границе ($\varepsilon_\parallel = 0$) полосы объемных мод, отвечающей заданному значению $\mathbf{k}_\perp$, выражение в правой части уравнения (19) имеет характерную одномерную особенность (расходимость), а на верхней ($\varepsilon_\parallel = \omega_1^2$) — корневую, свойственную трехмерным кристаллам. Отсутствие одномерной особенности на верхней границе в выражении (19) связано с выбранной моделью кристалла и интеркалированной плоскости: атомы в соседних слоях кристалла и в примесной плоскости расположены точно друг над другом и взаимодействуют лишь ближайшие соседи.

Из уравнения (19) видно, что при любом значении $\Delta\omega^2_{\parallel}(k_\perp) < 0$, т.е. когда атомы внутри примесной плоскости связаны между собой слабее, чем в слоях матрицы, от невозмущенной зоны отщепляется впервые описанная в работе [5] характерная для двумерных дефектов низкочастотная ветвь локальных колебаний, частоты которой, соответствующие заданному значению $\mathbf{k}_\perp$, лежат ниже края акустической зоны (т.е. $\varepsilon_\parallel < 0$) и стремятся к нулю при $\mathbf{k}_\perp \to 0$. Для рассматриваемой здесь модели кристалла с плоским дефектом закон дисперсии этой ветви при $k_\perp \to 0$ имеет вид

$$\omega^2_{\parallel,l}(k_\perp) \approx \omega^2_{\parallel}(k_\perp) - \frac{(\Delta\omega^2_{\parallel}(k_\perp))^2}{\omega_1^2(m/M)^2} . \qquad (21)$$

Как и в [6], $\omega^2_{\parallel}(k_\perp) - \omega^2_{\parallel,l}(k_\perp) \propto k_\perp^4$. Видно, что полученный закон дисперсии не зависит от величины связи интеркалированной плоскости с матрицей. Такое поведение достаточно неожиданно, особенно для слабосвязанного дефекта. Более подробно этот вопрос будет проанализирован ниже.

Помимо описанной здесь ветви низкочастотных локальных колебаний, в данной системе возможно также появление как резонансных колебаний, частоты которых при заданном значении $\mathbf{k}_\perp$ лежат внутри полосы соответствующих объемных мод непрерывного спектра невозмущенного кристалла, так и локальных колебаний с частотами, расположенными выше указанной полосы.

Исследуем подробнее возможность появления хорошо определенных резонансных колебаний. Пренебрегая вторым (мнимым) слагаемым в правой части уравнения (19), получаем следующее выражение для закона дисперсии колебаний, поляризованных в плоскости:

$$\omega^2_{\parallel,r}(k_\perp) = \omega'^2_{\parallel}(k_\perp) + \omega^2_{\parallel,r}(0) ; \qquad (22)$$

$$\omega^2_{\parallel,r}(0) = \frac{2\alpha_1'/M}{1-\gamma} = \frac{\gamma}{1-\gamma}\frac{m}{M}\omega_1^2 < \omega_1^2 . \qquad (23)$$

Здесь $\omega^2_{\parallel,r}(0)$ — квадрат предельной частоты резонансных колебаний. Из (23) следует, что для того, чтобы $\omega^2_{\parallel,r}(0)$ попадало внутрь полосы непрерывного спектра, параметры интеркалированной плоскости должны удовлетворять следующему условию:

$$\gamma < \frac{1}{1 + m/M} . \qquad (24)$$

Из выражения (22) видно, что зависимость частоты резонансных колебаний от волнового вектора $\mathbf{k}_\perp$ определяется лишь величиной $\omega'^2_{\parallel}(\mathbf{k}_\perp)$, т.е. оказывается такой же, как и для изолированной интеркалированной плоскости и не зависит от величины связи этой плоскости с матрицей. В результате если атомы внутри данной плоскости связаны между собой сильнее, чем в слоях исходного кристалла

($\Delta\omega^2_{\parallel}(\mathbf{k}_\perp) > 0$), то частота резонансного колебания по мере роста $\mathbf{k}_\perp$ постепенно удаляется от нижней границы полосы объемных мод и приближается к этой границе, если связь атомов внутри интеркалированной плоскости слабее, чем в матрице.

Используя уравнение (19), нетрудно также получить выражение для уширения квадрата частоты резонансных колебаний $\omega^2_{\parallel,r}(\mathbf{k}_\perp)$:

$$\Gamma_{\parallel,r}(k_\perp) = \frac{\gamma}{1-\gamma}\,\omega^2_{\parallel,r}(0)\left(\frac{\omega_1^2 + \omega^2_{\parallel}(k_\perp) - \omega^2_{\parallel,r}(k_\perp)}{\omega^2_{\parallel,r}(k_\perp) - \omega^2_{\parallel}(k_\perp)}\right)^{1/2}. \tag{25}$$

Условие того, что резонансное колебание является хорошо определенным, имеет вид

$$\left|\omega^2_{\parallel,r}(k_\perp) - \omega^2_{\parallel,e}(k_\perp)\right| >> \Gamma_{\parallel,r}(k_\perp), \tag{26}$$

где $\omega^2_{\parallel,e}(\mathbf{k}_\perp)$ — частоты колебаний, отвечающие верхнему и нижнему краям полосы при заданном значении $\mathbf{k}_\perp$. Вместо двух неравенств (26) можно с учетом явного выражения для затухания (25) записать следующий интерполяционный критерий:

$$\frac{M\omega^4_{\parallel,r}(0)}{m[\omega^2_{\parallel,r}(k_\perp) - \omega^2_{\parallel}(k_\perp)]^{3/2}} \times$$

$$\times[\omega_1^2 + \omega^2_{\parallel}(k_\perp) - \omega^2_{\parallel,r}(k_\perp)]^{-1/2} << 1. \tag{27}$$

Из выражений (26), (27) следует, что для возникновения резонансных состояний необходимо, чтобы интеркалированная плоскость была достаточно слабо связана с матрицей. Действительно, для низкочастотных резонансных колебаний ($\omega^2_{\parallel,r}(0) << \omega_1^2$) при малых значениях $\mathbf{k}_\perp$ получаем, что условия (26), (27) сводятся к следующему неравенству для значений параметров связи:

$$\gamma << \left(1 + M/m\right)^{-1}. \tag{28}$$

Условие (28) можно также записать в виде

$$\omega^2_{\parallel,r}(0) << \left(\frac{m}{M}\right)^2 \omega_1^2. \tag{29}$$

Поэтому в случае, когда $m >> M$, хорошо определенные резонансные состояния могут находиться как в середине полосы сплошного спектра, так и на ее верхнем крае, в последнем случае критерий существования резонансных состояний имеет вид

$$\left(\omega_1^2 - \omega^2_{\parallel,r}(0)\right) >> \omega_1^2 (M/m)^2.$$

Когда ветвь резонансных колебаний приближается к границе полосы объемных мод, выражение в левой части (27) расходится, условия существования резонансных колебаний перестают выполняться и соответствующая ветвь обрывается. При этом на нижнем крае спектра расходится и само уширение резонансных состояний.

Рассмотрим теперь более подробно поведение низкочастотных резонансных колебаний, для которых выполняется условие $\Delta\omega^2_{\parallel}(k_\perp) < 0$. При возрастании волнового вектора частота $\omega^2_{\parallel,r}(k_\perp)$ таких колебаний, определенная в (22), приближается к нижнему краю полосы невозмущенного спектра и здесь обрывается. С другой стороны, как уже отмечалось, при таких значениях $\Delta\omega^2_{\parallel}(k_\perp)$ возникает низкочастотная ветвь локальных колебаний. Частота этих колебаний описывается выражением (21), пока выполняется условие $|\Delta\omega^2_{\parallel}(k_\perp)| \le \omega^2_{\parallel,r}(0)$. С дальнейшим увеличением волнового вектора частота колебаний этой ветви асимптотически приближается к продолжению закона дисперсии (22) для резонансных колебаний (более точно см. ниже (31)). Общий вид закона дисперсии резонансных и локальных колебаний для рассмотренного здесь случая слабосвязанной интеркалированной плоскости представлен на рис. 1,*а*.

В общем случае квадрат частоты локализованных колебаний, поляризованных в плоскости, при заданном значении $\mathbf{k}_\perp$ определяется решением уравнения

$$\omega^2_{\parallel,l}(k_\perp) = \omega'^2_{\parallel}(k_\perp) +$$

$$+\frac{2\alpha_1'}{M}\left\{1-\gamma\left[1-\left(\frac{\omega^2_{\parallel,l}(k_\perp) - \omega^2_{\parallel}(k_\perp) - \omega_1^2}{\omega^2_{\parallel,l}(k_\perp) - \omega^2_{\parallel}(k_\perp)}\right)^{1/2}\right]\right\}^{-1}. \tag{30}$$

Такие локальные колебания выше верхнего края полосы могут быть либо продолжением резонансных ветвей спектра, либо самостоятельной ветвью, начинающейся при $\mathbf{k}_\perp = 0$. Следует отметить, что в отличие от нижнего края локализованные колебания не отщепляются от верхнего края при произвольно малых значениях величины $\Delta\omega^2_{\parallel}(k_\perp) > 0$.

Для того чтобы возникало локализованное состояние при $\mathbf{k}_\perp = 0$, параметры интеркалированной плоскости должны удовлетворять условию противоположному (24). Поскольку, как уже отмечалось, в силу инвариантности кристалла отно-

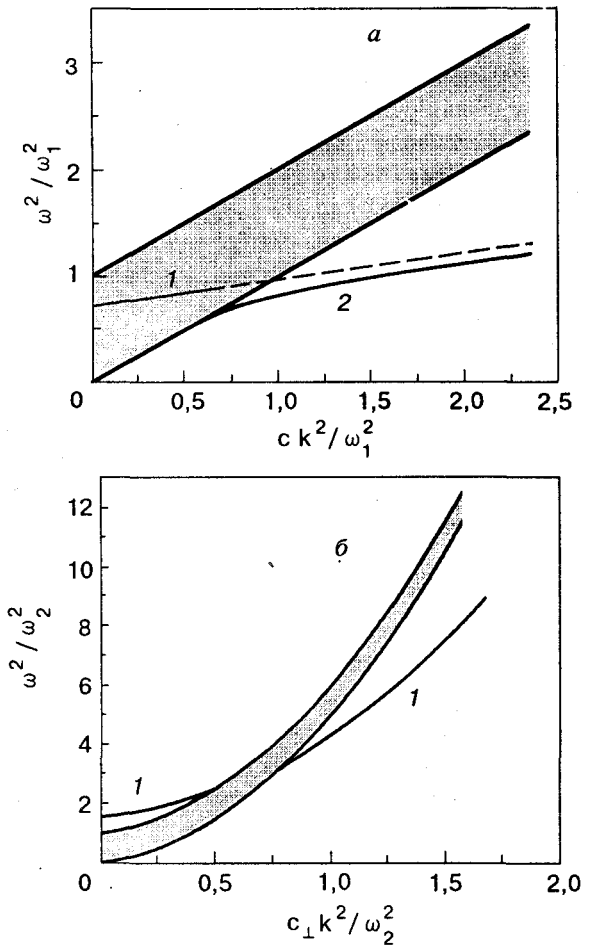

Рис. 1. Законы дисперсии симметричных резонансных $\omega^2_{\parallel,r}(k_\perp)$ (*1*) и локальных $\omega^2_{\parallel,l}(k_\perp)$ (*2*) колебаний кристалла с интеркалированной плоскостью, согласно (19), при $\gamma = 0{,}1$, $m/M = 6{,}5$, $c'/c = 0{,}25$ (*а*) и антисимметричных локальных $\omega^2_{\perp,l}(k_\perp)$ колебаний (*1*) кристалла с интеркалированной плоскостью, согласно (35), при $\nu_\perp = 1{,}5$, $(\tilde{c}_\perp - c_\perp)/c_\perp = -0{,}8$, $(\tilde{A} - A)/A = -0{,}85$, $(Aa^2\omega_2^2)/c_\perp^2 = 4$ (*б*). Заштрихованы области непрерывного спектра кристалла.

сительно вращений параметр $\alpha_1' < 2\alpha_1$, для локальный колебаний, частоты которых при $\mathbf{k}_\perp = 0$ лежат много выше полосы объемных мод, массы атомов интеркалированной плоскости должны быть намного меньше масс атомов матрицы ($M \ll m$). В общем случае закон дисперсии высокочастотных локальных колебаний рассматриваемой симметрии принимает вид

$$\omega^2_{\parallel,l}(k_\perp) = \omega^2_{\parallel,l}(0) + \omega'^2_{\parallel}(k_\perp)\,,$$
$$\omega^2_{\parallel,l}(0) = 2\alpha_1'/M\,. \qquad (31)$$

Из выражений (22) и (31) следует, что для низкочастотных резонансных или высокочастотных локальных колебаний закон дисперсии является положительным и определяется частотами внутрислоевых колебаний только самой интеркалированной плоскости. В промежуточных же случаях на закон дисперсии могут оказывать влияние и колебания матрицы.

Нужно также отметить, что в случае, когда возникают резонансные или локализованные колебания, поляризованные в плоскости, всегда имеются две ветви таких мод. Разность их частот определяется тем, что величины $\omega^2_{\parallel}(k_\perp)$, $\omega'^2_{\parallel}(k_\perp)$ в выражениях (19)–(31) зависят от типа поляризации j. В то же время предельные частоты $\omega^2_{\parallel,j}(0)$, $\omega^2_{\parallel,r}(0)$ не зависят от индекса j, так что обе указанные ветви сходятся в точке $\mathbf{k}_\perp = 0$.

Рассмотрим теперь колебания, поляризованные перпендикулярно выделенным плоскостям кристалла. Анализ соответствующих симметричных колебаний в общем аналогичен проведенному выше для колебаний в плоскостях слоев. Основное отличие (помимо того, что существенно меняются сами законы дисперсии $\omega^2_\perp(k_\perp)$, $\omega'^2_\perp(k_\perp)$, $\tilde{\omega}^2_\perp(k_\perp)$) состоит в том, что в выражении (15) принципиально из-за правила сумм нельзя полагать, что $\tilde{\omega}^2_{\parallel}(k_\perp) = \omega^2_{\parallel}(k_\perp)$. В результате может несколько измениться явная зависимость частот локализованных колебаний от волнового вектора. В частности, для низкочастотных локальных колебаний вместо выражения (21) получим

$$\omega^2_{\perp,l}(k_\perp) = \omega^2_\perp(k_\perp) - \frac{\left\{c_\perp k_\perp^2 + a^2k^4\left[A(1+2m/M) - A' - \tilde{A}2m/M\right]\right\}^2}{\omega_2^2\,(m/M)^2}\,, \qquad (32)$$

$$\omega'^2_\perp(k_\perp) - \omega^2_\perp(k_\perp) + \left(\tilde{\omega}^2_\perp(k_\perp) - \omega^2_\perp(k_\perp)\right)2m/M < 0\,.$$

Ограничение величины изменения скорости звука (см. (10)) в соседних с интеркалированной плоскостью слоях мало сказывается на законе дисперсии и затухании соответствующих локализованных колебаний, поскольку в области волновых векторов, где наблюдается линейный закон дисперсии, справедливо условие $|\tilde{\omega}^2_\perp(k_\perp) - \omega^2_\perp(k_\perp)| \ll \alpha_2'/m$. Однако при достаточно больших значениях волновых векторов, когда указанное условие перестает выполняться из-за возможного изменения изгибной жесткости в прилегающих к дефекту плоскостях, изменения в спектре могут оказаться более существенными.

Отметим, что отношения параметров α_1', α_2' (определяющих частоты локализованных колебаний, связанных с наличием внедренной плоскости) к соответствующим параметрам матрицы могут быть достаточно произвольными и, вообще говоря, не коррелируют между собой. Поэтому в общем не обязательно, чтобы сразу имелись (или не имелись) все три типа локализованных мод.

Антисимметричные колебания

В колебаниях, обусловленных наличием интеркалированной плоскости и преобразующихся по антисимметричному представлению, ближайшие к дефекту слои движутся в противофазе, а атомы примесной плоскости не принимают в них участия. В результате возникновение локализованных колебаний в этом случае может быть связано лишь с изменением параметров слоев, ближайших к интеркалированной плоскости.

Из выражений (17), (18) видно, что характерная разность решеточных функций Грина $g_{00}^{\parallel,\perp} - g_{01}^{\parallel,\perp}$, которая, согласно уравнениям (16), определяет частоты локализованных антисимметричных колебаний, корневым образом расходится на верхней границе полосы спектра невозмущенного кристалла, отвечающей заданному значению $\mathbf{k}_\perp$, в то время как на нижней границе особенность имеет обычный трехмерный характер (в противоположность случаю симметричных колебаний).

Во всей области частот уравнение (16) с учетом явного вида решеточных функций Грина (17), (18) можно представить в виде

$$1 = f_{\parallel,\perp}(k_\perp)\left[\left(\frac{\varepsilon_{\parallel,\perp}}{\varepsilon_{\parallel,\perp} - \omega_{1,2}^2}\right)^{1/2} - 1\right], \quad (33)$$

$$f_{\parallel,\perp}(k_\perp) = \nu_{\parallel,\perp} + \frac{\tilde{\omega}_{\parallel,\perp}^2(k_\perp) - \omega_{\parallel,\perp}^2(k_\perp)}{\omega_{1,2}^2},$$

$$\nu_\parallel = 0\,,\ \nu_\perp = \frac{2\tilde{\alpha}_2 + \alpha_2' - 2\alpha_2}{2\alpha_2} > -1\,. \quad (34)$$

Внутри разрешенной полосы колебательного спектра невозмущенного кристалла ($0 < \varepsilon_{\parallel,\perp} < \omega_{1,2}^2$) корень в выражении (33) становится мнимым и, поскольку функция $f_{\parallel,\perp}(k_\perp)$ не зависит от частоты, уравнение (33) в указанной области спектра не имеет физических решений, т.е. при любой поляризации резонансные антисимметричные моды не возникают.

В областях частот, где $\varepsilon_\perp < 0$ или $\varepsilon_\perp > \omega_2^2$, уравнение (33) легко решается в явном виде:

$$\omega_{\parallel,\perp,l}^2(k_\perp) =$$

$$= \left(1 + \frac{f_{\parallel,\perp}^2(k_\perp)}{1 + 2f_{\parallel,\perp}(k_\perp)}\right)\omega_{1,2}^2 + \omega_{\parallel,\perp}^2(k_\perp)\,. \quad (35)$$

Для колебаний, поляризованных в плоскости, в силу того, что $\nu_\parallel = 0$, при малых значениях волнового вектора возможны только такие локализованные колебания, которые лежат выше верхнего края полосы непрерывного спектра. При этом необходимо, чтобы внутрислоевая жесткость в плоскостях, ближайших к интеркалированной, была больше, чем в матрице ($(\tilde{\omega}_\parallel^2(k_\perp) - \omega_\parallel^2(k_\perp) > 0$). Соответствующая частота колебаний стремится к ω_1 при $\mathbf{k}_\perp \to 0$ по такому же закону ($\omega_{\parallel,l}^2(k_\perp) - \omega_\parallel^2(k_\perp) - \omega_1^2 \propto k_\perp^4$), как и для симметричных колебаний вблизи нижней границы полосы [5], что связано с одномерным характером особенности невозмущенного спектра в этой области.

Для мод, поляризованных перпендикулярно плоскости, локальные колебания выше края полосы могут быть и при $\mathbf{k}_\perp = 0$, если параметр $\nu_\perp > 0$, т.е. когда эффективная поперечная связь, обусловленная наличием интеркалированной плоскости, становится более жесткой (в рамках другой модели примесной плоскости возможность появления аналогичных антисимметричных колебаний была отмечена ранее в [6]). В частности, если упругая постоянная для соседней с внедренной плоскости не меняется ($\tilde{\alpha}_2 = \alpha_2$), то такие локальные колебания возникают при произвольно малых значениях параметра α_2', определяющего упругую связь интеркалированной плоскости с матрицей. Дисперсия частот $\omega_{\perp,l}^2(k_\perp)$ возникающих локальных колебаний всегда оказывается положительной. Однако если выполняется условие $\tilde{\omega}_\perp^2(k_\perp) - \omega_\perp^2(k_\perp) < 0$, то с ростом волнового вектора $\mathbf{k}_\perp$ величина $f_\perp(k_\perp)$ уменьшается, а частота $\omega_{\perp,l}(k_\perp)$ сближается с верхней границей разрешенной полосы. Наконец, при $f_\perp(k_\perp) = 0$ эта ветвь спектра поперечных локализованных колебаний пропадает. С дальнейшим ростом волнового вектора (при $f_\perp(k_\perp) < -1$) указанная ветвь спектра может снова возникать ниже разрешенной полосы. Общий характер закона дисперсии локализованных состояний в этом случае показан на рис. 1,*б*.

Поперечные локализованные колебания могут возникать и в том случае, когда параметр $\nu_\perp$ отрицателен ($-1 < \nu_\perp < 0$). При этом соответствующие

локализованные состояния будут появляться при конечных значениях волнового вектора $\mathbf{k}_\perp$ (выше полосы разрешенного спектра, если $\tilde{\omega}_\perp^2(k_\perp) - \omega_\perp^2(k_\perp) > 0$ и $f_\perp(k_\perp) > 0$, и ниже указанной полосы, если $\tilde{\omega}_\perp^2(k_\perp) - \omega_\perp^2(k_\perp) < 0$ и $f_\perp(k_\perp) < -1$; последний случай может также реализоваться и для колебаний, поляризованных в плоскости).

Заключение

Проведенный в настоящей работе анализ условий возникновения дополнительных ветвей локальных и резонансных колебаний в сильно анизотропных кристаллах при наличии интеркалированной плоскости внедрения показывает, что такие ветви спектра могут существовать в широкой и достаточно реалистической области изменения параметров системы. Можно полагать, что эти результаты оказываются в основном справедливыми и для слабо анизотропных кристаллов с интеркалированной плоскостью, а также в случае, когда имеются плоскости замещения. Однако в сильно анизотропных кристаллах из-за относительно небольшой ширины разрешенной полосы объемных мод в двумерной зоне Бриллюэна (по сравнению с максимальной частотой акустических колебаний) возможно гораздо большее разнообразие поведения законов дисперсии локализованных примесных колебаний.

Следует тем не менее отметить, что для некоторых из полученных результатов необходим еще дополнительный анализ с целью проверки их устойчивости в рамках других моделей. В первую очередь, это относится к характеру спектра различных колебаний вблизи верхней границы разрешенной полосы. Кроме того, в настоящей работе рассмотрены только законы дисперсии и затухание различного типа колебаний, вызванных наличием плоского дефекта, однако влияние таких колебаний на измеряемые термодинамические и оптические характеристики кристалла требует дальнейшего исследования.

Работа выполнена при поддержке грантом ISSEP 042026.

Примечание. После того как настоящая работа была отправлена в печать, редакция журнала ФНТ по просьбе авторов любезно ознакомила нас с подготовленной к печати статьей А. М. Косевича, Е. С. Сыркина, А. В. Тутова «Акустические сдвиговые волны, локализованные вблизи плоского дефекта в ГЦК кристалле» [17], в которой рассматриваются близкие по тематике вопросы. В этой работе, как и в настоящей, исследуется спектр колебаний кристалла при наличии плоского дефекта в рамках дискретной (атомной) модели. Основные отличия заключаются в ином характере кристаллической решетки (слоистый кристалл гексагональной симметрии) и методике рассмотрения колебаний, в которой заранее не задается характер убывания амплитуды колебаний по мере удаления от дефекта. В результате, например, удается найти законы дисперсии не только локальных, но и резонансных колебаний. Кроме того, нами были рассмотрены спектры как продольных, так и поперечных колебаний при произвольных по направлению (но малых по модулю) проекциях волнового вектора на плоскость дефекта. Тем не менее некоторые качественные результаты в рамках обоих подходов оказываются сходными. Наиболее близким для сравнения оказывается случай, рассмотренный в [17, разд. 1], где дефектом является изменение силовых постоянных между двумя соседними плоскостями кристалла. В рамках настоящей работы этому соответствует предельный случай равных нулю значений параметров α' (т.е. фактически отсутствие интеркалированной плоскости), однако параметры $\tilde{\alpha}$, вообще говоря, считаются отличными от α. При этом, как и в [17], оказывается, что ветви симметричных колебаний (поляризованных, однако, не только в плоскости, но и перпендикулярно ей) отщепляются при малых значениях $\mathbf{k}_\perp$ от нижнего края зоны, если соответствующие значения частот $\tilde{\omega}_{\perp,\parallel}(k_\perp)$ оказываются меньшими, чем частоты невозмущенного кристалла $\omega_{\perp,\parallel}(k_\perp)$, т.е. при ослаблении межплоскостной связи. При увеличении же связи симметричные моды могут возникать, в соответствии с [17], только выше края зоны и при конечных значениях $\mathbf{k}_\perp$. Для поперечных антисимметричных мод наши результаты в целом согласуются с полученными в [17] для продольных колебаний. Однако для продольных антисимметричных мод имеется качественное отличие, заключающееся в том, что вследствие выполнения правила сумм для рассматриваемой модели кристалла закон дисперсии локальных мод, возникающих выше края зоны при увеличении межплоскостной связи, при $\mathbf{k}_\perp \to 0$ всегда стремится к верхнему краю зоны, при ослаблении же связи такие локальные колебания могут возникать только ниже края зоны и при конечных значениях $\mathbf{k}_\perp$. Представляло бы интерес провести более подробное сравнение полученных нами и в [17] результатов для одной и той же модели кристалла.

1. Lord Rayleigh, *London Math. Soc. Proc.* **17**, 4 (1885).
2. Ю. А. Косевич, Е. С. Сыркин, *Кристаллография* **33**, 1339 (1988).
3. А. М. Косевич, А. В. Тутов, *ФНТ* **9**, 1273 (1993).
4. Ю. А. Косевич, Е. С. Сыркин, *ФТТ* **31**, 127 (1989).

5. I. Lifshitz and A. Kosevich, *Rep. Prog. Phys.* 29, 217 (1966).
6. Т. Г. Петрова, Е. С. Сыркин, *ФНТ* 17, 411 (1991).
7. И. М. Гельфгат, Е. С. Сыркин, *ФНТ* 3, 899 (1977).
8. Е. С. Сыркин, И. М. Гельфгат, *ФНТ* 12, 526 (1986).
9. М. А. Иванов, Ю. В. Скрипник, *ФТТ* 32, 2965 (1990).
10. М. А. Иванов, Ю. В. Скрипник, *ФНТ* 16, 1171 (1990).
11. М. А. Иванов, А. М. Косевич, Е. С. Сыркин, И. А. Господарев, Ю. В. Скрипник, С. Б. Феодосьев, *ФНТ* 19, 434 (1993).
12. А. М. Косевич, *Физическая механика реальных кристаллов*, Наукова думка, Киев (1981).
13. Л. И. Глазман, А. М. Косевич, *ФНТ* 6, 527 (1980).
14. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* 22, 471 (1952).
15. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* 22, 475 (1952).
16. А. Марадудин, Э. Монтрол, Дж. Вейс, *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении*, Мир, Москва (1965).
17. А. М. Косевич, Е. С. Сыркин, А. В. Тутов, *ФНТ* 22, 804 (1996).

Localized vibration spectra of the crystals with intercalated plane

M. A. Ivanov, Yu. V. Skripnik, and N. N. Gumenchoock

Within the discrete model of a crystal, additional symmetrical and antisymmetrical localized branches of the vibrational spectrum related to the intercalated (interstitial) plane present in a strongly anisotropic crystal are studied taking into account the interaction between the nearest neighbors. The dispersion laws of these vibrations are analyzed, and the parameters are found, which are responsible for the local vibrations above and below the continuous spectrum band corresponding to a pre-assigned wave vector projection in this plane. Special attention is given to studying the possibility of well-resolved resonance modes of the spectrum within the permitted band, which are polarized along and across the interstitial plane.