

УДК 539.213.1

## О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ю. М. Гальперин, В. Г. Карпов, В. Н. Соловьев

Произведен расчет низкотемпературной теплоемкости аморфных веществ. Расчет основан на спектре возбуждений, возникающих в случайных атомных мягких потенциалах стекла. В области очень низких энергий, где эти возбуждения описываются моделью двухуровневых систем, расчет дает температурную зависимость теплоемкости, близкую к линейной. Слабые отклонения от линейного закона связаны с видом вероятностного распределения случайных параметров мягких атомных потенциалов. В области не очень низких температур ( $T \geq 10$  К) теплоемкость определяется почти гармоническими квазилокальными колебаниями в мягких одноатомных потенциалах. Существенную роль играет взаимодействие между такими колебаниями, которое учтено в рамках приближения когерентного потенциала. Рассчитанный температурный ход теплоемкости качественно согласуется с экспериментальными данными в широкой области температур.

Как известно, низкотемпературные теплоемкости аморфных и кристаллических веществ кардинально различаются [1]. В области очень низких температур  $T \leq 1$  К в аморфных веществах наблюдается теплоемкость, близкая к линейной

$$C \sim T^{1+\delta}, \quad \delta = 0.1 \div 0.4, \quad (1)$$

вместо известного для кристаллов дебаевского закона  $C \sim T^3$ . При несколько больших  $T \sim 10$  К отличительной чертой аморфных веществ является пик в зависимости  $C/T^3$ , свидетельствующий об избыточной (по сравнению с дебаевской) теплоемкости.

Основной прогресс в понимании низкотемпературных свойств аморфных веществ связан с моделью двухуровневых систем (ДУС) в двухъямных потенциалах [1-3]. Линейная теплоемкость  $C \sim T$  отвечает не зависящей от энергии плотности состояний ДУС, которая предполагалась в оригинальных работах [2-5]. Наблюдаемому закону (1) соответствует слабая энергетическая зависимость плотности состояний ДУС  $n(E) \sim E^\delta$ , природа которой окончательно не установлена. В работах [6, 7] показано, что логарифмически слабая зависимость  $n(E)$  может быть обусловлена взаимодействием ДУС между собой.

Менее ясно происхождение пика в зависимости  $C/T^3$  при  $T \sim 10$  К. Он не объясняется моделью ДУС. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов [8] и комбинационному рассеянию света [9] указывают на существование дополнительных к фононам возбуждений. При этом плотность колебательных состояний  $n(E)$  растет сначала (при  $E \leq 100$  К) более резко, чем дебаевская, а затем становится более пологой. Учет такого хода  $n(E)$  позволяет объяснить пик на кривой  $C/T^3$  [8]. Вопрос о природе соответствующих возбуждений остается открытым [10].

Цель настоящей работы — теоретически описать зависимость  $C(T)$  в широкой области температур, от самых низких  $T \ll 1$  К до сравнительно высоких  $T \sim 100$  К. Описание основано на представлениях [11, 12] о мягких атомных потенциалах, возникающих в аморфном веществе благодаря статистическим флуктуациям локальных упругих констант. Мягкие по-

тенциалы могут быть двухъямными либо одноямными в зависимости от значения их случайных параметров (см. ниже). С этой точки зрения объясняется существование ДУС в двухъямных мягких потенциалах, а также дополнительных возбуждений в одноямных мягких потенциалах. В результате удастся определить спектр возбуждений при различных энергиях и их вклад в теплоемкость.

Вычисление теплоемкости с учетом вклада локальных возбуждений в мягких потенциалах требует решения нескольких задач. Во-первых, нужно определить спектр возбуждений в мягком потенциале при заданных (но произвольных) значениях его параметров и парциальные вклады таких возбуждений в теплоемкость. Во-вторых, эти вклады необходимо усреднить по вероятностному распределению случайных параметров мягких потенциалов. Сложение полученного таким образом результата с фононным вкладом в теплоемкость законно только при слабом взаимодействии квазилокальных возбуждений с фононами. В противном случае еще до вычисления теплоемкости необходимо определить плотность состояний с учетом сильного взаимодействия квазилокальных возбуждений с фононами. Решение перечисленных задач составляет содержание настоящей работы.

## 1. Теплоемкость системы невзаимодействующих ангармонических осцилляторов

Мягкие потенциалы описываются разложением [11, 12]

$$V(X) = \delta \left[ \eta \left( \frac{X}{r} \right)^2 + t \left( \frac{X}{r} \right)^3 + \left( \frac{X}{r} \right)^4 \right], \quad |\eta|, |t| \ll 1 \quad (2)$$

со случайными безразмерными параметрами  $\eta$  и  $t$ . Энергия  $\xi \sim ms^2 \sim 10$  эВ, где  $m$  — атомная масса,  $s$  — скорость звука,  $r \approx 1$  Å — характерный атомный радиус. Потенциал (2) при  $\eta < 0$  — двухъямный, с началом отсчета для  $x$  в точке максимума барьера. Двухъямные потенциалы при  $0 < \eta < 9/32 t^2$  можно исключить из рассмотрения, поскольку они отличаются от потенциалов с  $\eta < 0$  только выбором начала отсчета в одном из минимумов [11, 12]. При  $\eta > 9/32 t^2$  потенциалы (2) являются одноямными.

Спектр потенциала (2) определяется из уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_n + V(X) \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (3)$$

В уравнении (3) удобно перейти к безразмерным переменным

$$y = X/r\eta_L^{1/2}, \quad \alpha = \eta/\eta_L, \quad \beta = t/\eta_L^{3/2}, \quad E_n = w\tilde{E}_n$$

где

$$\eta_L = (\hbar^2/2mr^2\delta)^{1/3} \approx 10^{-2}, \quad w = \delta\eta_L^2 = \hbar^{1/3}\delta^{1/3}/2^{2/3}m^{2/3}r^{4/3},$$

характерная энергия  $w \sim 10$  К [12].

В новых переменных (3) преобразуется к виду

$$-\frac{d^2}{dy^2} \tilde{\Psi}_n + (\alpha y^2 + \beta y^3 + y^4) \tilde{\Psi}_n = \tilde{E}_n \tilde{\Psi}_n \quad (4)$$

Спектр  $\tilde{E}_n$  определялся путем непосредственного численного решения секулярного уравнения

$$|\tilde{H}_{ij} - \tilde{E}| = 0 \quad (5)$$

с гамильтонианом  $H$ , фигурирующим в (4). Матричные элементы оператора координаты и импульса, входящие в (5), имеют стандартную форму [31].

Теплоемкость  $C(\alpha, \beta)$  с параметрами  $\alpha$  и  $\beta$  определялась в соответствии с обычной термодинамической формулой

$$C(x, \beta) = -\tilde{T} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{T}^2} (\tilde{T} \ln Z), \quad Z = \sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{\tilde{E}_n(\alpha, \beta)}{\tilde{T}}\right),$$

где  $\tilde{T} = T/w$  — приведенная температура.

Для системы ангармонических не взаимодействующих осцилляторов имеем

$$C = \iint dx d\beta P(\alpha, \beta) C(\alpha, \beta). \quad (6)$$

Здесь  $P(\alpha, \beta)$  — вероятностное распределение параметров  $\alpha$  и  $\beta$ .

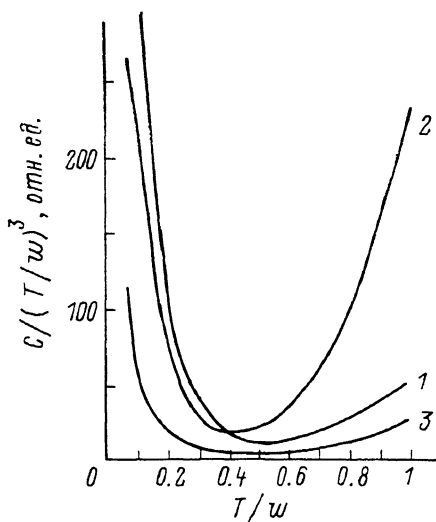


Рис. 1. Температурная зависимость приведенной теплоемкости не взаимодействующих осцилляторов (6).

Кривые 1, 2, 3 соответствуют распределениям параметров (7), (8), (9).

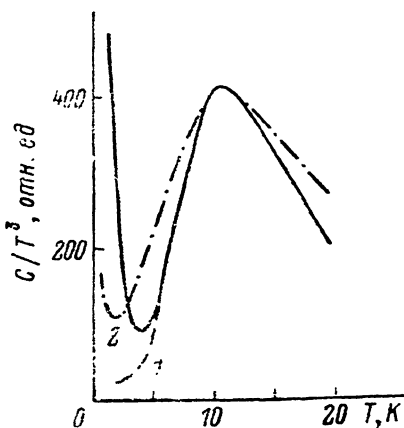


Рис. 2. Температурная зависимость (сплошная линия) приведенной теплоемкости, полученная сшивкой результатов разделов 1, 2.

1 — приведенная теплоемкость только гармонических осцилляторов (15), 2 — экспериментальные данные [8].

Расчеты проведены для первых двадцати уровней энергии, возникающих в потенциале (2). Следуя [12], мы использовали функции  $P(\alpha, \beta)$  вида

$$P(\alpha, \beta) = P_0 |\alpha|, \quad (7)$$

$$P(\alpha, \beta) = P_0 |\alpha| \exp(\alpha/\sigma_\alpha), \quad \sigma_\alpha = 10, \quad (8)$$

$$P(\alpha, \beta) = P_0 |\alpha| \exp(\alpha/\sigma_\alpha) \exp(-\beta^2/2\sigma_\beta^2), \quad \sigma_\beta = 2. \quad (9)$$

где  $P_0$  — константа. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Для распределения (7) в процессе расчета параметры были ограничены минимальным значением  $-\alpha \leq 10$ . Без этого ограничения плотность ДУС оказывалась бы бесконечно большой из-за неограниченного роста распределения при  $|\alpha| = -\alpha \rightarrow \infty$ . Для распределений (8) и (9) такого искусственного ограничения не требуется. В области  $10^{-3} \leq T/w \leq 10^{-1}$  близкая к линейной теплоемкость описывается законом (1) с показателем  $0.1 \leq \delta \leq 0.4$ . Отличие  $C(T)$  от линейной зависимости объясняется при этом существованием характерных энергий, связанных с характерными масштабами изменения вероятностных распределений параметров мягких атомных потенциалов (например, энергии обрезания в случае распределения (7)). Конкретное значение  $\delta$  зависит от вида распределения  $P(\alpha, \beta)$ . Рост приведенной теплоемкости правее минимума обусловлен вкладом колебаний одноямных ангармонических и почти гармонических осцилляторов (2).

## 2. Теплоемкость системы гармонических взаимодействующих осцилляторов

Учет взаимодействия осцилляторов с фононами и друг с другом мы произведем, считая осцилляторы гармоническими. Пределы применимости и смысл гармонического приближения будут рассмотрены в разделе 3. В этом приближении низкочастотное изолированное квазилокальное колебание в однородной изотропной среде можно описать с помощью локального возмущения с псевдопотенциалом простой формы. Его явный вид

$$U = \varepsilon_l \varepsilon / (\varepsilon - \varepsilon_l), \quad \varepsilon \equiv (\hbar \omega)^2 \quad (10)$$

соответствует дефекту силовой постоянной [14, 15]. Здесь  $\varepsilon_l$  — квадрат энергии квазилокальных колебаний гармонического осциллятора. Для упругой постоянной  $2\zeta \gamma_l / a^2$ , фигурирующей в уравнении (2), очевидно,  $\varepsilon_l = 2\omega (\gamma_l / \gamma_L)^{1/2}$ . Мы использовали вероятностное распределение для величины  $\varepsilon_l$  вида

$$n_0(\varepsilon_l) = \frac{1}{6\sqrt{2}} P_0 \gamma^{5/2} \frac{\varepsilon_l^{-3/2}}{\varepsilon_D} \left( \frac{1}{\varepsilon_D} \right) \frac{1}{\varepsilon_D}, \quad \gamma = \left( \frac{\hbar \omega_D \sqrt{\gamma_L}}{w} \right). \quad (11)$$

Оно непосредственно следует из распределения (7) для случайной величины  $a$ . Распределение  $n_0(\varepsilon_l)$  является затравочным, т. е. описывает распределение энергий случайных осцилляторов без учета их взаимодействия. Величина  $\gamma$  остается неизвестным численным параметром, характеризующим материал. Принимая во внимание очевидную оценку  $\omega_D \sim \sim \sqrt{\zeta/a^2 m}$  и учитывая определения величин  $w$ ,  $\gamma_L$ , следует ожидать, что  $\gamma$  — порядка единицы или нескольких единиц. Дебаевская энергия  $\hbar \omega_D$  и соответствующая ей величина  $\varepsilon_D = (\hbar \omega_D)^2$  введены в (11) для удобства дальнейшего использования.

Взаимодействие осцилляторов мы учли в рамках приближенного метода когерентного потенциала [14], в котором изучаемая система помещается в изотропную эффективную среду, с функцией Грина  $G$ , подобранной так, чтобы  $T$ -матрица рассеяния на неоднородности в среднем была равна нулю. Последнее условие определяет массовый оператор  $\Sigma$ , входящий в  $G$ . Вводя  $T$ -матрицу для потенциала возмущения  $U - \Sigma$  в эффективной среде и требуя, чтобы обращалось в нуль среднее по всем узлам рассеяние, получаем стандартное уравнение для определения  $\Sigma$

$$\int d\varepsilon_l n_0(\varepsilon_l) \frac{U - \Sigma}{1 - (U - \Sigma)G} = 0. \quad (12)$$

Функция Грина эффективной среды также содержит  $\Sigma$

$$G(\varepsilon - \Sigma) = \int d\varepsilon' \frac{g(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon' - \Sigma}. \quad (13)$$

Соотношения (12), (13) фактически представляют систему четырех уравнений (по два уравнения для действительных и мнимых частей) с неизвестными  $\text{Re } \Sigma$ ,  $\text{Im } \Sigma$ ,  $\text{Re } G$ ,  $\text{Im } G$ , подлежащими определению для каждого значения  $\varepsilon$ . Эта система интегральных уравнений решалась численно (методом градиента; см., например, [16]) с распределением (11) и дебаевской плотностью состояний когерентной среды

$$g(\varepsilon) = \frac{3}{2} \frac{1}{\varepsilon_D} \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_D} \right)^{1/2}, \quad \varepsilon \leq \varepsilon_D = (\hbar \omega_D)^2.$$

Были найдены решения для ста значений энергетической переменной  $\varepsilon = N \cdot 0.01 \varepsilon_D$ ,  $N = 1, 2, \dots, 100$ . Относительная погрешность вычислений при всех энергиях не превышала 10%. Плотность состояний выражалась формулой [17]

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\langle \left\{ 1 - \frac{dU/d\varepsilon}{1 - (U - \Sigma)G} \right\} G \right\rangle, \quad (14)$$

в которой второе слагаемое учитывает энергетическую зависимость псевдопотенциала (10).

Произведенный расчет дал плотность состояний  $n(\epsilon/\epsilon_D)$  для безразмерных величин  $\epsilon/\epsilon_D$ , поскольку все зависимости в подынтегральных выражениях (12), (13) выражаются через переменную  $\epsilon/\epsilon_D$ . Соответственно теплоемкость системы гармонических осцилляторов с найденной плотностью состояний выражается через относительную температуру  $T/\hbar\omega_D$ ,

$$C\left(\frac{T}{\hbar\omega_D}\right) = 4\left(\frac{\hbar\omega_D}{T}\right)^2 \int_0^1 dx n(x) \left[ \operatorname{sh}\left(\frac{\sqrt{x}}{2} \frac{\hbar\omega_D}{T}\right) \right]^{-2}. \quad (15)$$

Эта величина изображена на рис. 2 для конкретного значения  $\hbar\omega_D = 500$  К, соответствующего аморфному кварцу [1].

### 3. Результирующая теплоемкость. З а к л ю ч е н и е

Полученные выше результаты для теплоемкости являются приближенными. В разделе 1 мы учли ангармонизм осцилляторов, но пренебрегли их взаимодействием. В разделе 2, наоборот, взаимодействие учтено, но лишь в гармоническом для осцилляторов приближении. Как будет видно, первое из этих приближений ограничено по энергии сверху, тогда как второе — снизу. Оказывается, что области энергии, в которых справедливы названные приближения, перекрываются. Это позволяет сшить между собой результаты расчета приведенной теплоемкости, отвечающие двум приближениям в разделах 1, 2.

Приближение невзаимодействующих осцилляторов, рассмотренное в разделе 1, справедливо в области слабого рассеяния фононов  $l \gg \lambda$ , где  $l$  — длина свободного пробега,  $\lambda$  — длина волны фононов [17]. В этой области слабое искажение фононных состояний приводит к пренебрежимо слабому косвенному взаимодействию между осцилляторами. Границу области слабого рассеяния можно оценить, заметив, что свободный пробег фононов ограничен их резонансным рассеянием, т. е.  $l^{-1} \sim n_0 \Gamma^2$ , где  $\Gamma$  — ширина квазилокальных колебаний. Взяв для оценки зависимость  $n_0(\epsilon)$  вида (11) и задавшись величиной  $\Gamma \approx \pi \epsilon^2 g(\epsilon)$  в гармоническом приближении [15], получаем, что область слабого рассеяния ограничена условием

$$\omega \ll \omega_1 = \frac{w}{\pi \hbar} \eta_L^{-1/2} \left[ P_0 \left( \frac{s}{\omega_D} \right)^3 \right]^{-1/6}. \quad (16)$$

Мы полагаем, что отношение  $\hbar\omega_1/w$  заметно больше единицы, однако все еще  $\omega_1 < \omega_D$ , т. е. остаются справедливыми представления о мягких потенциалах. Большой безразмерной энергии  $\dot{E} = \hbar\omega_1/w \gg 1$  осцилляторов на границе области слабого рассеяния отвечают, как видно из (4), почти гармонические потенциалы с  $\alpha \gg 1$ . Это и означает, что области слабого рассеяния и гармонического приближения для осцилляторов перекрываются. Предположение о величине отношения  $\hbar\omega_1/w$ , лежащее в основе сделанных приближений, подтверждается численными оценками [17], основанными на реальных значениях параметров, фигурирующих в (16).

На рис. 1 почти гармоническим осцилляторам соответствует рост величины  $C/T^3$  правее минимума. На этом участке результаты разделов 1, 2 должны быть сшиты между собой. Сшивка осуществлялась с помощью аппроксимации результатов разделов 1, 2 на этом участке линейными зависимостями

$$\frac{C}{(T/\hbar\omega_D)^3} = a + b \frac{T}{\hbar\omega_D}, \quad \gamma^5 \frac{C}{(T/w)^3} = a' + b' \frac{T}{w}. \quad (17)$$

Подчеркнем, что результаты разделов 1, 2 автоматически не переходят друг в друга, поскольку они получены для разных безразмерных переменных  $T/w$  и  $T/\hbar\omega_D$ . Кроме того, в (11) присутствует неизвестный чис-

ленный параметр  $\gamma$ . В процессе сшивки определяются отношение  $w/\hbar\omega_p$  и величина  $\gamma$ , для которых порядковые оценки дают  $w/\hbar\omega_p \sim \sqrt{\eta_L} \sim 0.1$ ,  $\gamma \sim 1$ . Сшивка выражений (17) приводит к результату

$$\frac{w}{\hbar\omega_D} = \left(\frac{a'}{a\gamma^5}\right)^{1/3} = \left(\frac{b'}{b\gamma^5}\right)^{1/4}, \quad \gamma = \left(\frac{a'}{a}\right)^{1/5} \left(\frac{b'}{b}\right)^{3/5}.$$

Параметры  $a$ ,  $a'$ ,  $b$ ,  $b'$  определялись численно из найденных зависимостей  $C(T)$ ; их величины, естественно, зависят от того, в какой точке производилась сшивка. На рис. 2 результирующая картина соответствует значениям  $w/\hbar\omega_p = 0.02$ ,  $\gamma = 1$ , которые качественно согласуются с теоретическими оценками. Для наглядности на рис. 2 мы задались конкретным значением  $\hbar\omega_p = 500$  К для аморфного кварца [1]. На этом же рисунке показаны экспериментальные данные о температурной зависимости приведенной теплоемкости аморфного кварца [8].

Прежде всего заметим, что построенная теоретическая зависимость  $C/T^3$  качественно верно воспроизводит экспериментальные данные во всем интервале температур. Мы не пытались подбирать параметры теоретической кривой так, чтобы максимально сблизить ее с экспериментальными данными. Такая процедура не имеет здесь особого смысла, поскольку ход теоретической кривой зависит не только от параметров  $\gamma$  и  $w/\hbar\omega_p$ , но и от конкретной формы распределения (рис. 1). Кроме того, в процессе расчета были использованы довольно грубые приближения: метод когерентного потенциала и дебаевское приближение для плотности состояний когерентной среды.

Попытка воспроизвести температурный ход  $C/T^3$  в рамках концепции мягких потенциалов недавно была предпринята авторами работы [18]. Эта работа отличается от нашей в двух отношениях. Во-первых, в [18] не была учтена зависимость  $P(\alpha, \beta) \propto |\alpha|$  (на существование такой зависимости и ее роль для теплоемкости было указано лишь в недавней работе [12]). Во-вторых, в [18] не было учтено влияние на плотность состояний эффектов взаимодействия между осцилляторами. Мы не думаем поэтому, что достигнутое в [18] качественное согласие с экспериментом является закономерным.

В той же работе [18] температурный ход приведенной теплоемкости  $C/T^3$  был рассчитан в рамках фракционной модели плотности состояний  $n(\epsilon)$ . Однако мы не видим физических оснований для предположений о фрактальной структуре стекол. Кроме того, осуществленное недавно численное моделирование [19] не подтвердило предположения о скачке плотности колебательных состояний (при переходе от фононов к фрактонам), который обеспечивает пик в зависимости  $C/T^3$ .

Таким образом, поведение теплоемкости стекол в широком температурном интервале удастся объяснить в рамках концепции мягких потенциалов. В области низких  $T \ll w$  теплоемкость определяется вкладом ДУС в мягких двухъямных потенциалах. В области не очень низких  $T \gtrsim w$  вид зависимости  $C/T^3$  обусловлен вкладом почти гармонических взаимодействующих между собой квазилокальных колебаний в одноямных мягких атомных потенциалах стекла.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Amorphous Solids. Low Temperature Properties / Ed. W. A. Phillips. Springer—Verlag—Berlin—Heidelberg—New York, 1981. 165p.
- [2] Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M. Phil. Mag., 1972, vol. 25, N 1, p. 1—9.
- [3] Phillips W. A. J. Low Temp. Phys., 1972, vol. 7, N 2, p. 351—357.
- [4] Lasiannias T. C., Ravez A., Vandroppe M., Hunklinger S. Sol. St. Commun., 1975, vol. 17, N 9, p. 1045—1049.
- [5] Jones D. P., Phillips W. A. Phys. Rev. B, 1983, vol. 27, N 6, p. 3891—3894.
- [6] Барановский С. Д., Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. ЖЭТФ, 1980, т. 78, № 2, с. 395—405.
- [7] Fish R. Phys. Rev. B, 1980, vol. 22, N 7, p. 3459—3470.
- [8] Buchenau U., Prager M., Nücher N. et al. Phys. Rev. B, 1986, vol. 34, N 8, p. 5665—5673.

- [9] *Stolen R. H.* Phys. Chem. Glasses, 1970, vol. 11, N 3, p. 83—99.
- [10] *Graebner T. E., Golding B., Allen L. C.* Phys. Rev. B, 1986, vol. 34, N 8, p. 5696—5701.
- [11] *Карпов В. Г., Паршин Д. А.* ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 6, с. 2212—2227.
- [12] *Ильин М. А., Карпов В. Г., Паршин Д. А.* ЖЭТФ, 1987, т. 92, № 1, с. 291—296.
- [13] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.
- [14] *Бётгер Х.* Принципы динамической теории решетки. М.: Мир, 1986. 392 с.
- [15] *Косевич А. М.* Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1961. 326 с.
- [16] *Демидович Б. П., Марон И. А.* Основы вычислительной математики. М.: Физматгиз, 1963. 485 с.
- [17] *Гальперин Ю. М., Карпов В. Г., Соловьев В. Н.* ЖЭТФ, 1988, т. 94, № 12.
- [18] *Avogadro A., Aldrovandi S., Borsa F., Garini G.* Phil. Mag., 1988, vol. B57, N 2, p. 313—320.
- [19] *Yakubo K., Nakayama T.* Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, N 16, p. 8933—8937.

Криворожский государственный  
педагогический институт  
Кривой Рог

Поступило в Редакцию  
6 июля 1988 г.