

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУРНО–НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.П. Никонова, В.Н. Соловьев

(Украина, Криворожский государственный педагогический институт)

Низкотемпературные свойства неупорядоченных структур - стекол, аморфных, поликристаллических, сильнолегированных и облученных материалов, границ разделов - проявляют универсальные аномалии, не наблюдаемые в кристаллах. Одна из причин их возникновения - в избыточной (по сравнению с дебаевской) плотности колебательных состояний, практически не зависящей от химической природы неупорядоченного материала. В рамках модели мягких атомных потенциалов произведена классификация атомных возбуждений и рассчитаны явные энергетические зависимости плотности колебательных возбуждений в широком интервале температур.

1. Введение

Отсутствие трансляционной симметрии в неупорядоченных структурах приводит к характерным отличиям их физических свойств от свойств кристаллических аналогов. Одним из ярких примеров служит существование дополнительных низкоэнергетических колебательных мод, отождествляемых в ранних работах [1] с двухуровневыми системами (ДУС), возникающими в двухъямных потенциалах. Позже оказалось, что кроме ДУС имеются и другие (тоже дополнительные к кристаллическим) избыточные колебательные состояния [2], проявляющиеся при более высоких температурах.

Вторая особенность некристаллической фазы выражается в возможности создания ниже края подвижности значительной плотности метастабильных дефектов путем облучения светом или инъекции избыточных носителей. Известно, что изменение плотности колебательных состояний коррелирует с метастабильными свойствами материала [3]. Таким образом, актуальность построения теории колебательных состояний неупорядоченных структур очевидна.

Многочисленные экспериментальные данные по измерению теплоемкости, комбинационного рассеяния света, неупругого рассеяния нейтронов [2] свидетельствуют о том, что плотность колебательных состояний структурно–неупорядоченных материалов $n(E)$ имеет универсальный характер и мало меняется от материала к материалу. Однако, при этом она сильно отличается от плотности состояний кристаллических веществ. При энергиях $E/k < 1K$ (k - постоянная Больцмана) $n(E)$ практически не меняется с энергией, что соответствует модели двухуровневых систем. При более высоких энергиях $n(E)$ сначала возрастает, причем значительно быстрее дебаевской $n_D \propto E^2$, становясь затем более пологой с тенденцией к дальнейшему спаду.

В [4] была построена теория колебательных спектров стекол, основанная на учете статистических флуктуаций локальных упругих констант. Передавая качественно универсальное поведение $n(E)$, мы не конкретизировали явную энергетическую зависимость плотности состояний в области низких и промежуточных энергий. Кроме того считалось, что в области ДУС $n(E) \approx \text{const}$. Однако, это не подтверждается экспериментами по измерению низкотемпературной теплоемкости [5], ширины бесфононных линий в примесных центрах [6], указывающих на слабую энергетическую зависимость $n \propto E^\mu$, $\mu=0.2-0.4$.

В настоящей работе произведены численные расчеты плотности состояний стекол в широком интервале температур (вплоть до температуры Дебая). В разделе 2 кратко описана модель мягких атомных потенциалов (МАП) и произведена классификация низкоэнергетических колебательных возбуждений. Раздел 3 посвящен изложению методики расчета. Наконец, в четвертом разделе проведено обсуждение результатов расчетов и сравнение с экспериментами.

2. Квазилокальные возбуждения в модели МАП

В последние пять лет модель мягких атомных потенциалов стала общепризнанной моделью стеклообразных материалов, достаточно полно учитывая их аномальные свойства (см., например, обзор [2] и ссылки в нем). Основная идея модели сводится к утверждению, что квазилокальные низкочастотные моды в стеклах описываются гамильтонианом мягкого агармонического осциллятора

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (2.1)$$

где M - эффективная масса осциллятора. Потенциальная энергия $V(x)$ имеет вид одночленового разложения

$$V(x) = \varepsilon_0 [\eta(x/a)^2 + t(x/a)^3 + (x/a)^4] \quad (2.2)$$

Здесь a - характерный атомный размер, ε_0 - энергия, порядка энергии связи атомов стекла. η, t - случайные величины, функции распределения которых для конкретных материалов получены в [7].

Двухъямным потенциалам разложения (2.2) соответствует нижняя полуплоскость $\eta < 0$, а одноямным - область на плоскости η, t , расположенная внутри параболы $\eta > 9t^2/32$. Характерными параметрами модели являются величины η_L и W . Первый характеризует масштаб безразмерной величины η . Значений W определяет масштаб энергий в потенциале (2.2) при $\eta = t = 0$:

$$\eta_L = \left(\frac{\hbar^2}{2M} a^2 \varepsilon_0 \right)^{1/3} \approx 10^{-2}, W/k = \varepsilon_0 \eta_L^2 \approx 10K. \quad (2.3)$$

При $\eta, t \ll 0$ модель МАП является моделью ДУС с расстояниями между наименьшими уровнями $E \ll W$ и высотой барьера V_b между минимумами $V_b = W/4 (\eta/\eta_L)^2$. Другому предельному случаю $E \gg W$ в модели МАП отвечают два вида возбуждений. В одноямных потенциалах возникают квазилокальные гармонические потенциалы с быстро растущей плотностью состояний. В двухъямных асимметричных потенциалах при достаточно высоком барьере V_b в кинетических явлениях при $kT \gg W$ наиболее важными становятся не переходы между уровнями в одной яме, а термоактивационные переходы между ямами. Они названы релаксационными системами [2]. В промежуточной области энергий $E \geq W$ существенны возбуждения одноямных и слабо неодномных ангармонических осцилляторов, отвечающие переходам между несколькими нижайшими уровнями энергии.

3. Численные расчеты плотности колебательных возбуждений

Определение энергетического спектра в потенциале (2.1) сводится к задаче о сильно ангармоническом осцилляторе, не имеющем общего аналитического решения. Для численного исследования задачи обезразмерим уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 \psi_n}{dx^2} = E \psi_n, n = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.1)$$

вводя переменные, характерные значения которых порядка единицы:

$$y = x / a \eta_L^{1/2}, \alpha = \eta / \eta_L, \beta = t / \eta_L^{1/2}. \quad (3.2)$$

Волновые функции ψ_n конструировались из функции линейного гармонического осциллятора, включая $n=20$.

В новых переменных (3.1) трансформируются в

$$-\frac{d^2 \varphi_n}{dy^2} + V(y) \varphi_n = E_n \varphi_n. \quad (3.3)$$

Здесь

$$V(y) = w^{-1} V(a y \eta_L^{1/2}) = a y^2 + b y^3 + y^4. \quad (3.4)$$

Плотность состояний квазилокальных возбуждений находилась как количество состояний в энергетическом интервале $(E, E+dE)$. Результаты расчетов представлены на рис.1.

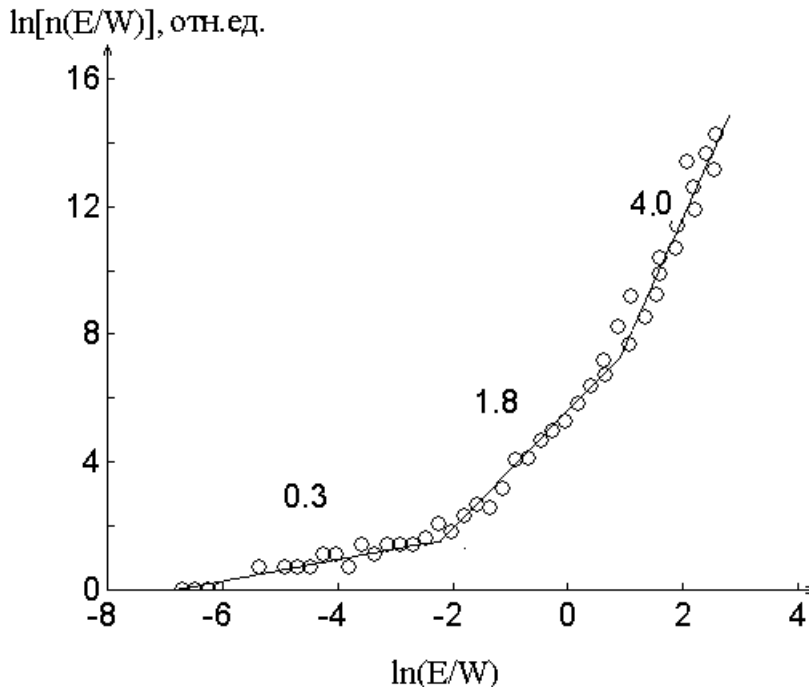


Рис. 1. Плотность состояний низкоэнергетических возбужденных состояний.

Цифры указывают наклон прямых, т.е. показатель степени в выражении $n(E) \propto E^k$.

С ростом энергии резко возрастает концентрация гармонических осцилляторов и их уже нельзя рассматривать независимо друг от друга. Поскольку наша расчетная схема не позволяет учесть такое взаимодействие, воспользуемся методами, развитыми в теории динамики решетки [8].

Известно [9], что наилучшим приближением для спектральных характеристик неупорядоченной системы служит метод когерентного потенциала. Припишем каждому узлу системы эффективный потенциал $\sigma(\varepsilon)$, где $\varepsilon = (\hbar\omega)^2$. Роль узельных возмущений играют величины $U_\alpha - \sigma$. $U_\alpha(\hbar\omega)$ - узельный псевдопотенциал, зависящий от энергии. Самосогласованное условие для определения $\sigma(\varepsilon)$ состоит в том, что среднее по ансамблю значение t -матрицы

$$G_{\alpha\beta} = G_{\alpha\beta}^0 + G_{\alpha\beta}^0 T_{\nu\sigma} G_{\sigma\beta} \quad (3.5)$$

равно нулю:

$$\langle t \rangle = \left\langle \frac{U_\alpha - \sigma}{1 - (U_\alpha - \sigma)P(\varepsilon - \sigma)} \right\rangle = 0, \quad (3.6)$$

т.е. система ведет себя как эффективно-когерентная.

В (3.5) $G_{\alpha\beta}^0$ - функция Грина идеальной решетки, α, β - индексы узлов, T - матрица рассеяния. t - t -матрица отдельного дефекта.

Узельная функция Грина

$$P(\varepsilon - \sigma) = \int_0^\infty d\varepsilon' \frac{g(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon' - \sigma(\varepsilon)}, \quad (3.7)$$

входящая в (3.6), сама содержит σ . Поэтому выражение (3.6), (3.7) представляют собой систему 4-х уравнений (по два для действительной и мнимой частей) с неизвестными $Re\sigma$, $Im\sigma$, ReP , ImP . Их и следует находить для каждого значения ε .

Получаемая система нелинейных интегральных уравнений решалась численно градиентным методом [10] для потенциала U вида

$$U = \varepsilon_0 / (\varepsilon - \varepsilon_0), \varepsilon_0 = \hbar^2 k / M, \quad (3.8)$$

k - силовая постоянная. Затравочное распределение гармонических осцилляторов выбиралось в форме:

$$n_0(\varepsilon) \propto a \frac{1}{\varepsilon_D^2} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_D}\right)^{3/2}, a = const. \quad (3.9)$$

Выражение (3.9) следует из распределения квазиупругих констант, полученных нами ранее путем компьютерного моделирования реальных аморфных структур [7].

Плотность состояний когерентной среды считалась дебаевской:

$$n_D(\varepsilon) = \frac{3}{2} \frac{2}{\varepsilon_D} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_D}\right)^{1/2}, \varepsilon \lesssim \varepsilon_D = (\hbar \omega_D)^2 \quad (3.10)$$

Для вычисления плотности состояний использовалось выражение [4]

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\langle P(\varepsilon - \sigma) \left(1 - \frac{dU/d\varepsilon}{1 - (U - \sigma)P(\varepsilon - \sigma)} \right) \right\rangle. \quad (3.11)$$

Результаты расчетов изображены на рис.2 в виде зависимости $g(\nu)/\nu^2$ от $\nu_h = \nu/\nu_m$, а ν_m - частота максимума в плотности состояний. Здесь же для сравнения приведены аналогичные зависимости для α -SiO₂ [11] и α -Ge [12].

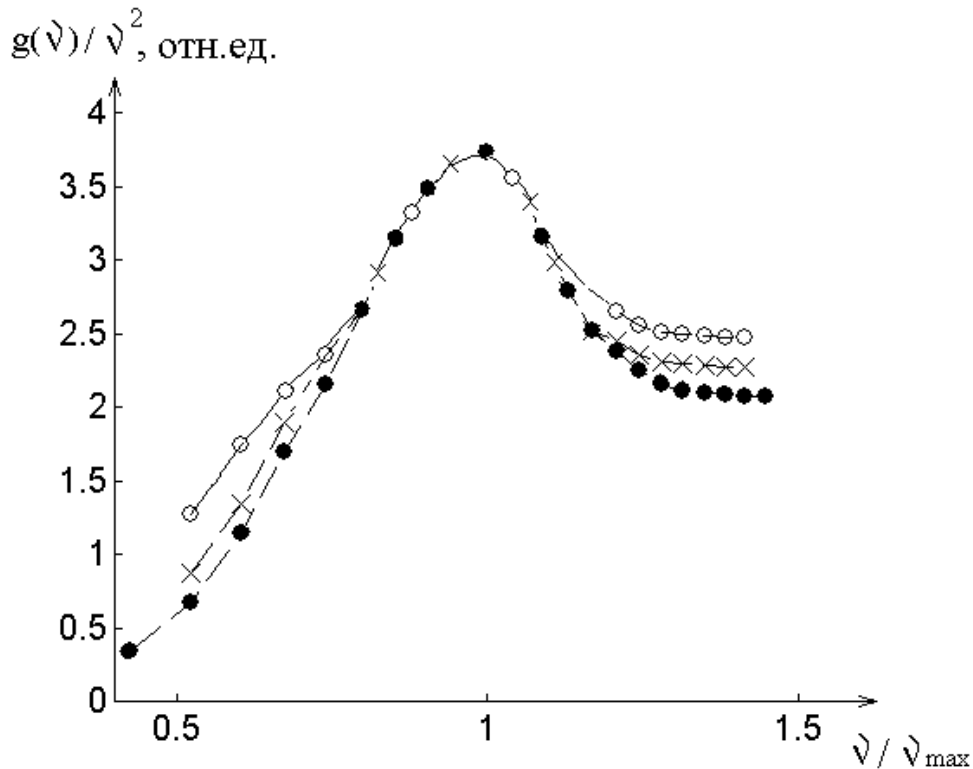


Рис.2. Низкоэнергетические спектры стекол в масштабе, нормированном на ν_m
 o - в α -SiO₂, x - в α -Ge, • - расчет методом когерентного потенциала.

4. Обсуждение результатов расчетов.

Наиболее значительным результатом рассчитанной плотности состояний на рис.1 есть установление зависимости плотности ДУС вида

$$n(E) \propto E^k, \quad (4.1)$$

где $k=0.3$. Это позволяет интерпретировать многочисленные экспериментальные данные по измерению низкотемпературной теплоемкости [5,13], ширины бесфононных линий в примесных центрах [6]. Впервые также получено численное решение для плотности состояний гармонических осцилляторов. Показатель степени в зависимости (4.1) $k=4$, что соответствует теоретическим предсказаниям модели МАП [2].

Расчеты методом когерентного потенциала позволили учесть взаимодействие гармонических осцилляторов и воспроизвести универсальный характер плотности состояний (рис.2). Как видно из рисунка 2, форма пика в разных материалах одинакова. Следовательно, несмотря на существенное различие химического состава, характера ближнего порядка и электронных свойств α -SiO₂ и α -Ge, низкоэнергетическая плотность колебательных состояний у них имеет универсальный, хотя и не дебаевский характер. Это свидетельствует о том, что обсуждаемые аномалии обусловлены универсальными закономерностями в структуре стеклообразных материалов [14]. Удовлетворительное согласие экспериментальных кривых с кривой, полученной из численных расчетов, говорит в пользу того, что гармонические взаимодействующие осцилляторы отвечают за форму пика.

Отметим, что подобная универсальность наблюдается и в спектрах комбинационного рассеяния света в стеклах [15]. Избыточная плотность состояний приводит к возникновению в спектрах рассеяния света так называемого бозонного пика. В [16] показано, что форма бозонного пика в координатах, нормированных на частоту максимума, одинакова в широком ряде стекол. Природа бозонного пика также хорошо описывается в модели МАП [17].

В рамках единого подхода построена теория низкоэнергетических колебательных состояний в неупорядоченных материалах. Полученные плотности атомных возбуждений позволяют интерпретировать широкий класс универсальных аномалий физических свойств этих веществ.

Список литературы

1. Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M. // *Phil. Mag.* 1972. V.25. P.1; Phillips W.A. // *J.Low Temp. Phys.* 1972. V 7. P.351
2. Паршин Д.А. // *ФТТ.* 1994. Т.36. С. 1809.
3. Stutzmann M.// *Phys.Rev. B.* 1986. V. 33. P.7379
4. Гальперин Ю.М., Карпов В.Г., Соловьев В.Н.// *ЖЭТФ.* 1988. Т.94. С.373
5. Phillips W.A. // *Rep. Prog. Phys.* 1987. V.50. P.1657
6. Silbey R., Kassner K. // *J.Lumin.* 1987. V.36 P.283
7. Дядына Г.А., Карпов В.Г., Соловьев В.Н. // *ФТТ.* 1990. Т.32. С.2661
8. Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965
9. Косевич А.М. Физическая механика реальных кристаллов. К.: Наукова думка, 1981
10. Демидович Б.П., Марон И.А. Основы вычислительной математики. М.: Физматиз, 1963
11. Gil L., Ramos M.A., Bringer A., Buchenau U.// *Phys. Rev. Lett.* 1993. V.70. P.182
12. Buchenau U., Prager M., Kamitakahara W.A., Shanks H.R., Nücker N. // *Europhys. Lett.* 1988. V.9. P.1.
13. Van de Straat D.A., Baak J., Brom H.B., Schmidt Th., Völker S. // *Phys Rev. B.* 1996. V.53. P.2179
14. Землянов М.Г., Малиновский В.К., Новиков В.Н., Паршин П.П., Соколов А.П. // *Письма в ЖЭТФ.* 1989. Т.49. С.521.
15. Brodin A., Fontana A., Börjesson L., Carini G., Torell L.M. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. P.2067
16. Malinovsky V.K., Novirov V.N., Sokolov A.P. // *Phys. Lett. A.* 1987. V.123. P.19
17. Gurevich V.L., Parshin D.A., Pelous J., Schober H.R. // *Phys. Rev. B.* 1993. V.48. P.16318