

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
им. Б. И. Веркина**

На правах рукописи

КЛОЧКО Мария Сергеевна

УДК 534.1, 534.01, 539.21

**ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ КОЛЕБАНИЙ И УСЛОВИЯ СТОЙКОСТИ
ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ В ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ
КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ**

01.04.02 – теоретическая физика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Сыркин Евгений Соломонович
доктор физ.-мат. наук, профессор

Харьков – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И КРИСТАЛЛОВ С ПРИМЕСЬЮ (ОБЗОР).....	12
1.1. Поиск локализованных состояний методом якобиевых матриц.....	17
1.2. Расчет поверхностно-проектируемых спектральных плотностей.....	22
1.3. Вычисление характеристик поверхностных волн методом конечно-разностных уравнений.....	25
1.3.1. Непрерывный спектр.....	28
1.3.2. Дискретный спектр.....	29
Выводы.....	29
РАЗДЕЛ 2. ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННОЙ АТОМАРНОЙ ПРИМЕСИ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР.....	31
2.1. Низкочастотные особенности фононных спектров и низкотемпературная термодинамика кристаллов с примесью.....	31
2.1.1. Квазилокальные колебания, их формирование и эволюция с ростом концентрации примесных атомов.....	34
2.1.2. Взаимодействие акустических фононов с квазилокализованными колебаниями. Особенности ван Хова и бозонные пики.....	45
2.1.3. Проявление квазилокальных колебаний и бозонных пиков в поведении низкотемпературной теплоемкости.....	54

2.2. Низкотемпературные колебательные характеристики монокристалла InSe, интеркалированного никелем.....	58
2.2.1. Характеристики образца и результаты эксперимента.....	60
2.2.2. Теоретическая модель и расчет.....	66
Выводы.....	70
РАЗДЕЛ 3. УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ, ФОНОННЫЙ СПЕКТР И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КРИСТАЛЛОВ С ОЦК СТРУКТУРОЙ.....	73
3.1. Ван-дер-ваальсово взаимодействие в кристаллических телах.....	73
3.2. Объемно-центрированная кубическая решетка. Структура, матрицы силовых постоянных и упругие модули.....	76
3.3. Упругая устойчивость ОЦК структуры ван-дер-ваальсовых кристаллов.....	79
3.3.1. Потенциал Леннард-Джонса (6-12).....	80
3.3.2. Потенциал Азиза.....	82
3.3.3. Потенциалы типа L-J (6, m), обеспечивающие упругую устойчивость ОЦК кристаллической фазы.....	83
3.4. Динамика решетки ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов.....	85
3.4.1. Фононные плотности состояний и среднеквадратичные амплитуды атомных смещений.....	85
3.4.2. Низкотемпературная теплоемкость и температурная зависимость дебаевской температуры.....	89
Выводы.....	91
РАЗДЕЛ 4. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФУЛЛЕРИТА C ₆₀ , ДОПИРОВАННОГО КСЕНОНОМ.....	92
4.1. Сводка экспериментальных данных.....	92

4.2. Потенциал взаимодействия атома Хе в октаэдрической пустоте.....	93
4.3. Низкотемпературная теплоемкость системы C_{60} -Хе.....	99
4.4. Тепловое расширение системы C_{60} -Хе.....	100
Выводы.....	101
РАЗДЕЛ 5. ВЛИЯНИЕ ПРОТЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ.....	103
5.1. Плотности колебательных состояний в полубесконечных дискретных кристаллических решетках. Расщепление различных смещений при высокой симметрии задачи.....	103
5.1.1. Гранецентрированный кубический кристалл.....	103
5.1.2. Объемно-центрированный кубический кристалл.....	107
5.2. Чисто сдвиговые поверхностные волны с горизонтальной поляризацией.....	109
5.2.1. Простая кубическая решетка.....	109
5.2.1.1. Зоны объемных колебаний.....	109
5.2.1.2. Поверхностные волны.....	111
5.2.2. Гранецентрированная кубическая решетка.....	116
5.2.2.1. Зоны объемных колебаний.....	116
5.2.2.2. Поверхностные колебания.....	119
5.2.3. Адсорбированный поверхностный монослой.....	121
5.2.3.1. Простая кубическая решетка.....	121
5.2.3.2. Гранецентрированная кубическая решетка.....	124
Выводы.....	128
ВЫВОДЫ.....	131
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Изучение характеристик кристаллов, интеркалированных разнообразными примесями либо обладающих адсорбированными слоями, в настоящее время вызывают значительный интерес, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и технических приложений. Подобный интерес обусловлен рядом уникальных динамических, термодинамических и кинетических свойств таких материалов, благодаря которым такие структуры все шире используются в разнообразных областях физики твердого тела. Так, одним из новейших направлений инженерии является контролируемое создание наномасштабной архитектуры поверхности твердых тел для получения высокочувствительных гравиметрических сенсоров в составе устройств, основанных на поверхностных акустических волнах. Изучение характеристик особо чувствительных к свойствам поверхности чисто сдвиговых поверхностных волн с горизонтальной поляризацией в такой связи является чрезвычайно важным и актуальным.

Наличие дефектов в матрице кристалла, как известно, существенно изменяет его свойства. Интеркаляция слоистых полупроводников металлами, органическими веществами и др. открывает новые перспективы для создания широкого класса полупроводниковых структур с уникальными свойствами и возможностями. Одним из представителей сильно анизотропных слоистых полупроводников является InSe, обладающий свойством допирования примесных атомов в свою ван-дер-ваальсову щель. Экспериментальные и теоретические исследования такого соединения представляются чрезвычайно важными, в том числе ввиду наличия особенностей на температурной зависимости относительного изменения теплоемкости допированного никелем образца InSe, для которых ранее не приводилось теоретических исследований. Следовательно, возникает необходимость в проведении таких исследований и изучении низкочастотных особенностей фононных спектров реальных кристаллах и твердых растворов.

Отдельной интересной задачей является изучение интеркалированных структур на основе графита – в частности, кристалла фуллерита. Существует значительное количество экспериментальных исследований, посвященных данной проблеме, и наиболее необычные термодинамические эффекты были обнаружены в низкотемпературной области. В этой связи теоретический анализ термодинамических характеристик фуллерита, допированного различными соединениями, чрезвычайно актуален. Особый интерес представляет исследование низкотемпературных термодинамических характеристик фуллерита C_{60} , допированного тяжелым благородным газом ксеноном в октаэдрическую пустоту фуллерита ввиду наличия большого количества экспериментальных данных.

Помимо примеси внедрения, особое влияние на свойства кристалла оказывает наличие внешних воздействий, которые могут приводить к изменению фазового состояния вещества. Особое место среди подобных систем занимает гелий, который из-за высоких амплитуд нулевых колебаний не переходит в кристаллическое состояние вплоть до нулевой температуры без приложения давления. Гелий мы упоминаем в качестве примера системы, на P - T -диаграмме которого обнаружена такая необычная кристаллическая структура как объемно-центрированный кристалл с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между атомами. Поскольку известно, что ОЦК кристалл является стабильным при учете дальнего действия, в то время как при наличии слабых ван-дер-ваальсовых сил определяющим является взаимодействие между первыми соседями, исследование условий упругой устойчивости и колебательных характеристик подобного кристалла представляет интерес.

Таким образом, важность решения ряда задач в области теоретической физики конденсированного состояния, которые касаются изучения колебательных и термодинамических особенностей фазовых состояний в интеркалированных кристаллах кубической симметрии, определяет *актуальность* выбранной темы диссертационной работы как с позиций фундаментальной науки, так и практического материаловедения.

Связь работы с научными программами, планами, темами.
Диссертационная работа выполнена в Физико-техническом институте низких

температур им. Б.И. Веркина НАН Украины в рамках тематического плана ФТИНТ им. Б.И. Веркина НАНУ по ведомственным тематикам: «Теоретичні дослідження нелінійних та квантових явищ в наноструктурах і нових матеріалах» (номер государственной регистрации 0112U002642, срок выполнения 2012 – 2016 гг.), «Теоретичний опис рівноважних та транспортних властивостей гібридних наноструктур» (номер государственной регистрации 0110U006085, срок выполнения 2015 – 2019 гг.).

Цель и задачи исследования. *Цель* настоящей диссертационной работы состоит в определении особенностей локализации колебаний и установлении термодинамических характеристик фазовых состояний в кубических кристаллах, интеркалированных атомарными примесями и с адсорбированным на поверхности монослоем.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие *задачи*:

- проанализировать условия формирования и характеристики квазилокальных колебаний в кристалле селенида индия, интеркалированного разными концентрациями никеля. Теоретически объяснить экспериментальные результаты по низкотемпературной теплоемкости InSeNi_x ;
- вычислить энергетический спектр и термодинамические характеристики атома ксенона в октаэдрической пустоте фуллерита C_{60} ;
- вычислить характеристики чисто сдвиговых поверхностных волн с горизонтальной поляризацией в простой, гранецентрированной и объемно-центрированной кубической решетках: поверхностно-проектируемые спектральные плотности и характер убывания амплитуды поверхностной волны по мере удаления в глубь кристалла;
- изучить условия упругой устойчивости и динамики кристаллической решетки ОЦК с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между атомами.

Объектом исследования диссертационной работы является устойчивость фазовых состояний и низкотемпературная термодинамика колебательных процессов в кубических кристаллах с примесями.

Предметом исследования являются динамические и термодинамические характеристики кристаллов кубической симметрии, обусловленные как интеркаляцией атомарных примесей в матрицу кристалла, так и адсорбцией монослоя примесных атомов на его поверхность.

Методы исследования. Результаты диссертационной работы получены с использованием комплекса аналитических и численных методов теоретической физики конденсированного состояния, позволяющих исследовать фазовые состояния и динамику как идеальных кристаллов, так и систем с дефектами. Метод якобиевых матриц использован для поиска локализованных состояний использован. Модифицированный метод якобиевых матриц и метод конечно-разностных уравнений применен для описания характеристик поверхностных волн при наличии протяженного дефекта. Для вычисления энергетических и термодинамических характеристик фуллерита C_{60} , интеркалированного ксеноном, использованы стандартные методы теоретической физики.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые найден фононный вклад в теплоемкость кристалла селенида индия, интеркалированного никелем для широкого интервала его концентраций. Показано, наличие двух пиков на температурной зависимости теплоемкости обусловлено возбуждением квазилокальных колебаний.

2. Впервые показана общность природы особенностей ван Хова, фононных кроссоверов Иоффе–Регеля и бозонных пиков в неупорядоченных системах. Установлено, что такие механизмы в кристаллах обусловлены дополнительной дисперсией квазичастиц, возникающей вследствие рассеяния на длинноволновых акустических фононах.

3. Впервые определены условия упругой устойчивости решетки объемно-центрированного кубического кристалла с взаимодействием Ван-дер-Ваальса между атомами. Установлено, что в системе со стандартным

потенциалом Леннада-Джонса ОЦК-структура может существовать только как метастабильное состояние в узком интервале значений постоянной решетки. Показано, что упругая устойчивость кристалла может быть достигнута только в том случае, если степень при слагаемом, ответственным за отталкивание в потенциале Леннарда-Джонса, является на четыре порядка меньше.

4. Впервые аналитически вычислен вклад примесных атомов ксенона в низкотемпературную термодинамику фуллерита C_{60} , интеркалированного ксеноном. С использованием рассчитанной в рамках модели трехмерного гармонического осциллятора энергетического спектра ксенона, установлено, что его вклад в тепловое линейное расширение и теплоемкость чистого C_{60} в области низких температур существенен.

5. Впервые получены аналитические выражения для поверхностно-проектированных спектральных плотностей и определены параметры убывания амплитуды чисто-сдвиговых поверхностных волн с горизонтальной поляризацией в кристаллах кубической симметрии. Показано, что добавление адсорбированного монослоя в зависимости от массы его атомов может изменять характер убывания амплитуд поверхностных волн от монотонного до осцилляторного.

Практическое значение результатов диссертации. Результаты исследований, представленных в диссертационной работе, имеют фундаментальное значение, поскольку они углубляют знания о фоновых спектрах кристаллических структур, как идеальных, так и реальных кристаллов с разного рода дефектами. Найденные выражения для поверхностно-проектированных спектральных плотностей могут быть использованы для получения величин рассеяния Мандельштама-Бриллюэна электромагнитных волн на акустических колебаниях. Определено влияние дискретности решетки на локализацию колебаний и свойства фазовых состояний интеркалированных кубических кристаллов. С прикладной точки зрения, вычисленные в диссертации характеристики чисто сдвиговых поверхностных волн с горизонтальной поляризацией, такие, как законы дисперсии, глубины затухания амплитуд таких поверхностных волн, величины их отщепления от объемного спектра, могут

быть использованы для проведения гравиметрических измерений в химических сенсорах и биосенсорах. Расчеты, приведенные в диссертации, могут быть полезны для выяснения роли бозонного пика, поскольку на данный момент это явление еще не нашло полного обоснования. Показано, что интеркаляция тяжелой атомарной примеси в октаэдрическую пустоту фуллерита C_{60} существенным образом влияет на термодинамические свойства кристалла C_{60} -Xe; этот вывод может объяснить данные ряда экспериментальных исследований по измерению низкотемпературной термодинамики фуллерита, интеркалированного ксеноном.

Личный вклад соискателя. Во всех работах, выполненных в соавторстве и вошедших в диссертацию, автор принимала активное участие на всех этапах научного исследования, а именно: при постановке задач, при выполнении расчетов, при трактовке и обсуждении полученных результатов. Автором самостоятельно выполнены аналитические расчеты вклада примеси ксенона в низкотемпературные термодинамические характеристики фуллерита C_{60} , допированного ксеноном. Диссертант лично определила, что при описании ОЦК-кристалла с ван-дер-ваальсовым межатомным взаимодействием стандартным потенциалом Леннарда-Джонса такая структура является метастабильной в узком интервале значений постоянной решетки. Она самостоятельно вычислила фононный широкий диапазон концентраций никеля в теплоемкость кристалла $InSeNi_x$. Автором лично сделан расчет фононных плотностей состояний неупорядоченного твердого раствора в реалистичной модели кристаллической решетки с увеличением концентрации тяжелой изотопической примеси. Диссертант самостоятельно выполнила и опубликовала работу, в которой проведен расчет и анализ характеристик однокомпонентных однопарциальных поверхностных волн с горизонтальной поляризацией в кубических кристаллах при учете поверхностной дисторсии. Таким образом, личный вклад диссертанта является определяющим.

Апробация результатов диссертации. Материалы, содержащие основные результаты диссертации, доложены, в том числе, на следующих международных научных конференциях:

- II International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (Kharkiv, Ukraine, 6 – 10 June, 2011)
- 10-та Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 6 – 9 грудня, 2011);
- 3rd International Conference for Young Scientists “Low Temperatures Physics” (Kharkiv, Ukraine, 14 – 18 May, 2012);
- 9th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (Odessa, Ukraine, 2 – 8 September, 2012)
- 4th International Conference for Young Scientists “Low Temperatures Physics” (Kharkiv, Ukraine, 3 – 7 June, 2013);
- VI Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (Chernivtsi, Ukraine, 23 – 27 September 2013)
- V Young Scientists Conference «Problems of Theoretical Physics» (Kyiv, Ukraine, 24 – 27 December 2013)
- 5th International Conference for Young Scientists “Low Temperatures Physics” (Kharkiv, Ukraine, 2 – 6 June, 2014);
- 10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (Almaty, Kazakhstan, August, 31 – September, 7, 2014)
- VI Young Scientists Conference «Problems of Theoretical Physics» (Kyiv, Ukraine, 25 – 27 November 2014)
- 6th International Conference for Young Scientists “Low Temperatures Physics” (Kharkiv, Ukraine, 2 – 6 June, 2015);
- International School of Crystallography. 48th Course: Engineering Crystallography: from Molecule to Crystal to Functional Form (Erice, Italy, 5 – 14 June, 2015)

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 7 статтях в ведущих научних изданиях [1-7] и, в том числе, в 15 тезисах докладов конференцій [8-22].

РАЗДЕЛ 1

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И КРИСТАЛЛОВ С ПРИМЕСЬЮ (ОБЗОР)

В данном Разделе представлен обзор литературы по тематике диссертации, приведен краткий обзор методов вычисления, используемых в данной области исследований, и обсуждено место исследуемых в работе задач в общем круге вопросов динамики решетки кристаллических структур кубической симметрии.

Исследование самых разнообразных свойств твердого тела, обусловленных интеркаляцией в матрицу кристалла, а также адсорбцией на его поверхность различных частиц, имеет большое научное и прикладное значение. Представляется интересным изучить динамические и термодинамические характеристики твердых тел под воздействием.

Существует широкий класс кристаллических соединений, в которых ван-дер-ваальсовое взаимодействие является единственным, определяющим их структуру и физические свойства [23]. Это так называемые молекулярные кристаллы, которые также называют Ван-дер-Ваальсовыми или криокристаллами. Наиболее характерными представителями чисто ван-дер-ваальсовых кристаллов являются кристаллы отвердевших инертных газов. Особое место занимает гелий, который из-за высоких амплитуд нулевых колебаний при атмосферном давлении не переходит в кристаллическое состояние вплоть до нулевой температуры без внешнего воздействия (со свободной поверхностью) [24, 25]. Кристаллы Не имеют, при большинстве значений давления и температуры гексагональную плотно упакованную структуру с двумя атомами в элементарной ячейке, однако на P - T -диаграмме гелия [26] отчетливо виден узкий участок, соответствующий кристаллической фазе с объемно-центрированной кубической структурой (см. рис. 1.1).

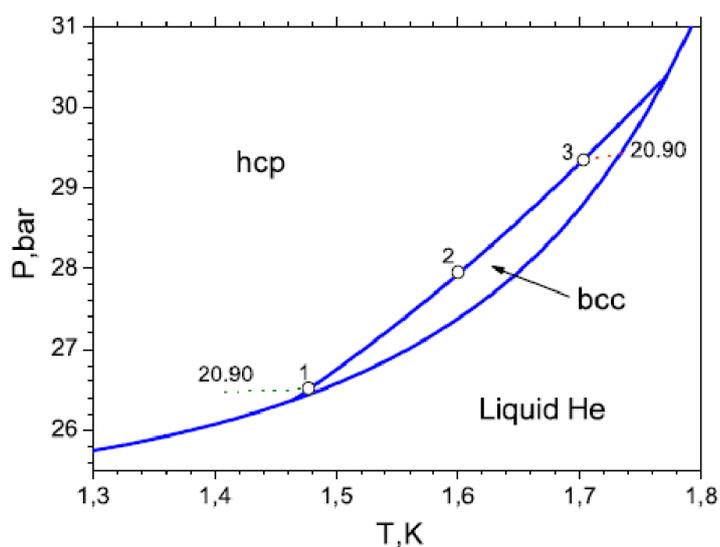


Рис. 1.1 $P - T$ -диаграмма гелия He^4 [26].

Представляется интересным и актуальным методами микроскопической динамики кристаллической решетки и теории упругости исследовать условия устойчивости, фоновые спектры и колебательные характеристики ОЦК кристаллов с изотропным Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием между атомами.

Кроме влияния внешнего давления на кристаллическую структуру, хорошо известно, что большое количество различных дефектов, содержащихся в реальных кристаллах, существенно влияют на самые разнообразные характеристики твердого тела.

В последние годы существенно возрос интерес к изучению графита и структур на его основе: фуллерит, графен, биграфен и т.д. [27 – 31]. В работе [32] показано, что ниже 3,4 К коэффициент температурного расширения компактного образца фуллерита C_{60} отрицателен; при интеркаляции фуллерита химически нейтральными допантами (атомами благородных газов, азотом, метаном, кислородом) проявлялось несколько отличное, но схожее поведение зависимости $\alpha(T)$. В некоторых случаях, в частности, если допант был простой молекулой, на температурной зависимости теплового расширения наблюдался максимум [33]. Этот феномен объяснялся различными способами: выдвигалось предположение о связи пика на $\alpha(T)$ с переходами между туннельными

вращениями; другое объяснение основывалось на наличии полиаморфных переходов между различными состояниями ориентационных стекол. Однако существует ряд свидетельств, позволяющий объяснить вышеупомянутое anomальное поведения $\alpha(T)$ наличием примеси в пустотах C_{60} . Так, в случае молекулярной примеси этот эффект легко объясним в рамках подхода Девоншира [34]. В случае же атомарной примеси благородных газов в ряде экспериментальных работ [35] наблюдался аналогичный пик на $\alpha(T)$. Представляется интересным выяснить механизм его появления.

Другое вещество на базе углерода, графит, является классическим примером сильно анизотропного кристалла, характеризующиеся слабым межслоевым ван-дер-ваальсовским и сильным ковалентным взаимодействием внутри слоя. Такие кристаллы обладают целым рядом любопытных свойств.

Современные возможности получения сильно анизотропных кристаллов с контролируемыми свойствами (в частности, анизотропией межатомного взаимодействия) открывают новые возможности практического использования таких веществ [36, 37]. Так, квазидвумерная структура слоистых кристаллов приводит к резкой анизотропии спектров различных возбуждений (фононных, магنونных, электронных и т.д.) системы, что существенным образом сказывается на ее динамических, термодинамических и кинетических характеристиках. Интеркаляция слоистых полупроводников, в настоящее время представляющих огромный интерес для создания N-барьерных структур [38], позволяет создать широкий класс новых соединений с уникальными свойствами и возможностями. В частности, соединение индий-селен принадлежит к группе сильно анизотропных слоистых полупроводников ввиду сильных внутрислоевых ковалентных и слабых межслоевых ван-дер-ваальсовых связей. Наряду с другими слоистыми соединениями, индий-селен обладает свойством допирования примесных атомов другого рода в свою ван-дер-ваальсову щель. Экспериментальные и теоретические исследования такого соединения чрезвычайно актуальны, в том числе ввиду обнаружения в системе $InSeNi_x$ anomального поведения на температурной зависимости относительного

изменения теплоемкости для различных концентраций никеля (который, как будет показано ниже, мы интерпретируем как бозонный пик).

Аномальное превышение фонной плотности состояний в низкочастотной области над дебаевской плотностью состояний, получил в литературе название бозонного пика [39 – 43]. Известно, что внедрение в кристалл дефектов может существенно обогащать низкочастотную область фонного спектра и приводить не только к количественным, но и к качественным изменениям в поведении низкотемпературных колебательных характеристик. Наиболее хорошо изученной низкочастотной особенностью фонного спектра кристалла, содержащего точечный дефект, являются квазилокальные колебания — острые резонансные низкочастотные пики на фонной плотности состояний, предсказанные теоретически [44] и обнаруженные экспериментально [45]. Однако последовательный анализ на микроскопическом уровне их условий образования и характеристик, особенно при конечных концентрациях примеси, а также трансформация квазилокальных колебаний при возрастании концентрации примесных атомов пока изучен недостаточно. Именно такой анализ позволяет выяснить природу бозонного пика и с единой точки зрения описать все низкочастотные особенности фонных спектров реальных кристаллов и твердых растворов.

Наряду с эффектом наличия точечных и линейных дефектов в кристаллическом твердом теле на динамику решетки, интересным также представляется изучение дефектов, сосредоточенных в тонком слое кристалла (плоских дефектов), в частности, поверхности, ограничивающей любой реальный кристалл. Актуальным является как рассмотрение свободной поверхности, так и состоящей из другого рода, чем рассматриваемый кристалл, атомов/молекул.

Современное направление в инженерии позволяет контролируемо построить атомную (наномасштабную) архитектуру поверхности твердых тел [46]. Созданные таким образом поверхности акустических сенсоров можно сделать высокочувствительными к массам частиц, адсорбируемым из газа, пара

или жидкой фазы [47]. В частности, приборы, основанные на поверхностных акустических волнах широко используются для высокоточных гравиметрических измерений в химических сенсорах и биосенсорах [47, 48]. В этой связи, теоретический анализ и моделирование динамики распространения акустических волн в адсорбированном монослое поверхности осциллирующего кристалла являются важной задачей. В частности, изучение характеристик особо чувствительных к свойствам поверхности чисто сдвиговых поверхностных волн с горизонтальной поляризацией (SH-волн) представляют отдельный интерес. Такие волны, в отличие от хорошо известных волн Рэлея, являются однокомпонентными, что упрощает их анализ.

Таким образом, интерес к проблемам динамики кристаллической решетки объясняется значительным повышением точности эксперимента при изучении макроскопических свойств кристаллов. Более того, были усовершенствованы и развиты другие эффективные методы изучения твердых тел (рассеяние медленных нейтронов, дифракция рентгеновских лучей и др.) Объяснение накопленных экспериментальных данных требует их теоретической интерпретации, в частности, доведения теоретических результатов до численных значений.

Был разработан ряд теоретических методов динамики кристаллической решетки.

Метод В.И. Пересады (метод якобиевых матриц), предложенный в [51], обладает общностью, позволяющей использовать его как в теории идеальной решетки, так и в теории кристаллической решетки с дефектами. В основе метода лежит теорема, согласно которой изучение любой системы (даже при отсутствии трансляционной инвариантности во всех трех направлениях), совершающей малые колебания, может быть сведено к рассмотрению совокупности якобиевых матриц, которые содержат в себе полную информацию обо всех свойствах системы, определяемых ее колебаниями. Это относится как к макроскопическим характеристикам кристалла, так и к величинам, связанным с колебаниями.

При исследовании локализованных вблизи плоского дефекта колебаний состояний весьма эффективным является метод поверхностно-проектируемых спектральных плотностей – некая модификация метода якобиевых матриц. Различие между ними заключается в том, что в качестве порождающего вектора выбирается не отдельный атом или группа атомов, а весь бесконечный (дефектный) слой, и таким образом учитывается трансляционная инвариантность. Использование указанной модификации позволяет, в частности, найти в аналитическом виде законы дисперсии локализованных у поверхности колебаний.

Для нахождения поверхностных состояний также используется метод конечно-разностных уравнений: в этом методе математически задача сводится к алгебраическим уравнениям и не требует интегрирования по непрерывному спектру. Как правило, такая процедура оказывается намного проще вычислений с помощью функций Грина и позволяет довести до конца (аналитически или численно) рассмотрение широкого круга конкретных задач. Отметим, что последние два метода дополняют друг друга, поскольку при помощи метода Пересады-Сыркина представляется возможным расчет термодинамических характеристик системы, при помощи метода конечно-разностных уравнений – описание характера затухания поверхностной волны в глубь кристалла.

Ниже приведем краткое описание каждого из методов. В последующих Разделах мы будем использовать их при решении конкретных задач.

1.1. Поиск локализованных состояний методом якобиевых матриц

Настоящий метод применим к решению задач, обусловленных гармоническими колебаниями кристаллической решетки. Поиск таких состояния по разложению на плоские волны достаточно громоздок. Получение же якобиевых матриц сравнительно невысокого ранга, как подчеркивал И. В. Пересада, для поиска локальных состояний представляется более удобным. Метод якобиевых матриц основан на отличной от разложения по

плоским волнам классификации колебаний кристаллической решетки; данная классификация пригодна для описания как идеальных кристаллов, так и разупорядоченных систем. В данном подразделе мы излагаем метод якобиевых матриц в соответствии с работами [52] и [53].

Запишем уравнение гармонических колебаний кристаллической решетки в операторной форме:

$$(\hat{L} - \omega^2 \hat{I})\vec{\psi} = 0, \quad (1.1)$$

где ω — частота собственных колебаний; \hat{I} — единичный оператор, а оператор

$$\hat{L} = \hat{L}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \frac{\hat{\Phi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\sqrt{m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}')}}$$

описывает гармонические колебания кристалла, $\hat{\Phi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — матрица силовых постоянных, соответствующая взаимодействию атомов с радиус-векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' , а $m(\mathbf{r})$ и $m(\mathbf{r}')$ — массы этих атомов). Оператор \hat{L} действует в $3N$ -мерном ($N \rightarrow \infty$ — число атомов в кристалле) пространстве атомных смещений H , векторы которого $\vec{\psi}$ здесь обозначены стрелочкой над символом (в отличие от обычных трехмерных векторов, которые, как обычно, обозначены полужирным шрифтом).

Выбрав в пространстве H некоторый вектор $\vec{h}_0 \in H$, соответствующий какому-либо смещению некоторого атома или группы атомов (так называемый порождающий вектор), можно построить последовательность $\vec{h}_0, \hat{L}\vec{h}_0, \hat{L}^2\vec{h}_0, \hat{L}^3\vec{h}_0, \dots$ (ниже обозначаемая как $\{\hat{L}^n \vec{h}_0\}_{n=0}^{\infty}$), где $\hat{L}^2 \equiv \hat{L}\hat{L}$, $\hat{L}^3 \equiv \hat{L}\hat{L}\hat{L}, \dots$. Линейная оболочка, натянутая на векторы этой последовательности, образует некоторое подпространство $H^{(i)} \subset H$, инвариантное относительно оператора \hat{L} циклическое подпространство. В базисе $\{\vec{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$, получаемом ортонормализацией последовательности $\{\hat{L}^n \vec{h}_0\}_{n=0}^{\infty}$, оператор $\hat{L}^{(i)}$, индуцированный оператором \hat{L} в подпространстве $H^{(i)}$, имеет невырожденный спектр и представляется в базисе $\{\vec{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$ как трехдиагональная

(якобиева) матрица:

$$L_{mn}^{(i)} = a_n^{(i)} \delta_{mn} + b_n^{(i)} (\delta_{m,n+1} + \delta_{m+1,n}).$$

В том же базисе матричные элементы гриновского оператора $\hat{G}(\omega^2) = (\omega^2 \hat{I} - \hat{L})^{-1}$ имеют вид

$$G_{mn}^{(i)}(\omega^2) = -P_m^{(i)}(\omega^2) Q_n^{(i)}(\omega^2) + P_m^{(i)}(\omega^2) P_n^{(i)}(\omega^2) G^{(i)}(\omega^2). \quad (1.2)$$

В (2) функция

$$G^{(i)}(\omega^2) \equiv G_{00}^{(i)}(\omega^2) = (\vec{h}_0^{(i)}, G^{(i)}(\omega^2) \vec{h}_0^{(i)})$$

— локальная функция Грина, соответствующая определенному порождающим вектором $\vec{h}_0^{(i)}$ смещению одного или нескольких атомов, $P_m(x)$ — полиномы, определяемые рекуррентным соотношением:

$$b_m P_{m+1}(x) = (x - a_m) P_m(x) - b_{m-1} P_{m-1}(x) \quad (1.3)$$

при начальных условиях: $P_{-1}(x) \equiv 0$; $P_0(x) \equiv 1$, а полиномы $Q_m(x)$ определяются таким же рекуррентным соотношением, но при начальных условиях $Q_0(x) \equiv 0$; $Q_1(x) \equiv b_0^{-1}$. С точностью до нормировочного множителя $\prod_{i=0}^{n-1} b_i^{-1}$ полином $P_m(\omega^2)$ совпадает с определителем матрицы $|\omega^2 \delta_{ik} - L_{ik}|_{i,k=0}^m$, а полиномы $Q_m(\omega^2)$ — с минором первого диагонального элемента этого определителя. Из построения базиса $\{\vec{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$ и рекуррентного соотношения (3) вытекает:

$$\vec{h}_n = P_n(\hat{L}) \vec{h}_0 \quad (1.4)$$

Собственная функция $\vec{\psi}(\omega^2)$, соответствующая собственному значению $\lambda \equiv \omega^2$, представляется в виде

$$\vec{\psi}(\omega^2) = \sum_n P_n(\omega^2) \vec{h}_n. \quad (1.5)$$

Многочлены $P_m(\omega^2)$ (как и $Q_m(\omega^2)$), порождаемые якобиевой матрицей, обладают следующими свойствами [56 – 58]:

1. все корни многочленов $P_m(\omega^2)$ простые и вещественные;

2. все корни многочленов $P_m(\omega^2)$ расположены между наименьшим и наибольшим собственными значениями порождающей их матриц;
3. корни двух соседних многочленов $P_m(\omega^2)$ и $P_n(\omega^2)$ перемежаются;
4. многочлены $P_n(\omega^2)$ удовлетворяют следующему условию ортогональности:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_n(\omega^2) P_l(\omega^2) \rho(\omega^2) d\omega^2 = \delta_{nl}$$

где $\rho(\omega^2)$ – спектральная плотность якобиевой матрицы (см. выражение (1.10)).

Если полоса сплошного спектра односвязна $\omega \in [0, \omega_m]$, то матричные элементы якобиевой матрицы с ростом ее ранга стремятся к предельным значениям

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 2 \lim_{n \rightarrow \infty} b_n = \frac{\omega_m^2}{2}. \quad (1.6)$$

Здесь a_n – n -е элементы якобиевой матрицы, лежащие на главной диагонали, а b_n – n -е элементы якобиевой матрицы в диагоналях, расположенных сразу под и над главной. Их асимптотические значения обозначим $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n \equiv a$; $\lim_{n \rightarrow \infty} b_n \equiv b$.

На практике, как правило, удастся вычислить лишь конечное число элементов якобиевой матрицы оператора \hat{L} (например, до a_n и b_{n-1} включительно), и, положив остальные матричные элементы равными их предельным значениям (1.6), можно записать локальную функцию Грина $G(\omega^2)$ в виде цепной дроби, которая сворачивается к следующему выражению:

$$G(\omega^2) \equiv G_{00}(\omega^2) = \frac{Q_n(\omega^2) - b_{n-1} Q_{n-1}(\omega^2) K_{\infty}(\omega^2)}{P_n(\omega^2) - b_{n-1} P_{n-1}(\omega^2) K_{\infty}(\omega^2)}, \quad (1.7)$$

где $K_{\infty}(\omega^2)$ — цепная дробь, соответствующая якобиевой матрице, все элементы которой равны предельным значениям (1.6):

$$K_{\infty}(\omega^2) = \frac{1}{\omega^2 - a_0 - \frac{b_0^2}{\omega^2 - a_1 - \frac{b_1^2}{\omega^2 - a_2 - \frac{b_2^2}{\omega^2 - a_3 - \dots}}}}$$

Эту непрерывную цепную дробь удобно символически представить в виде следующего выражения $K_{\infty}(\omega^2) = \frac{1}{a - b^2 K_{\infty}(\omega^2)}$, или:

$$K_{\infty}(\omega^2) = \frac{4}{\omega_m^4} \left\{ 2\omega^2 - \omega_m^2 + 2Z(\omega) \sqrt{\left| \omega^2 (\omega^2 - \omega_m^2) \right|} \right\}, \quad (1.8)$$

где

$$Z(\omega) = i\Theta(\omega)\Theta(\omega_m - \omega) - \Theta(\omega - \omega_m). \quad (1.9).$$

Здесь $\Theta(x)$ – функция Хевисайда:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases}$$

Для объяснения колебательных термодинамических характеристик и многих других свойств кристаллов, обусловленных колебаниями решетки, не требуется столь полная информация, которая содержится в законе дисперсии и векторах поляризации. Достаточно знать спектральные плотности (1.10) или плотность распределения колебаний по частотам (1.11). Именно эти величины мы используем для анализа динамических характеристик идеальных кристаллов и кристаллов с примесью, а также для вычисления термодинамики соответствующих систем, в Разделах 2 и 3.

Величина

$$\rho^{(\vec{h}_0)}(\omega) \equiv 2\omega \rho^{(\vec{h}_0)}(\omega^2) = \frac{2\omega}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow +0} \text{Im } G^{(\vec{h}_0)}(\omega^2 + i\gamma) \quad (1.10)$$

называется спектральной плотностью, порожденной вектором \vec{h}_0 , а фононная плотность состояний в порожденном вектором \vec{h}_0 циклическом подпространстве, т.е. величина

$$\nu_i(\omega) \equiv 2\omega g_i(\lambda) = \frac{2\omega}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow +0} \text{Im Sp } \hat{G}^i(\omega^2 + i\gamma) \quad (1.11)$$

согласно (1.2), может быть записана как

$$\nu_i(\omega) \equiv 2\omega g_i(\lambda) = \rho_i(\omega) \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^{3N} (P_n^{(i)}(\lambda))^2 = 2\omega \rho_i(\lambda) \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^{3N} (P_n^{(i)}(\lambda))^2 \quad (1.12)$$

(все фононные плотности состояний и спектральные плотности считаем нормированными на единицу). Как следует из (7) – (9), в выражении (10) можно непосредственно перейти к пределу при $\gamma \rightarrow 0$ и, введя функцию Грина $G(\omega) = 2\omega G(\lambda)$, для спектральных плотностей (10) и плотностей состояний (11) записать

$$\rho_i(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \hat{G}^i(\omega); \quad (1.13)$$

$$\nu_i(\omega) = \rho_i(\omega) \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N (P_n^{(i)}(\lambda))^2.$$

Из процедуры построения циклических подпространств следует, что полная фононная плотность состояний кристалла равна среднему арифметическому спектральных плотностей, порожденных всеми линейно независимыми смещениями.

Метод якобиевых матриц не использует в явном виде трансляционную симметрию решетки, но для идеального кристалла, элементарная ячейка которого содержит q атомов удобно записать

$$\nu(\omega) = \frac{1}{3q} \sum_{s=1}^q \sum_{i=1}^3 \rho_i^{(s)}(\omega) \quad (1.14)$$

где $\rho_i^{(s)}(\omega)$ – спектральная плотность, порожденная смещением атома подрешетки s вдоль кристаллографического направления i .

1.2. Расчет поверхностно-проектируемых спектральных плотностей

В настоящей главе излагается метод поверхностно-проектируемых спектральных плотностей (метод Пересады-Сыркина, как он был назван в [61]), который позволяет рассматривать локализованные у плоского дефекта кристалла колебательные состояния при учете трансляционной инвариантности в плоскости кристалла. Основные формулы в настоящем подразделе приведены

из работы [60]. Изложенный метод используем при расчетах, о которых будет идти речь в Разделе 5.

Уравнения движения атомов, образующих кристаллическую решетку, в гармоническом приближении имеют вид [62, 63]

$$\frac{\partial^2 \chi_i(\mathbf{n}, t)}{\partial t^2} = - \sum_{\mathbf{n}'} \Phi_{ik}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \chi_k(\mathbf{n}', t) \quad (1.15)$$

где $\chi_i(\mathbf{n}, t)m^{1/2}(\mathbf{n})$ – i -я компонента смещения атома из положения равновесия; $m(\mathbf{n})$ – масса атома в узле $\mathbf{n} = n(n_1, n_2, n_3)$, $n(n_1, n_2, n_3) = n_i a_i$;

$$\Phi_{ik}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = m^{1/2}(\mathbf{n})m^{1/2}(\mathbf{n}')A_{ik}(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$$

где $A_{ik}(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$ – коэффициенты взаимодействия атомов системы. Будем также считать, что величины атомных массы во всех узлах равны $m(\mathbf{n}) = m$.

Рассмотрим такой дефект в кристалле, который сохраняет его периодичность в плоскости (для определенности, выберем плоскость (001)), т.е. будем считать

$$\Phi_{ik}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \Phi_{ik}(n_1 - n_1', n_2 - n_2', n_3 n_3')$$

Решение уравнения (1.15) будем искать в виде

$$\chi_i(\mathbf{n}, t) = \chi_i(n_3) e^{i(k_\alpha n_\alpha - \omega t)} \quad (1.15a)$$

и, для удобства обозначив $n_3 \equiv n$, получаем следующее выражение:

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{n}'} (\lambda \delta_{ik} \delta_{nn'} - C_{ik}(\mathbf{k}, nn')) \chi_i(n) = 0. \quad (1.16)$$

Здесь \mathbf{k} – двумерный волновой вектор с компонентами k_1, k_2 , направленными вдоль векторов элементарных трансляций \mathbf{a}_α в плоскости поверхности ($\alpha = 1, 2$); $\lambda = \omega^2$ – квадрат частоты, а

$$L_{ik}(\mathbf{k}, nn') = \sum_{n_1, n_2} \Phi_{ik}(nn'; n_1, n_2) e^{-ik_\alpha n_\alpha}$$

– «приведенная» динамическая матрица, зависящая от двумерного волнового вектора \mathbf{k} .

Если плоский дефект затрагивает конечное число слоев, то оператор $\hat{L}(\mathbf{k})$ можно представить в виде

$$\hat{L}(\mathbf{k}) = \hat{L}^{(0)}(\mathbf{k}) + \hat{\Lambda}(\mathbf{k}) \quad (1.17)$$

Линейный оператор $\hat{\Lambda}(\mathbf{k})$ описывает наличие плоского дефекта и имеет в

координатном представлении конечное число отличных от нуля матричных элементов. В случае идеального кристалла выполняется $\hat{L}_{ik}(\mathbf{k}; nn') = \hat{L}_{ik}^{(0)}(\mathbf{k}; n - n')$.

Теперь, согласно описанной в подразделе 1 настоящего Раздела схеме, выбираем произвольный, но нормированный на единицу порождающий вектор \mathbf{h} и переходим от оператора $\hat{L}(\mathbf{k})$ в пространстве H к оператору $\hat{L}_i(\mathbf{k})$ в циклическом подпространстве H_i .

Частотные распределения колебаний атомов системы обычно выражаются через матричные элементы гриновского оператора $\mathbf{G} = (\lambda \mathbf{I} - \mathbf{L})^{-1}$ (λ – квадрат частоты – собственное значение оператора \mathbf{L}) [64]. Если в качестве порождающего вектора выбрать $\mathbf{h}_0 = |r|u\rangle \in H$ – смещение \mathbf{u} атома с радиус-вектором \mathbf{r} , то матричный элемент $G_{00}(\lambda) \equiv (\mathbf{h}_0, \mathbf{G}\mathbf{h}_0)$ будет содержать полную информацию о частотных характеристиках колебаний системы, в которых данный атом перемещается вдоль \mathbf{u} . Условия наличия у $G_{00}(\lambda)$ мнимой части определяет границы полос сплошного спектра колебаний, а сама мнимая часть будет характеризовать частотное распределение данного атома внутри этих полос.

Функция $G_{00}(\lambda)$ может иметь полюсы только вне сплошного спектра, т.е. той области, где она является чисто вещественной функцией. Эти полюсы λ_d определяют квадраты дискретных частот колебаний (локальных или щелевых). Вычеты в данных полюсах

$$\mu_{d,0} = \text{Res}_{\lambda=\lambda_d} G_{00}(\lambda) \quad (1.18)$$

будут равны интенсивностям (или весам) данных колебаний, а $G_{00}(\lambda)$ в общем виде равна

$$G_{00}(\lambda) = \frac{1}{\lambda - \frac{a+\Lambda}{1+U} - \frac{b^2}{1+U} - K(\lambda, \mathbf{k})},$$

где Λ – оператор возмущения, обусловленный наличием поверхности; $U = \frac{m'-m}{m}$ – дефект масс в случае адсорбированного на поверхности кристалла монослоя (m' – масса адсорбированного атома, m – масса атома подложки).

Для номера n , начиная с которого элементы якобиевой матрицы становятся равными своим предельным значениям, верно:

$$\mu_{d,n} = \text{Res}_{\lambda=\lambda_d} G_{nn}(\lambda) = P_n^2(\lambda_d, \mathbf{\kappa}) \mu_{d,0}. \quad (1.19)$$

Формула позволяет найти степень локализации и характер затухания дискретных локальных колебаний.

Спектральная плотность, соответствующая якобиевой матрице, может быть записана следующим образом [65]:

$$\rho(\lambda, \mathbf{\kappa}) \equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00}(\lambda, \mathbf{\kappa}) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} K(\lambda, \mathbf{\kappa})}{|P_{n+1}(\lambda, \mathbf{\kappa}) - b_n P_n(\lambda, \mathbf{\kappa}) K(\lambda, \mathbf{\kappa})|^2}. \quad (1.20)$$

Функция $K(\lambda, \mathbf{\kappa})$ в выражении (1.20) представляет собой цепную дробь, соответствующую якобиевой матрице, элементы которой соответствуют своим предельным значениям, которая имеет следующий вид:

$$K(\lambda, \mathbf{\kappa}) = \frac{8}{(\lambda_2(\mathbf{\kappa}) - \lambda_1(\mathbf{\kappa}))^2} \left\{ \lambda - \frac{1}{2}(\lambda_1(\mathbf{\kappa}) + \lambda_2(\mathbf{\kappa})) \pm i \sqrt{(\lambda - \lambda_1(\mathbf{\kappa}))(\lambda_2(\mathbf{\kappa}) - \lambda)} \right\}. \quad (1.21)$$

Корни (полюсы) $\rho(\lambda, \mathbf{\kappa})$ определяют частоты локализованных колебаний (в рассматриваемом случае, они соответствуют поверхностным волнам, отщепившимся от объемного спектра).

1.3. Вычисление характеристик поверхностных волн методом конечно-разностных уравнений

Метод конечно-разностных уравнений позволяет на микроскопическом уровне изучить зоны объемных колебаний и свойства однокомпонентных поверхностных волн, отщепляющихся от непрерывного спектра, в зависимости от ориентации поверхности, направления двумерного волнового вектора и его значений в двумерной зоне Бриллюэна, а также в зависимости от наличия или отсутствия примесного адсорбированного монослоя. Данный метод обладает достаточно широкой общностью и может быть использован в моделях, близких к реальным системам, для изучения как непрерывных, так и дискретных спектров колебаний кристалла [67, 68]. Изложение метода конечно-разностных уравнений приводим в соответствии с работой [66]. При помощи изложенного метода были посчитаны характеристики поверхностных волн, изложенные в Разделе 5.

Будем рассматривать полубесконечный кристалл с одноатомной элементарной ячейкой и выберем два элементарных вектора трансляции \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 в плоскости поверхности. Согласно [69] уравнение движения атомов идеального (бездефектного) кристалла в скалярной модели в гармоническом приближении имеют вид (1.15). Решение такого уравнения будем искать в виде (1.15a); с учетом этого выражение (1.15) принимает вид

$$m(n_3)\omega^2 = \sum_{n_3'} \Phi_{ik}(n_3, n_3'; \mathbf{k}) u_k(n_3) \quad (1.22)$$

где $\Phi_{ik}(n_3, n_3'; \mathbf{k}) = \sum_{n_{1,2}} \Phi_{ik}(n_3, n_3'; n_1, n_2) e^{-ik_\alpha n_\alpha}$ – «приведенная» динамическая матрица.

Далее, для удобства переобозначим: $n_3 \equiv n$. Будем считать, что в случае заполненных слоев верно $n \geq 0$; тогда $\hat{\Phi}(n, n') = 0$, если хотя бы один из аргументов отрицателен.

Положим радиус межатомного взаимодействия конечным. Отсюда $\hat{\Phi}(n, n') = 0$ при $|n - n'| > s$ (s – число ближайших взаимодействующих слоев атомов). В идеальном ограниченном кристалле имеем $\hat{\Phi}(n, n') = \hat{\Phi}_0(n - n')$. При наличии поверхности динамическая матрица искажается; будем называть n слой дефектным, если хотя бы для одного слоя n' выполняется $\hat{\Phi}(n, n') \neq \hat{\Phi}_0(n - n')$. Будем считать число дефектных слоев конечным и равным N ($N \geq s$). Вне дефектной области считаем $m(n) \equiv m$, т.е. эта область включает и все массовые дефекты.

Выделим s промежуточных слоев, непосредственно следующих за дефектными и связанных с ними прямым взаимодействием; за ними следуют внутренние слои кристалла.

Величины $u_i(n)$ при фиксированном n можно рассматривать как компоненты $3l$ -мерного вектора $\mathbf{u}(n)$. Тогда уравнения (1.22) являются линейными уравнениями в конечных разностях порядка $2s$, задающими векторную последовательность $\{\mathbf{u}(n)\}$, ($n = 0, 1, 2, \dots$). Начиная с уравнения движения слоя N эти уравнения имеют постоянные матричные коэффициенты.

Элементарное обобщение на случай векторных последовательностей результатов теории уравнений в конечных разностях [70] приводит к следующим выводам: последовательность $\{\mathbf{u}(n)\}$, начиная с $n = N$, представляется суммой геометрических прогрессий

$$\mathbf{u}(n) = \sum_{j=1}^{6ls} \mathbf{V}_j q_j^n, \quad (1.23)$$

где q_j (параметры, определяющие степень затухания данной парциальной волны по мере удаления в глубь кристалла) и \mathbf{V}_j (амплитуды $6ls$ (в случае векторной модели) или $2ls$ (в случае скалярной модели; l – количество атомов в элементарной ячейке) волн, характеризуемых параметрами q_j , определяются из уравнений

$$m_p \omega^2 u_i = \sum_{n=-s}^s \Phi_{(0)ik}(n, \mathbf{k}) q^n u_k^{p'}. \quad (1.24)$$

Таким образом, q_j являются решениями уравнения

$$\left| m_p \omega^2 \delta_{ik} \delta_{pp'} - \sum_{n=-s}^s \Phi_{(0)ik}^{pp'}(n, \mathbf{k}) q^n \right| = 0, \quad (1.25)$$

которое сводится к алгебраическому уравнению степени $6ls$ (в случае скалярной модели – степени $2ls$).

Следовательно, в общем рассматриваемом случае колебания кристалла вне дефектной области $0 \leq n < N$ содержит не более $6ls$ ($2ls$ в случае скалярной модели) экспоненциально изменяющихся слагаемых (парциальных волн). Внутри дефектной области значения $\mathbf{u}(n)$ могут существенно отличаться от величин, заданных формулами (1.25).

Проведенное выше рассмотрение включает в себя колебания как дискретного, так и непрерывного спектров. Уравнения движения атомов дефектной и промежуточных областей (т.е., уравнения (1.48) при $0 \leq n \leq N + s - 1$) играют роль граничных условия и служат для определения соотношений между величинами \mathbf{V}_j и амплитудами колебаний атомов

дефектных слоев. При рассмотрении поверхностных волн, граничные условия также служат для определения их закона дисперсии.

Пользуясь общими свойствами силовой матрицы [69], можно показать: наряду с любым решением q_j уравнения (1.25) решением будет также величина $(\bar{q}_j)^{-1}$; если же поверхность параллельна плоскости симметрии кристалла, то решением является и обратная величина q_j^{-1} .

Рассмотрим несколько подробнее отдельно колебания, принадлежащие непрерывному и дискретному спектрам.

1.3.1. Непрерывный спектр

В этом случае, по крайней мере, часть значений q_j лежит на единичной окружности в комплексной плоскости, т.е. $q_j = \exp(i\Psi_j)$. Для этих значений $(\bar{q}_j)^{-1} = q_j$. Будем для простоты считать, что поверхность параллельна плоскости симметрии кристалла. Тогда все корни уравнения (1.25) можно разбить на **3ls** пар взаимно обратных корней. При $|q_j|=1$ соответствующие слагаемые в (1.46) представляют собой падающую на поверхность и зеркально отраженную волны (для падающей волны $\psi_j < 0$).

Если рассматривать задачу о падении на поверхность объемной волны, для которой $u(n) \sim \exp(-i\Psi_j)$, то следует отобрать из всех корней q_j , соответствующих данной частоте, следующие:

- корни, удовлетворяющие условию $|q_j| \leq 1$ (обратные им корни должны быть отброшены, т.к. приводят к неограниченно нарастающим на бесконечности решениям). Эти корни описывают возбуждение поверхностных волн (совершенно аналогично возбуждению неоднородных волн при отражении от поверхности в теории упругости [71]):

- корни вида $\exp(-i\Psi_j)$, для которых $\psi_j > 0$. Последнее условие

означает отбор отраженных от поверхности волн, а не падающих. При $\psi_j = \Psi$ получаем зеркально отраженную волну: остальные корни этого вида описывают трансформированные отраженные волны.

Таким образом, общее число образовавшихся при отражении объемных и поверхностных волн может составлять максимально $3sl$. Для простых кристаллов с близкодействием ($l = s = 1$) это число равно 3, что соответствует результату теории упругости для анизотропной среды при падении акустической волны на поверхность под произвольным углом. В общем случае ($l, s > 1$) остальные отраженные волны могут быстро убывать при удалении от поверхности. Отметим, что граничных условий как раз достаточно для определения амплитуд всех отраженных волн, если известна амплитуда падающей волны. На линиях симметрии двумерной зоны Бриллюэна число возникающих при отражении волн, естественно, уменьшается.

1.3.2. Дискретный спектр

Очевидно, для ПВ $|q_j| \neq 1$. В сумме (1.23) остается $3sl$ слагаемых, соответствующих $|q_j| < 1$. Граничные условия (уравнения движения дефектных и промежуточных слоев) представляют собой систему $3l(N + s)$ линейных однородных уравнений относительно амплитуд V_j и смещений $u_i^P(n)$, ($n = 0, 1, \dots, N - 1$). Число неизвестных равно числу уравнений, и, приравняв нулю определитель этой системы, получаем уравнение, определяющее закон дисперсии ПВ. Математически задача сводится к алгебраическим уравнениям и не требует интегрирования по непрерывному спектру.

Выводы

Таким образом, круг нерешенных задач, связанных с влиянием дефектов и внешних воздействий на динамические характеристики кристаллических тел весьма широк. Разнообразие существующих вычислительных методов позволяет не только с высокой точностью и эффективностью применять их для

решения интересующих нас нерешенных ранее проблем, но и, когда возможно, сравнивать результаты вычислений. Описанные методы подходят для описания широкого спектра проблем: как динамики решетки объемного кристалла, так и поверхностных состояний с учетом трансляционной инвариантности; при наличии свободной поверхности и при наличии адсорбированного на поверхности слоя атомов иного типа; с учетом как дискретного, так и непрерывного спектра; для рассмотрения как изотропного, так и сильно анизотропного кристалла и многое другое. Многие из этих задач являются на данный момент нерешенными и актуальными. В следующих Разделах изложенные методы будут применены для вычисления поверхностных состояний, поиска термодинамических средних, нахождения фононных спектров в случае конкретных моделей.

РАЗДЕЛ 2

ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННОЙ АТОМАРНОЙ ПРИМЕСИ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Раздел 2 посвящен изучению влияния локальных дефектов на термодинамические и динамические характеристики кристаллов с локальными дефектами. В его первой главе [6] для реалистичной модели кристаллической решетки на микроскопическом уровне проанализированы условия образования и характеристики квазилокальных колебаний. Исследована их эволюция с ростом концентрации примесных атомов. Показано, что формирование бозонных пиков обусловлено в первую очередь дополнительной дисперсией быстрых акустических фононов, причиной которой является рассеяние этих фононов (связанных с колебаниями атомов основной решетки) на квазилокальных колебаниях, локализованных на примесях. Проанализированы проявления квазилокальных колебаний и бозонных пиков в поведении низкотемпературной теплоемкости и их изменение с ростом концентрации примесей.

Вторая глава Раздела [7] посвящена исследованию низкотемпературной теплоемкости системы индий-селен (InSe), допированной никелем, как функции температуры. Рассматриваемый диапазон температур: 0.3–30 К. Показано влияние никеля на фононную теплоемкость индий-селена. Два пика, наблюдаемые на зависимости относительного изменения удельной фононной теплоемкости предполагает наличие недебаевской добавки к теплоемкости в случае любой концентрации интеркалированного никеля в индий-селене.

2.1. Низкочастотные особенности фононных спектров и низкотемпературная термодинамика неупорядоченных твердых растворов.

При низких температурах колебательные термодинамические характеристики как упорядоченных, так и разупорядоченных структур

определяются главным образом длинноволновыми акустическими фононами, чей закон дисперсии можно считать линейным. Такие фононы независимо от поляризации свободно распространяются вдоль всех кристаллографических направлений, аналогично фононам в акустически изотропных средах. Из-за дискретности кристаллической решетки закон дисперсии фононов с ростом их частоты отклоняется от линейного. Кроме того, дополнительная дисперсия фононов может быть обусловлена сложностью кристаллической решетки или наличием дефектов. В этих случаях в фононном спектре могут возникать малодисперсионные квазилокализованные состояния, на которых происходит рассеяние быстрых акустических фононов.

Причем начиная с некоторой частоты ω^* , для некоторых поляризаций и направлений распространение фононов прекращается. Частоту ω^* называют частотой пропагон-диффузионной границы (ПДГ) [72]. В работе [73] фононы с частотами $\omega < \omega^*$, свободно распространяющиеся вдоль всех кристаллографических направлений, получили название пропагоны, а фононы с частотами $\omega > \omega^*$, которые не могут распространяться вдоль некоторых направлений, — диффузоны.

В идеальных кристаллах частота ПДГ ω^* совпадает с частотой первой особенности ван Хофа, соответствующей переходу замкнутых изочастотных поверхностей к открытым вдоль какого-либо направления в пространстве квазиимпульсов \mathbf{k} . Естественно, что сами понятия квазиимпульса и изочастотной поверхности применимы только для упорядоченных систем, в то время как понятие пропагон-диффузионной границы применимо и к системам с нарушенной трансляционной симметрией. ПДГ проявляется в виде отчетливого максимума на отношении плотности фононных состояний $\nu(\omega)$ к квадрату частоты. Этот максимум, т.е. аномальное превышение фононной плотности состояний в низкочастотной области над дебаевской плотностью состояний, получил в литературе название бозонного пика (БП) [39 – 43]. Такие максимумы наблюдались в спектрах рамановского и бриллюэновского рассеяния [75, 76], а также в экспериментах по неупругому рассеянию

нейтронов [77]. Они проявляются в низкочастотной области колебательной плотности состояний, а именно в интервале частот между 0,5 и 2 ТГц [43, 78, 79], т.е. значительно ниже частоты Дебая. В работах [80, 81] показано, что БП в неупорядоченных структурах формируется на частотном интервале, где длина волны фононов становится сравнимой с параметром разупорядочения, а именно со средним расстоянием между дефектами (предел Иоффе–Регеля). Бозонные пики отчетливо проявляются на температурных зависимостях низкотемпературной теплоемкости, как острые максимумы на отношении теплоемкости к кубу температуры (см., например, [82]).

Для кристаллов с простой и высокосимметричной решеткой закон дисперсии низкочастотных фононов, т.е. фононов с частотами, лежащими ниже первой особенности ван Хофа, близок к звуковому $\omega_i(\mathbf{k}) \approx s_i(\mathbf{k})k$ ($\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}/k$) и колебательные характеристики идеальных систем могут быть достаточно удовлетворительно описаны в рамках дебаевского приближения. В области низких частот фононная плотность состояний совпадает с дебаевской, поэтому при $\omega \rightarrow 0$ функция $\nu(\omega) \sim \omega^2$ и ее значения малы. Таким образом, внедрение в кристалл дефектов может существенно обогащать низкочастотную область фононного спектра и приводить не только к количественным, но и к качественным изменениям в поведении низкотемпературных колебательных характеристик.

Пожалуй, наиболее хорошо изученной низкочастотной особенностью фононного спектра кристалла, содержащего точечный дефект, являются квазилокальные колебания (КЛК) — острые резонансные низкочастотные пики на фононной плотности состояний, предсказанные теоретически [44] и обнаруженные экспериментально [45] в середине прошлого столетия. Однако последовательный анализ на микроскопическом уровне их условий образования и характеристик, особенно при конечных концентрациях примеси, а также трансформация КЛК при возрастании концентрации примесных атомов пока изучен явно недостаточно.

Именно такой анализ позволяет выяснить природу БП и с единой точки

зрения описать все низкочастотные особенности фононных спектров реальных кристаллов и твердых растворов. Следует отметить, что анализ должен быть проведен без привлечения к непосредственным расчетам понятия квазиволнового вектора, введение которого для рассматриваемых систем, с существенно нарушенной кристаллической регулярностью расположения атомов, всегда требует дополнительного обоснования, является искусственным и не всегда корректным.

В главе 2.1. настоящего Раздела с помощью метода якобиевых матриц, описанного в Разделе 1, мы анализируем на микроскопическом уровне условия образования и характеристики КЛК, исследуем эволюцию КЛК с ростом концентрации примесных атомов. На реалистичной модели кристаллической решетки мы показываем, что формирование бозонных пиков обусловлено, в первую очередь, дополнительной дисперсией быстрых акустических фононов, причиной которой является рассеяние этих фононов (связанных с колебаниями атомов основной решетки) на КЛК, локализованных на примесях. Приведен анализ аналогии между БП в неупорядоченных системах и первой особенностью ван Хофа в регулярных кристаллических структурах. Также проанализировано проявление квазилокальных колебаний и бозонных пиков в поведении низкотемпературной теплоемкости с ростом концентрации примесей.

2.1.1. Квазилокальные колебания, их формирование и эволюция с ростом концентрации примесных атомов

Квазилокальными колебаниями (см., например, [44, 69]) принято называть острые резонансные максимумы, возникающие в низкочастотной области фононного спектра кристалла обычно под влиянием малых концентраций дефектов, приводящих к росту числа низкочастотных фононов, например, тяжелых или слабосвязанных с атомами основной решетки примесей. При малых концентрациях примесных атомов $p \ll 1$

колебательные характеристики твердого раствора можно описывать в линейном по p приближении, и в формализме метода якобиевых матриц выражение для плотности состояний кристалла с дефектами записать:

$$\tilde{\nu}(\omega) \approx \nu(\omega) + p \sum_i \Delta\rho^{(i)}(\omega) \quad (2.1)$$

Суммирование в (2.1) ведется по всем циклическим подпространствам, в которых оператор $\hat{\Lambda}$, описывающий возмущение колебаний решетки изолированной тяжелой или слабосвязанной примесью замещения отличен от нуля; $\Delta\rho_i(\omega)$ — изменение спектральной плотности в каждом из таких подпространств; $\tilde{\nu}(\omega)$ и $\nu(\omega)$ — фоновые плотности состояний твердого раствора и идеального кристалла соответственно.

Если в циклическом подпространстве H_i оператор $\hat{\Lambda}$ индуцирует регулярный вырожденный оператор [83, 84], величину $\Delta\rho_i(\omega)$ можно вычислить с помощью функции спектрального сдвига. Используя выражения, полученные для этой функции в методе якобиевых матриц [52], получим:

$$\Delta\rho_i(\omega) = -\frac{d\xi_i(\omega)}{d\omega} = \frac{(\rho_i(\omega))^2}{(\pi\rho_i(\omega))^2 + (S^{(i)}(\omega) - \text{Re}G^{(i)}(\omega))^2} \times \\ \times \frac{d}{d\omega} \left\{ \frac{S^{(i)}(\omega) - \text{Re}G^{(i)}(\omega)}{\rho_i(\omega)} \right\} \quad (2.2)$$

В (2.2) величина $\xi_i(\omega)$ — функция спектрального сдвига в циклическом подпространстве H_i ; функция $S^{(i)}(\omega)$ описывает вносимое дефектом возмущение и зависит от параметров дефекта, $G^{(i)}(\omega)$ — локальная функция Грина идеального кристалла. Если в каком-либо циклическом подпространстве (индексы, нумерующие циклические подпространства, далее будем опускать) уравнение

$$S(\omega) - \text{Re}G(\omega) = 0 \quad (2.3)$$

имеет решение $\omega = \omega_k$, то в окрестности этой точки частотная зависимость (2.2) приобретает резонансный вид:

$$-\frac{d\xi(\omega)}{d\omega} = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{4(\omega - \omega_k)^2 + \Gamma^2}; \quad (2.4)$$

$$\Gamma = \frac{\pi\rho(\omega)}{\frac{d}{d\omega}\{S(\omega) - \text{Re}G(\omega)\}_{\omega=\omega_k}}.$$

Такой резонансный максимум на фононной плотности состояний кристалла с дефектами получил название квазилокального колебания (КЛК).

Отметим, что уравнение (2.3) формально совпадает с уравнением Лифшица, которое определяет (разумеется, при других параметрах дефекта, а стало быть, других значениях функции $S(\omega)$) частоты дискретных колебательных уровней, лежащих вне полосы квазинепрерывного спектра кристалла [83, 84]. Однако данные дискретные уровни, в отличие от величин ω_k , являются полюсами возмущенной локальной функции Грина, а в полосе квазинепрерывного спектра функция Грина полюсов иметь не может, что следует, например, из (1.10) и (1.30) – (1.32). Возможность определения частот КЛК с помощью уравнения (2.3) обусловлена тем, что при низких частотах $\text{Re}G(\omega) \gg \text{Im}G(\omega)$, хотя для многих реальных значений параметров дефекта при $\omega = \omega_k$ величину спектральной плотности идеального кристалла нельзя считать пренебрежимо малой.

Проанализируем КЛК, обусловленные примесью замещения в ГЦК кристалле с центральным взаимодействием ближайших соседей

$$\Phi_{ik}(\Delta) = \frac{\omega_m^2}{8} \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2}$$

Здесь $\Delta \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ — разность радиус-векторов взаимодействующих атомов. Взаимодействие примеси с основной решеткой будем также считать чисто центральным, поэтому обусловленное ею возмущение будет регулярным и вырожденным. Рассмотрим два случая: изотопическую примесь с массой, в четыре раза превышающей массу основной решетки (т.е. дефект массы $\varepsilon \equiv \Delta m/m = 3$, где m — масса основной решетки), а также примесный атом с массой, равной массе атома основной решетки ($\varepsilon = 0$), но связанный с

основной решеткой в четыре раза слабее, чем атомы основной решетки связаны между собой (дефект связи $-\nu = \frac{\Delta\alpha}{\alpha} = -3/4$, где $\alpha = m\omega_{\max}^2/8$ — силовая постоянная, описывающая взаимодействие атомов основной решетки). В первом случае оператор $\hat{\Lambda}$ индуцирует ненулевой оператор только в циклическом подпространстве, порожденном смещением самого примесного атома. Принадлежащие этому подпространству векторы преобразуются по неприводимому представлению τ_-^5 группы симметрии рассматриваемой решетки O_h (обозначения из [85]). В данном подпространстве спектральная плотность идеальной решетки совпадает с ее плотностью состояний. Функция $S(\omega, \varepsilon)$ для изотопической примеси имеет вид [52]

$$S(\omega) = -\frac{2}{\omega\varepsilon}. \quad (2.13)$$

Решение уравнения (2.3) для данного случая представлено на рис. 2.1(а). Во втором случае, кроме подпространства $H\tau_-^5$, в котором функция $S(\omega, \nu)$ имеет вид

$$S_w^{(\tau_-^5)}(\omega, \nu) = \frac{2}{\omega} + \frac{\omega_{\max}^2}{\omega^3} \frac{1+\nu}{\nu}, \quad (2.14)$$

а решения уравнения (2.3) представлены на рис. 2.1(б), отличными от нуля будут операторы, индуцированные оператором $\hat{\Lambda}$ в циклических подпространствах, преобразующихся по неприводимым представлениям $\tau_+^1, \tau_+^3, \tau_+^4$ и τ_-^4 той же группы O_h . Во всех этих четырех подпространствах функции $S(\omega, \nu)$ совпадают

$$\begin{aligned} S_w^{(\tau_+^1)}(\omega, \nu) &= S_w^{(\tau_+^3)}(\omega, \nu) = S_w^{(\tau_+^4)}(\omega, \nu) = S_w^{(\tau_-^4)}(\omega, \nu) \equiv \\ &\equiv S'_w(\omega, \nu) = \frac{16\omega}{\omega_{\max}^2 \nu}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

На рис. 2.1(в) представлены порождающие векторы данных подпространств и частотные зависимости вещественных частей функций Грина в каждом из них. Для слабосвязанной примеси ($\nu < 0$) функция $S'_w(\omega, \nu) \leq S_{\lim} = -16\omega/\omega_{\max}^2$ и, как видно на рис. 2.1(в), уравнение (2.3) не может

иметь решений в циклических подпространствах $H^{(\tau_1^+)}$, $H^{(\tau_3^+)}$ и $H^{(\tau_4^+)}$.

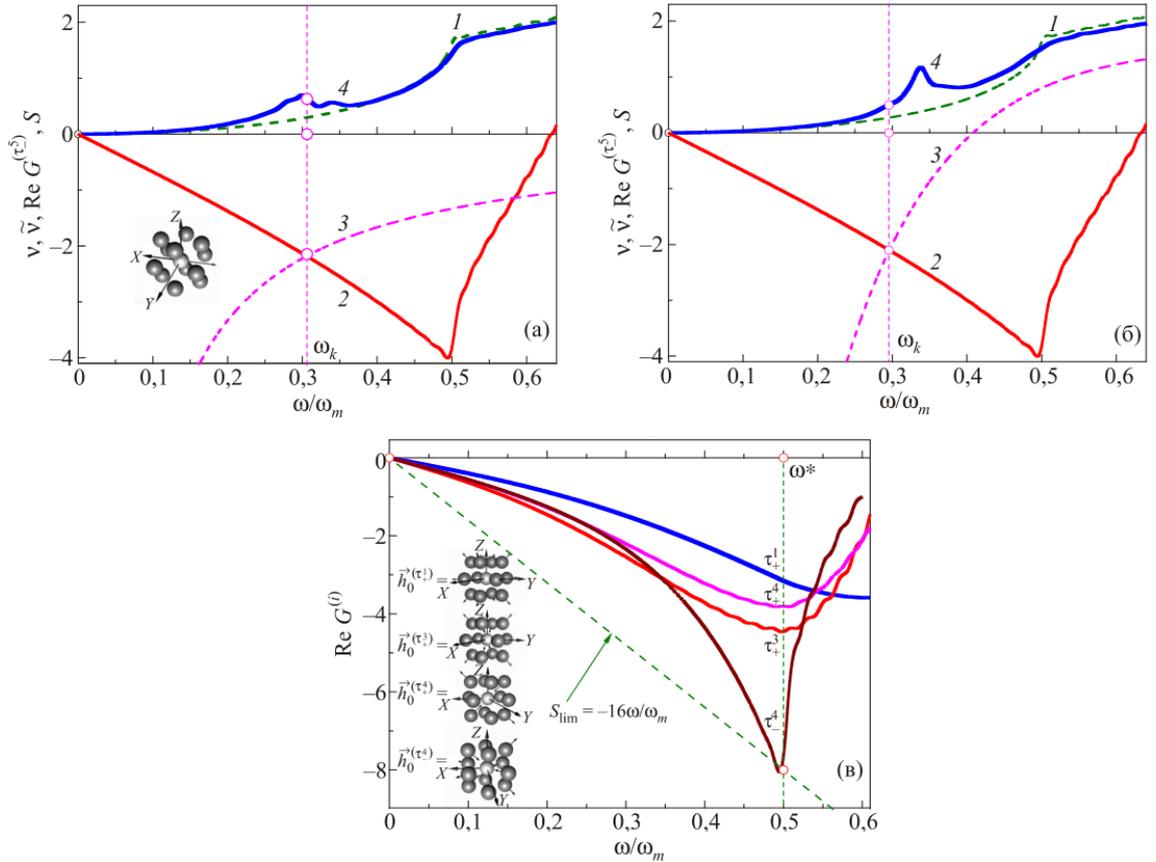


Рис. 2.1 Вещественные части функций Грина и решение уравнения Лифшица в различных циклических подпространствах: тяжелая изотопическая примесь (а), слабосвязанная примесь (б), (в).

В подпространстве $H^{(\tau_4^+)}$ решение возможно для примеси, силовое взаимодействие которой с атомами основной решетки слабее взаимодействия атомов основной решетки между собой не менее чем в 50 раз и при этом значение ω_k будет практически совпадать с первой особенностью ван Хова (частоту этой особенности будем обозначать ω^*). Поэтому и в случае слабосвязанной примеси для реальных значений параметра ν уравнение (2.3) может иметь решение только в подпространстве $H^{(\tau_5^+)}$.

На рис. 2.1(а) и 2.1(б) вещественная часть функции Грина (кривые 2 на обоих фрагментах) пересекает штриховые кривые 3, которыми представлены зависимости (2.13) — фрагмент (а) и (2.14) — фрагмент (б), в точках ω_k . На

этом же рисунке приведены спектральные плотности $\rho^{(\tau^{\pm})}(\omega)$ идеального кристалла, которые совпадают с его фононной плотностью состояний $\nu(\omega)$ — кривые 1 (штриховые), а также фононные плотности состояний соответствующих твердых растворов концентрации $p = 5\%$, кривые 4.

При $\omega_k = \omega$ значение фононной плотности состояний нельзя считать пренебрежимо малым ($\nu(\omega) \sim 0,1 \text{Re}G(\omega_k)$). Поэтому, как видно на рис. 2.1(а) и (б), частоты максимумов на кривых 4 хотя и находятся вблизи частоты ω_k , но отнюдь, с ней не совпадают (особенно для случая слабосвязанной примеси, фрагмент (б)). Вместе с тем для слабосвязанной примеси характерна большая степени локализации КЛК на примесных атомах. На рис. 2.2 представлены локальные спектральные плотности примесных атомов и их ближайших соседей, а также и спектральные корреляторы примеси со своей первой координационной сферой. На рисунке кривые 1 — фононная плотность состояний идеальной решетки; кривые 2 — локальные спектральные плотности примесных атомов:

$$\tilde{\rho}^{(\tau^{\pm})}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \text{Im} \left(\mathbf{h}_0^{(\tau^{\pm})}, \left[\omega^2 \hat{I} - \hat{L} - \hat{\Lambda} \right]^{-1} \mathbf{h}_0^{(\tau^{\pm})} \right). \quad (2.16)$$

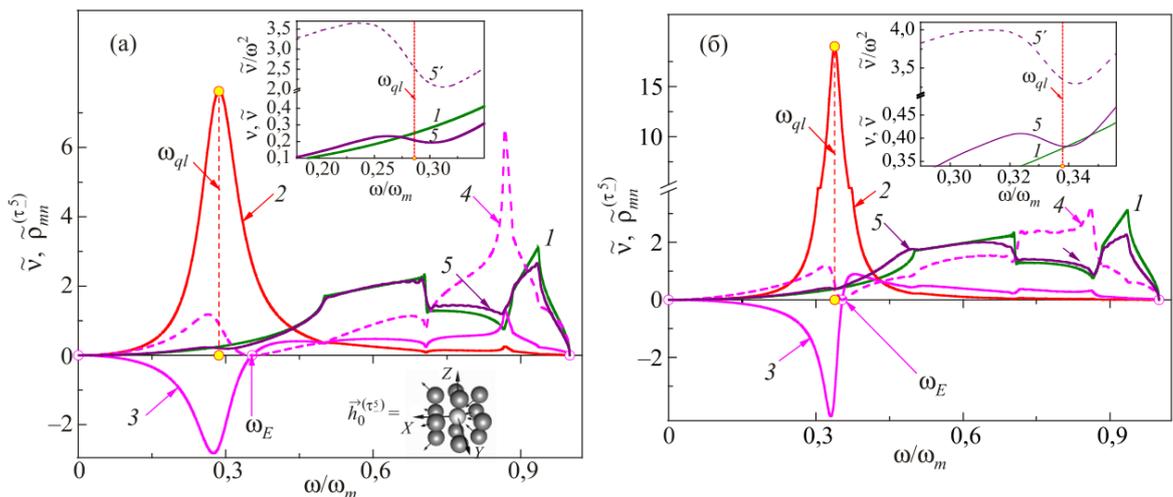


Рис 2.2 Спектральные плотности примеси и ближайшего к ней соседнего атома: тяжелая изотопическая примесь (а), слабосвязанная примесь (б).

Данные зависимости имеет характерный резонансный лоренцевский вид,

аналогичный (2.3), и на них отсутствуют какие-либо сингулярности типа ван Хова. Частоты максимумов на этих спектральных плотностях (точки ω_{ql}) отличаются от частот ω_k . Кривые 3 и 4 на рис. 2.2 — спектральные корреляторы смещений примесных атомов с их первой координационной сферой:

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_{01}^{(\tau^5)}(\omega) &= \frac{2\omega}{\pi} \operatorname{Im} \left(\mathbf{h}_1^{(\tau^5)}, \left[\omega^2 \hat{I} - \hat{L} - \hat{\Lambda} \right]^{-1} \mathbf{h}_0^{(\tau^5)} \right) = \\ &= P_1^{(\tau^5)}(\lambda) \tilde{\rho}^{(\tau^5)}(\omega),\end{aligned}\tag{2.17}$$

и величины

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_{11}^{(\tau^5)}(\omega) &= \frac{2\omega}{\pi} \operatorname{Im} \left(\mathbf{h}_1^{(\tau^5)}, \left[\omega^2 \hat{I} - \hat{L} - \hat{\Lambda} \right]^{-1} \mathbf{h}_1^{(\tau^5)} \right) = \\ &= \left(P_1^{(\tau^5)}(\lambda) \right)^2 \tilde{\rho}^{(\tau^5)}(\omega),\end{aligned}\tag{2.18}$$

характеризующие вклад циклического подпространства, в котором сформировалось КЛК, в локальную спектральную плотность ближайшего соседа примеси (кривые 5). В (2.17) и (2.18) $\tilde{P}_1^{(\tau^5)}(\lambda)$ — полиномы, определенные соотношениями (1.9) для якобиевых матриц возмущенного оператора $\hat{L} + \hat{\Lambda}$ в циклическом подпространстве $H^{(\tau^5)}$. Эти полиномы обращаются в нуль при $\omega = \omega_E$ — эйнштейновской частоте данного подпространства:

$$\omega_E^2 = \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 \nu(\omega) d\omega \equiv a_0^{(\tau^5)}.$$

Таким образом, при $\omega = \omega_E$, как следует из (1.9), корреляция с первой координационной сферой отсутствует и чем ближе частота ω_{ql} к ω_E , тем сильнее степень локализации КЛК. Видно, что частота ω_{ql} для слабосвязанной примеси примерно втрое ближе к ω_E , чем для изотопической примеси, и квазилокальный максимум имеет для слабосвязанной примеси более острый резонансный вид, чем для тяжелого изотопа.

Обращение в нуль величин $\tilde{\rho}_{01}^{(\tau_1^s)}(\omega_E)$ и $\tilde{\rho}_{11}^{(\tau_2^s)}(\omega_E)$ обуславливает немонотонный ход (т.е. существенное отклонение от дебаевского вида) кривых 5 вблизи частоты ω_{ql} . Такое «недебаевское» поведение фононного спектра ближайшего соседа примеси более отчетливо заметно на отношениях данных локальных спектральных плотностей к квадрату частоты (кривые 5' на увеличенных фрагментах обеих частей рисунка).

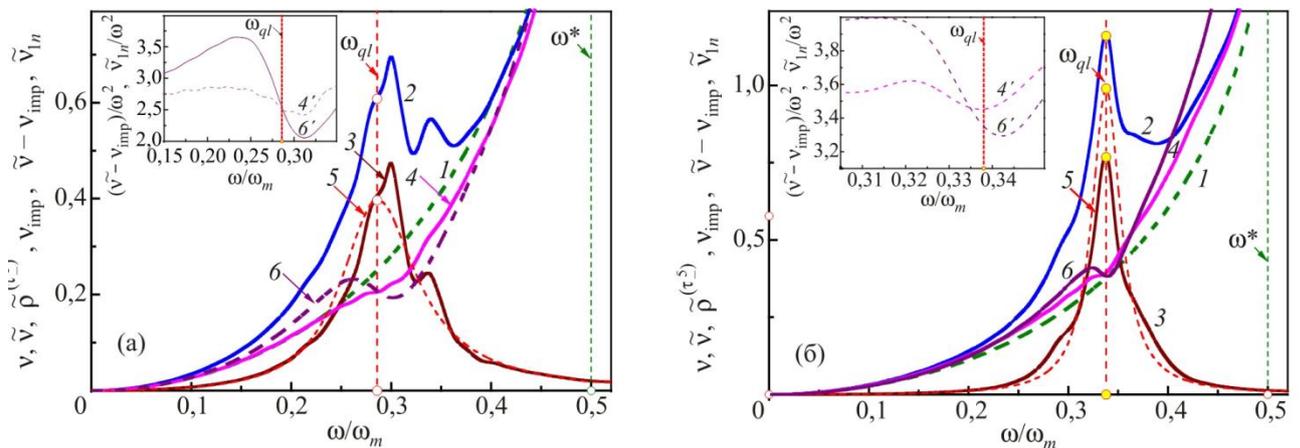


Рис 2.3 Сопоставление фононной плотности 5% твердых растворов (2) и вкладов в нее от колебаний примесных атомов (3) и атомов основной решетки (4) со спектральными плотностями изолированных примесей атома (5) и локальными спектральными плотностями ближайших соседей примеси (6). Кривые 1 — фононная плотность состояний идеальной решетки. На увеличенных фрагментах — отношения к квадрату частоты вкладов в фононные плотности растворов от атомов основной решетки (4') и локальных спектральных плотностей ближайших соседей изолированных примесей (6'). Тяжелая изотопическая примесь (а), слабосвязанная примесь (б).

На рис. 2.3 фононные плотности состояний разупорядоченных твердых растворов, сформированных внедрением в кристалл ($p = 5\%$) тяжелых (см. рис. 2.3(а)) и слабосвязанных (см. рис. 2.3(б)) примесных атомов $\tilde{\nu}(\omega)$ — кривые 2 на обоих фрагментах, вклады в данные величины от колебаний примесных атомов $\nu_{imp}(\omega)$ — кривые 3 и атомов основной решетки $\tilde{\nu}(\omega) - \nu_{imp}(\omega)$ кривые 4 (кривые 1 — фононная плотность состояний

идеальной решетки) сопоставлены с локальными спектральными плотностями изолированной примеси; кривые 5 представляют величину $p\tilde{\rho}^{(r^5)}(\omega)$ и ее ближайшего соседа; кривые 6 — $(1-p)\tilde{v}_n(\omega)$. Максимумы на кривых 3 и 5 совпадают с достаточно высокой точностью, особенно для случая слабосвязанной примеси. Это свидетельствует о сильной локализации КЛК на примесных атомах. Поэтому частоту ω_{ql} можно, с бóльшим основанием, чем ω_k , определить как квазилокальную. Вблизи этой частоты кривые 4 и 6 испытывают аналогичные изломы (при $p = 5\%$ большинство атомов основной решетки раствора имеют среди ближайших соседей примесный атом). Таким образом, вблизи квазилокальной частоты ω_{ql} локальные спектральные плотности как примесных атомов, так и атомов основной решетки теряют характерный дебаевский вид, что отчетливо демонстрируют кривые 4' и 6' на увеличенных фрагментах, на которых показаны отношения соответствующих спектральных плотностей (кривых 4 и 6) к квадрату частоты.

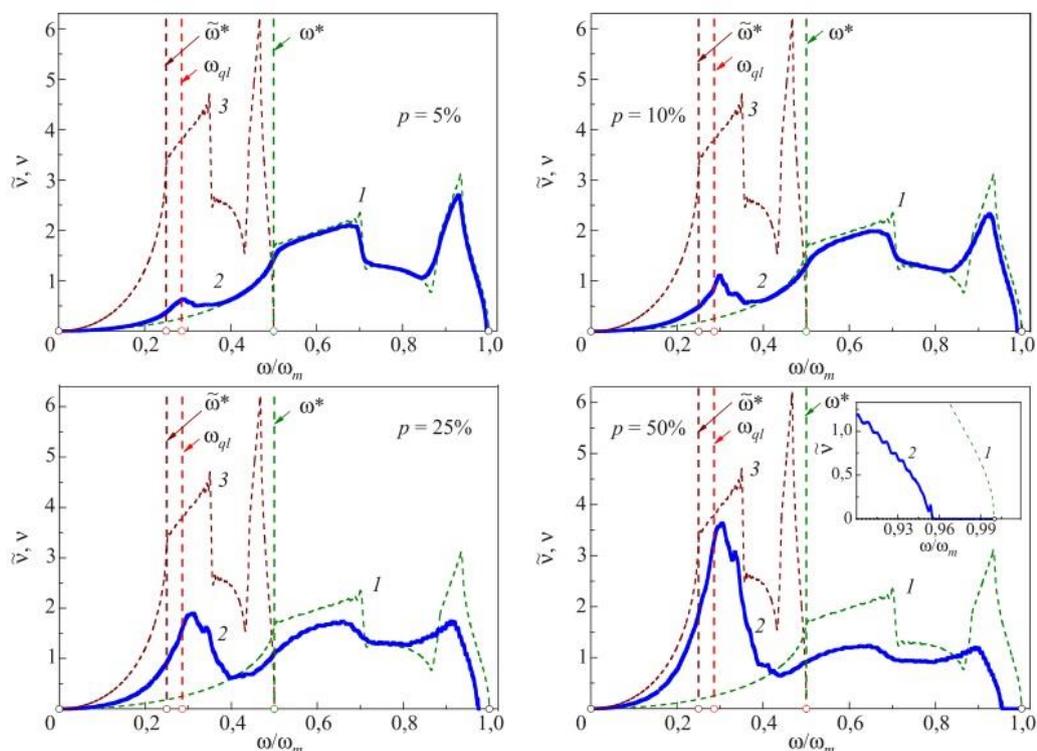


Рис 2.4 Эволюция фононной плотности состояний неупорядоченного твердого раствора с ростом концентрации тяжелой изотопической примеси.

На рис. 2.4 представлена эволюция фононных плотностей состояний неупорядоченных твердых растворов с ростом концентрации тяжелой изотопической примеси. Приведены фононные плотности состояний $\tilde{\nu}(\omega, p)$ для концентраций $p = 0.05; 0.1; 0.25; 0.5$ (сплошные линии на соответствующих фрагментах рисунка). Наряду с этими кривыми на каждом из фрагментов в качестве репера изображены зависимости $\nu(\omega)$ идеального кристалла-матрицы и также идеальной решетки, состоящей из тяжелых $\varepsilon = 3$ атомов, которые при описании раствора считаются изотоп-дефектами (тонкие штриховые линии). Спектральная плотность системы $\rho(\omega)$ как самоусредняющаяся величина (см., например, [87]) может быть получена усреднением по всем положениям \mathbf{r} и направлениям смещений i функций $\rho_i(\omega, \mathbf{r})$ — спектральных плотностей в циклических подпространствах, порожденных смещениями атомов с радиус-вектором \mathbf{r} в кристаллографическом направлении i . Нами были вычислены спектральные плотности $\tilde{\nu}(\omega, p) \equiv \langle \tilde{\rho}_i(\omega, \mathbf{r}) \rangle_p$ для различных концентраций случайно расположенных примесных атомов. Для каждого значения концентрации усреднение проводилось по нескольким тысячам случайных конфигураций распределения примеси, а для каждой конфигурации плотность состояний определялась усреднением нескольких десятков спектральных плотностей, соответствующих смещениям вдоль различных кристаллографических направлений нескольких десятков последовательно расположенных атомов.

Сразу отметим, что уже при $p = 0.05$ кристаллическая регулярность расположения атомов существенно нарушена и при описании квазичастичных спектров такого раствора нельзя оперировать понятием первая зона Бриллюэна. Вместе с тем функция $\tilde{\nu}(\omega, p)$ вблизи частоты ω^* не только при $p = 0.05$, но и при $p = 0.1$ качественно меняет свое поведение, и это изменение полностью аналогично изменению поведения фононной плотности состояний идеального кристалла вблизи первой особенности ван Хова. Напомним, что первая особенность ван Хова (см., например, [69]) соответствует изменению топологии

изочастотных поверхностей — переходу от замкнутых (при $\omega < \omega^*$) к открытым вдоль некоторого направления в обратном пространстве (при $\omega > \omega^*$). Такой переход обусловлен касанием изочастотной поверхности границы первой зоны Бриллюэна, и в отсутствие кристаллической трансляционной симметрии говорить о нем нельзя.

В следующем подразделе связь групповых скоростей акустических фононных мод и особенностей ван Хова будет проанализирована более подробно. Сейчас отметим, что наступающая при определенных частотах локализация фононов некоторой поляризации вдоль каких-либо направлений не связана напрямую с трансляционной симметрией кристалла, а будет присуща и разупорядоченным системам. В случае идеального кристалла частоты, при которых происходит «торможение» очередной фононной моды, одинаковы для всего образца и проявляются в поведении фононной плотности как сингулярности, вид которых определяется размерностью решетки. Для структуры с нарушенной трансляционной симметрией каждое такое «торможение» имеет место на некотором частотном интервале и соответствующие сингулярности будут сглажены.

Уже при $p = 0.1$ квазилокальный пик обладает некоторой структурой, отдаленно напоминающей фононную плотность состояний ГЦК кристалла, определенную по малому числу моментов в якобиевой матрице ранга 3–5 [52], что обусловлено формированием примесных кластеров соответствующего размера. Левый склон пика приобретает параболическую форму, и квазилокальная частота становится новой границей пропагонной зоны. При этом, на фононной плотности еще можно идентифицировать высокочастотные особенности ван Хова основной решетки. С ростом концентрации размер примесных кластеров растет и граница пропагонной зоны становится более отчетливой. При $p = 0.25$ эта граница уже имеет вид излома, аналогичного первой особенности ван Хова в регулярном кристалле. При $p = 0.5$ в основном завершена трансформация квазилокального максимума в спектр решетки тяжелых атомов. Отчетливо видны две границы: первая, отделяющая

пропагоны от диффузонов, и еще одна, выше которой фононы распространяются крайне медленно (локонная область). В этой области вид кривой $\check{v}(\omega, p)$ напоминает фрактальный (аналогично полученному в [86] для одномерного твердого раствора). Отчетливо видно (см. врезку на фрагменте $p = 0.5$), что спектр оканчивается характерным для неупорядоченных систем экспоненциальным затуханием колебаний [87]. Тот факт, что максимальная частота в приведенных на рис. 2.4 спектрах отлична от так называемой естественной границы (в рассматриваемом случае — максимальной частоты основной решетки) объясняется тем, что ранг рассчитанных нами якобиевых матриц конечен ($n = 76$) и не допускает сколь угодно больших размеров кластера как атомов основной решетки, так и примеси.

Таким образом, условием существования КЛК в пропагонной зоне является существование в этом частотном интервале решения уравнения (2.3). Частота квазилокального колебания определяется частотой максимума на мнимой части локальной функции Грина примесного атома. Распространение квазилокальных колебаний происходит с очень малыми скоростями и может быть представлено в виде расходящихся волн. При конечных концентрациях примеси p на этих волнах происходит рассеяние квазиплоских акустических волн и уже при $p \sim 10\%$ квазилокальная частота становится верхней границей пропагонной области фононного спектра раствора.

2.1.2. Взаимодействие акустических фононов с квазилокальными колебаниями. Особенности ван Хова и бозонные пики

Проанализируем более подробно связь с дисперсией фононов особенностей ван Хова в фононном спектре идеального кристалла и аналогичных им особенностей фононных спектров структур с нарушенной кристаллической регулярностью в расположении атомов. Для любого твердого тела (как кристаллического, так и не обладающего трансляционной симметрией расположения атомов) существует низкочастотный диапазон, в котором закон

дисперсии фононов является звуковым $\omega(\mathbf{k}) = s(\boldsymbol{\kappa})k$ (k — модуль волнового вектора \mathbf{k} ; $\boldsymbol{\kappa} \equiv \mathbf{k}/k$ — единичный вектор в направлении распространения волны, а $s(\boldsymbol{\kappa})$ — зависящая от направления скорость звука). Плотность фононных состояний в этом диапазоне имеет дебаевский вид $\nu_D(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3$. Здесь $3\omega_D^{-3} = V_0 \sum_{i=1}^3 s_i^{-3}/6\pi^2$, а величины s_i получаются из величин $s(\boldsymbol{\kappa})$ усреднением по всем направлениям:

$$s_i = \oint s(\boldsymbol{\kappa}) d\Omega / 4\pi.$$

С ростом величины k закон дисперсии фононов все сильнее уклоняется от линейного вниз, и реальная плотность состояний отклоняется от дебаевской вверх.

Бозонные пики как максимумы на отношении $\nu(\omega)/\omega^2$ имеет смысл рассматривать только при $\omega < \omega^*$, поскольку максимум на этом отношении, соответствующий первой особенности ван Хофа ($\omega = \omega^*$), имеет место всегда. В данном частотном интервале (пропагонной зоне) фононную плотность можно аппроксимировать некоторой параболой, а ее отклонение от дебаевской плотности $\nu_D(\omega)$ выразить через зависимость от частоты величины ω_D , т.е. записать фононную плотность в форме

$$\nu(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3(\omega)} \quad (2.19)$$

Тогда, используя определение ω_D (см., например, [84]), отношение фононной плотности к квадрату частоты можно выразить через дисперсии звуковых скоростей $s_i(\omega)$

$$\frac{\nu(\omega)}{\omega^2} \equiv \frac{3}{\omega_D^3(\omega)} = \frac{V_0}{6\pi^2} \sum_{i=1}^3 s_i^{-3}(\omega),$$

где V_0 — объем элементарной ячейки. Следовательно, возникновение максимума на отношении $\nu(\omega)/\omega^2$ обусловлено дополнительной дисперсией скоростей звука, причиной которой могут быть неоднородности структуры,

являющиеся источником квазилокализованных колебаний (дефекты, вращательные степени свободы узлов кристаллической решетки и т.п.), а также сложная структура элементарной ячейки.

В идеальном кристалле, где зависимость $\omega(\mathbf{k})$ является периодической функцией, а \mathbf{k} — квазиволновым вектором, при некотором значении $\mathbf{k} = \mathbf{k}^*$ групповая скорость фононов какой-нибудь из поперечных акустических мод для одного из кристаллографических направлений обращается в нуль. Как правило, это направление совпадает с направлением одной из осей симметрии в \mathbf{k} -пространстве, а значение \mathbf{k}^* соответствует границе первой зоны Бриллюэна в этом направлении. Таким образом, при частоте $\omega^* = \omega(\mathbf{k}^*)$ происходит переход от замкнутых изочастотных поверхностей к открытым, и значение ω^* есть частота первой особенности ван Хова (для рассматриваемой здесь модели ГЦК кристаллической решетки частота $\omega^* = \omega_{\max}/2$).

На рис. 2.5(а) представлены плотность состояний ГЦК кристаллической решетки с центральным взаимодействием ближайших соседей и зависимости от частоты групповых скоростей продольных и поперечных фононов вдоль высокосимметричных кристаллографических направлений ГХ, ЛГ и ГХ (справа для удобства изображен один октант первой зоны Бриллюэна ГЦК кристалла). Дебаевская плотность состояний $\nu_D(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3$ достаточно хорошо совпадает с истинной плотностью состояний $\nu(\omega)$ при $\omega \leq 0.25\omega_{\max}$. При $\omega \approx \omega_{\max}/4$ кривая $\nu(\omega)$ начинает отклоняться от кривой $\nu_D(\omega)$ вверх. Первая особенность ван Хова соответствует обращению в нуль групповой скорости фононов поперечных мод, распространяющихся вдоль направления ГЛ (данная зависимость представлена на рисунке более жирной линией). При $\omega \geq \omega^*$ характер дисперсии фононов меняется качественно. Наряду с быстро распространяющимися фононами, закон дисперсии которых еще близок к линейному (зависимость $s(\omega)$ для остальных ветвей и направлений распространения, как видно на рисунке, при $\omega \approx \omega^*$ сравнительно невелика),

возникают локализованные состояния — вдоль направления ΓL поперечные фононы больше не распространяются. Если при $\omega \leq \omega^*$ средняя групповая скорость фононов с ростом частоты уменьшается плавно, то при $\omega = \omega^*$ она уменьшается скачком — вдоль восьми направлений типа $[\pm 1, \pm 1, \pm 1]$ прекращается распространение поперечно-поляризованных фононов. Заметим, что приведенное здесь представление закона дисперсии фононов, как зависимости от частоты скорости их распространения $s_i(\omega)$ более естественно, чем зависимости $\omega(\mathbf{k})$, обобщается на разупорядоченные системы, так как не содержит в явном виде зависимости от квазиволнового вектора.

Частота первой особенности ван Хова ω^* является границей раздела между быстрыми и замедленными фононами — пропагонами и диффузонами в идеально упорядоченном кристалле. В терминах работы [81] ее можно рассматривать как аналог кроссовера Иоффе–Регеля в регулярной кристаллической системе — при $\omega = \omega^*$ средняя длина волны превышает межатомное расстояние. Рассмотрим расстояние, которое фонон с частотой ω пролетает за период колебания $l(\omega) = 2\pi |s(\omega)| / \omega$. Частотные зависимости $l(\omega)$ представлены на рис. 2.5(б). Уже при $p = 1\%$ величина $l(\omega)$ превышает среднее расстояние между примесными атомами и при таких концентрациях примеси рассеяние акустических фононов на квазилокализованных колебаниях будет иметь иоффе-регелевский характер и проявляться в поведении спектральных плотностей в виде, аналогичном виду первой особенности ван Хова в идеальном кристалле. Отметим также, что при ω^{**} — частоте самой высокочастотной особенности ван Хова, которая соответствует переходу от открытых к замкнутым изочастотным поверхностям, величина $l(\omega)$ для самых длинноволновых колебаний — продольных колебаний, распространяющихся вдоль направления ΓL (выделена на рисунке жирной линией), становится равной расстоянию между ближайшими соседями $l_0 = a/\sqrt{2}$. То есть при $\omega^{**} > \omega$ фононы можно рассматривать как квазилокализованные состояния. Этот частотный диапазон получил название локонной зоны, а фононы с

частотами, превышающими ω^{**} — локоны (см., например, [74]).

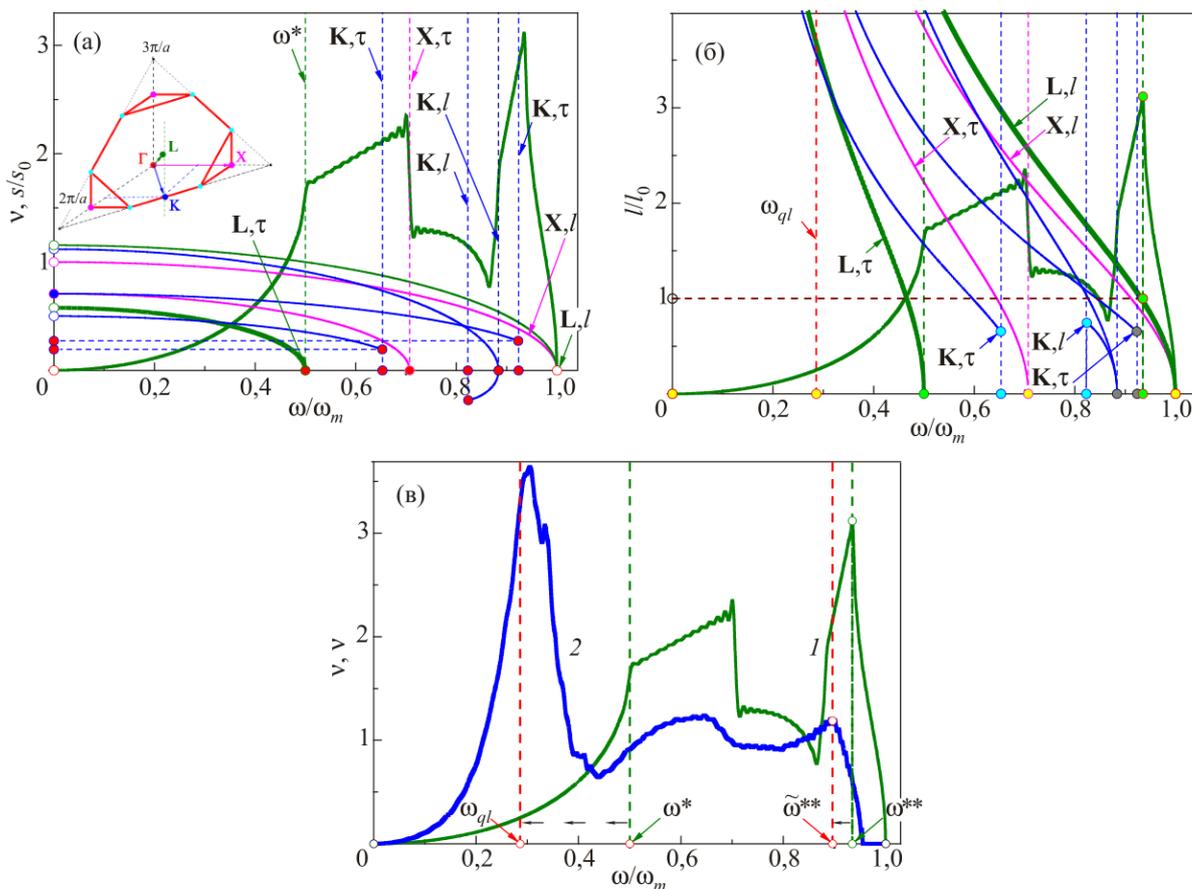


Рис. 2.5 Частотные зависимости групповых скоростей (а), пробега фононов за период колебаний (б) и классификация акустических фононов в упорядоченных и неупорядоченных структурах (в). На (а) приведен первый октант первой зоны Бриллюэна ГЦК кристаллической решетки и обозначения высокосимметричных направлений ($s_0 = a\omega_0/4$; $l = 2\pi|s(\omega)/\omega|$; $l_0 = a/\sqrt{2}$).

На рис. 2.5(в) представлено разделение частотного диапазона на пропaгонную, диффузную и локонную области для идеального ГЦК кристалла и неупорядоченного твердого раствора типа $A_{0.5}B_{0.5}$, фононная плотность которого приведена на рис. 2.4(г) (изотопический раствор атомов с отношением масс 1:4). Как отмечалось выше, для упорядоченного кристалла пропaгонная зона (ПГ) соответствует частотному интервалу $[0, \omega^*]$. На этом интервале фононная плотность состояний имеет параболический (квазидебавевский) вид, что соответствует распространению фононов всех

поляризаций вдоль всех кристаллографических направлений. Для разупорядоченного твердого раствора $A_{0.5}B_{0.5}$ фононная плотность состояний также имеет квазидебавевский параболический вид, но уже в интервале $[0, \omega_{ql}]$ То есть пропаянная зона несколько сужается. Такое почти свободное распространение фононов, на первый взгляд, в совершенно разупорядоченном растворе можно объяснить тем, что для более легких атомов раствора при данных частотах дисперсия фононов мала. Практически это звуковые волны, которые могут свободно распространяться и в совершенно разупорядоченных средах. Кроме того, поскольку в нашей модели полностью сохраняется «кристаллический остов» (все атомы находятся в узлах ГЦК кристаллической решетки, а случайным является только тип атома), то практически любой твердый раствор можно представить как некоторую упорядоченную структуру (более сложную, чем исходная) с достаточно малой концентрацией дефектов типа «переход атомов из одной подрешетки в другую».

Частота ω_{ql} является верхней границей пропаянной зоны твердого раствора ($\omega_{pr-diff}$), что отчетливо проявляется с ростом его концентрации. Рассмотрим проявления бозонных пиков и кроссовера Иоффе–Регеля в фононных спектрах твердых растворов. На рис. 2.6 представлена эволюция с ростом концентрации примеси величин $v_{imp}(\omega)$ — вкладов в фононную плотность состояний от смещений примесных атомов в сравнении с величинами $p\tilde{\rho}^{(\tau^s)}(\omega)$ (кривые 3 и 4 на левых фрагментах рисунка), а также величин $\tilde{v}(\omega) - v_{imp}(\omega)$ — вкладов от смещений атомов основной решетки в сравнении с величинами $(1-p)v_{ln}(\omega)$ (кривые 5 и 6 на правых фрагментах). На всех фрагментах: кривые 1 — фононные плотности состояний идеальной основной решетки; кривые 2 — фононные плотности состояний раствора.

Функции $v_{imp}(\omega)$ отличны от нуля только вблизи максимума на кривой $\tilde{\rho}^{(\tau^s)}(\omega)$ (частоты ω_{ql}). Поэтому КЛК можно представить как медленно расходящиеся от примеси волны, аналогичные сферическим. Кривые 5 и 6 для

высоких концентраций примеси имеют при $\omega \approx \omega_{ql}$ характерный сглаженный излом, аналогичный по форме первой особенности ван Хова. Для частот, меньших ω_{ql} частотные зависимости $\tilde{v}(\omega) - v_{imp}(\omega)$ имеют характерный параболический вид, причем мало отличаются от квадратичной (дебаевской). Дебаевское поведение вкладов в фононную плотность растворов от атомов основной решетки при $\omega < \omega_{ql}$ еще более отчетливо заметно на поведении частотных зависимостей отношений $[\tilde{v}(\omega) - v_{imp}(\omega)]/\omega^2$, которые приведены на увеличенных вставках левых фрагментов рисунка. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что при $\omega \leq \omega_{ql}$ распространение колебаний атомов основной решетки носит практически звуковой характер (они распространяются в виде почти плоских волн). Сами изломы на кривых 2 и 5 соответствуют переходу от быстро распространяющихся фононов (пропагонов) к более медленным (диффузорам) из-за рассеивания на КЛК.

Можно утверждать, что и сглаженные изломы при $\omega \approx \omega_{ql}$ на кривых 2 и 5 в неупорядоченных растворах, и первая особенность ван Хова в упорядоченных структурах имеют общую природу — они обусловлены скачкообразным изменением средней групповой скорости фононов и являются проявлениями кроссоверов Иоффе–Регеля.

С дальнейшим ростом концентрации в твердом растворе образуются примесные кластеры достаточно большого размера, в которых можно идентифицировать различные кристаллографические направления. Частота первой особенности ван Хова кристалла при $p = 100\%$ — $\tilde{\omega}^* < \omega_{ql}$ соответствует обращению в нуль групповой скорости поперечно поляризованных фононов в данных кластерах вдоль кристаллографического направления ΓL .

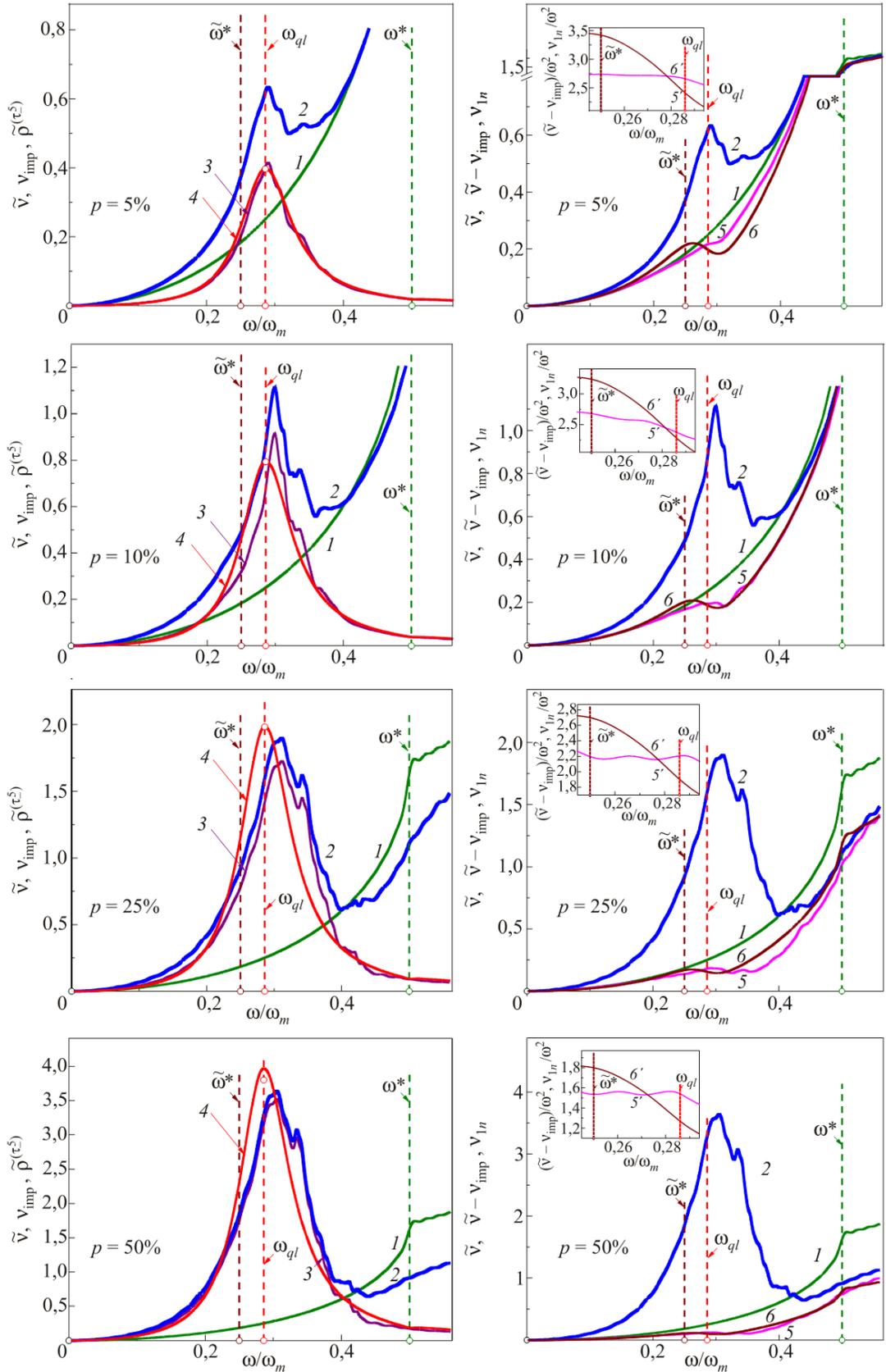


Рис 2.6 Эволюция с ростом концентрации примеси вкладов в фононную плотность состояний твердого раствора от колебаний примесных атомов (слева) и от атомов основной решетки (справа).

Эволюция с изменением концентрации p от 50% до 100% низкочастотных частей вкладов в фоновые плотности состояний от примесных атомов представлена на рис. 2.7.

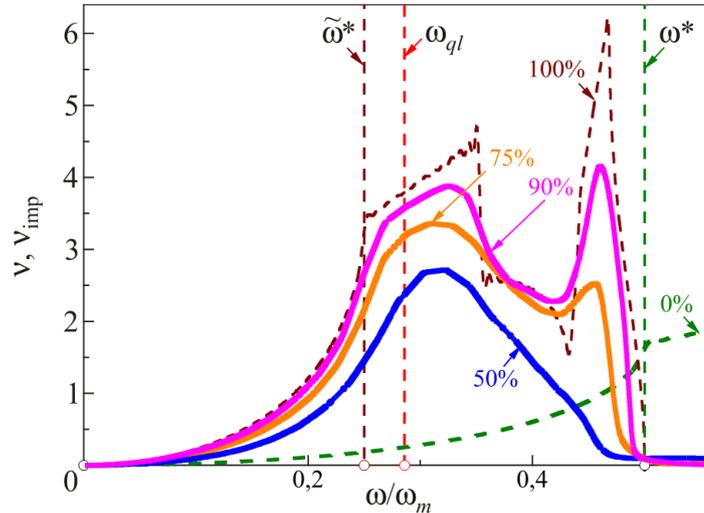


Рис 2.7 Вклады примесных атомов в низкочастотные фоновые плотности состояний твердых растворов с высокой концентрацией примеси.

Отметим, что с ростом концентрации примесных атомов от $p = 0\%$ до $p = 50\%$ беспорядок раствора возрастает, что приводит не только к уменьшению ширины пропагонной зоны, но и к снижению «удельной доли» пропагонов в фононом спектре, т.е. величины

$$\int_0^{\omega_{pr-diff}} \tilde{v}(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_{qt}} \tilde{v}(\omega) d\omega.$$

С дальнейшим ростом концентрации примеси раствор можно рассматривать уже как раствор концентрации $1 - p < 50\%$ легкой примеси в тяжелой матрице, степень разупорядоченности которого с ростом p снижается, что приводит к росту удельной доли пропагонов в фононном спектре. При $p = 100\%$ решетка полностью упорядочена, и удельная доля пропагонов в ее фононном спектре такая же, как и в фононном спектре исходного кристалла. Очевидно, что выполняется соотношение

$$\int_0^{\omega^*} v(\omega) d\omega = \int_0^{\tilde{\omega}^*} \tilde{v}_{p=100\%}(\omega) d\omega.$$

Таким образом, влияние тяжелых или слабосвязанных с атомами основной решетки примесных атомов на фоннный спектр и колебательные характеристики проявляется как в формировании квазилокальных колебаний, обусловленных собственно колебаниями примесей, так и в рассеянии на этих колебаниях быстрых акустических фононов, формируемых колебаниями атомов основной решетки.

2.1.3. Проявление квазилокальных колебаний и бозонных пиков в поведении низкотемпературной теплоемкости

Измерения низкотемпературной теплоемкости на протяжении многих лет являются одним из важнейших источников информации о поведении низкочастотных колебательных спектров твердых тел, благодаря своей высокой точности, а также относительной (в сравнении, например, с прямыми нейтронографическими исследованиями фоннных спектров) дешевизне и простоте. В частности, обусловленное различными дефектами обогащение низкочастотной области фоннного спектра отчетливо проявляется в изменении под влиянием этих дефектов температурной зависимости теплоемкости. Хрестоматийным примером такого влияния является образование резкого максимума на относительном изменении низкотемпературной теплоемкости кристалла при внедрении в него тяжелых или слабосвязанных с атомами основной решетки примесей, когда в фоннном спектре формируются КЛК [44, 45]. В этих работах рассмотрены случаи малых концентраций примеси, когда изменение примесью фоннного спектра может быть описано в линейном по концентрации приближении (2.1) и для теплоемкости кристалла с концентрацией примесей p можно записать:

$$\tilde{C}_v(T) = C_v(T) + p\Delta C_v(T), \quad (2.20)$$

где, как и в (2.1), символы с тильдой относятся к возмущенной, а без тильды — идеальной системе, $\Delta C_v(T)$ — изменение теплоемкости кристалла при внедрении в него единственного примесного атома. Резкий максимум на

отношении $\Delta C_v(T)/C_v(T)$ в этом случае практически полностью обусловлен колебаниями примесей.

В настоящем разделе проанализировано поведение низкотемпературной теплоемкости при больших концентрациях примеси, когда линейное по концентрации приближение неприменимо. С ростом концентрации примесных атомов возрастает вклад в изменение низкотемпературной теплоемкости от обусловленных примесями изменений колебательного спектра атомов основной решетки, т.е. от рассеяния на КЛК быстрых акустических фононов, связанных с колебаниями именно этих атомов. Это приводит к существенному отклонению низкотемпературной теплоемкости от ее дебаевского вида. Проявления вклада рассеяния пропагонов на КЛК наиболее ярко можно проследить на температурной зависимости отношения $C_v(T)/T^3$ и температурной зависимости дебаевской температуры. Эта зависимость может быть найдена из трансцендентного уравнения:

$$C_v(T) = C_D(T) \equiv 3R \left\{ D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - \frac{\Theta_D}{T} D'\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right\}, \quad (2.21)$$

где

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}$$

— функция Дебая, а теплоемкость $C_v(T)$ определяется из эксперимента или микроскопического расчета (см., например, [69]):

$$C_v(T) = 3R \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \text{sh}^{-2}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \nu(\omega) d\omega \quad (2.22)$$

которая выражает колебательную теплоемкость через фононную плотность состояний системы $\nu(\omega)$.

На рис. 2.8 для твердых растворов различной концентрации тяжелой изотопической примеси замещения в ГЦК кристаллической решетке с центральным взаимодействием ближайших соседей приведены температурные зависимости: относительного изменения фононной теплоемкости — верхний фрагмент; отношения теплоемкости к кубу температуры — средний фрагмент и

дебаевской температуры — нижний фрагмент.

Относительное изменение теплоемкости (верхний фрагмент) характеризует только лишь обогащение низкочастотной области фонового спектра при внедрении в кристалл тяжелых примесных атомов, которое характеризуется формированием низкотемпературного максимума на данной характеристике. Как видно на рис. 2.6, на фоновых плотностях состояний твердого раствора имеются максимумы при значении частоты $\omega \approx \omega_{ql}$. С ростом концентрации примеси величина этого максимума растет примерно пропорционально величине концентрации. При этом происходит медленная «перекачка» колебательных состояний из частотного интервала $\omega > \omega_{ql}$ в частотный интервал $\omega \leq \omega_{ql}$. Вследствие этого максимум на относительном изменении теплоемкости с ростом концентрации примеси растет, а его температура медленно снижается.

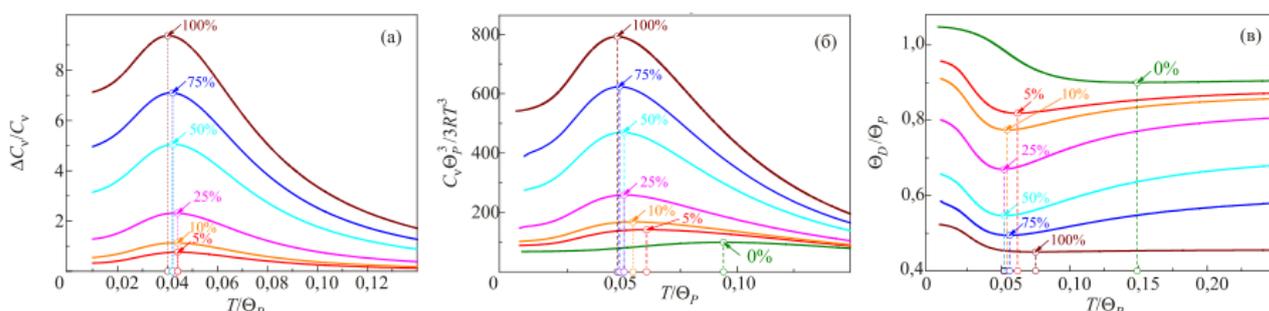


Рис 2.8 Эволюция с ростом концентрации тяжелой примеси: относительного изменения теплоемкости (а); отношения теплоемкости к кубу температуры (б) и температурной зависимости дебаевской температуры (в).

Максимум на отношении теплоемкости к кубу температуры (средний фрагмент) формируется из-за отклонения температурной зависимости теплоемкости от ее низкотемпературного предела. Данная величина характеризует уже не только обогащение низкочастотной области фонового спектра, но и, в какой то мере, обусловленное этим обогащением дополнительное отклонение фонового спектра от звукового, а фоновой плотности состояний от квадратичного дебаевского вида. Поэтому, как видно

на среднем фрагменте рис. 2.8, температура данного максимума с ростом концентрации уменьшается существенно быстрее, чем температура максимума на относительном изменении теплоемкости. В ряде работ (см., например, [82]) максимум на отношении $C(T)/T^3$ прямо отождествляют с бозонным пиком.

Более полную информацию об отклонении фононного спектра от дебаевского вида содержит температурная зависимость дебаевской температуры, представленная на нижнем фрагменте рис. 2.8. Отклонение закона дисперсии фононов от звукового обуславливается как дискретностью кристаллической решетки (см., например, [77]), так и рассеянием звуковых фононов на квазилокализованных состояниях [81]. Такое отклонение приводит к существенной зависимости величины Θ_D от температуры именно в низкотемпературной области и формированию на функции $\Theta_D(T)$ низкотемпературного минимума [77, 81]. Температура этого минимума, как показано в [77], определяется частотой первой особенности ван Хофа, на которой происходит торможение ряда акустических фононов (см. рис. 2.5(a)). Формирование на плотности фононных состояний квазилокального максимума, который, как было показано в предыдущем разделе, аналогичен рассмотренному в [81], определяет углубление минимума на зависимости $\Theta_D(T)$ и понижение его температуры. С ростом концентрации p от 0 до 50% минимум все более углубляется (на фоне общего понижения температуры Дебая) и падает его температура. При $p = 50\%$ раствор наиболее разупорядочен. При дальнейшем росте концентрации, как отмечалось в предыдущем разделе, беспорядок раствора снижается, в нем возникают кластеры тяжелых атомов, размер которых растет с увеличением p . Поэтому при дальнейшем понижении температуры Дебая минимум на ее температурной зависимости становится более пологим, а его температура несколько возрастает до значения, равного температуре минимума на зависимости $\Theta_D(T)$ исходной решетки, умноженной на квадратный корень из отношения масс (в нашем случае это $1/2$). Кривые для $p = 0\%$ и 100% подобны $\Theta_D(T)_{p=0} = 2\Theta_D(2T)_{p=1}$.

Таким образом, в настоящей главе Раздела 3 показана общность природы особенностей ван Хова, фононных кроссоверов Иоффе–Регеля и бозонных пиков как аномалий фононного спектра, обусловленных дополнительной дисперсией групповой скорости быстрораспространяющихся фононов (пропагонов) на медленных квазичастицах. Определены частотные интервалы пропагонной, диффузионной и локонной зон в кристаллах и неупорядоченных твердых растворах и установлено, что в упорядоченных кристаллических структурах роль пропагондиффузионной границы играет первая (самая низкочастотная) особенность ван Хова. На микроскопическом уровне проанализировано формирование бозонных пиков при рассеянии акустических фононов на квазилокализованных колебаниях в неупорядоченных твердых растворах и показано, что в пропагонной зоне колебательного спектра неупорядоченных твердых растворов на фононной плотности состояний формируются дополнительные сингулярности типа излома, аналогичные виду первой особенности ван Хова в идеальных кристаллах.

Рассмотрим теперь другую интересную задачу – колебательные характеристики кристалла, допированного примесью.

2.2. Низкотемпературные колебательные характеристики монокристалла InSe, интеркалированного никелем

Среди широкого спектра монокристаллов с сильной анизотропией, слоистые монокристаллы играют немаловажную роль, как в фундаментальных исследованиях [88, 89], так и технологических приложениях [90]. Слоистые полупроводники входят в их число [91]. Активное изучение таких кристаллов в прошлом веке было обусловлено как гипотезой реализации высокотемпературной сверхпроводимости [92] так и их практическим использованием в качестве хранилищ возобновляемой энергии [90, 93] и в системах накопления водорода [94]. В настоящее время эти кристаллы представляют большой интерес для создания N-барьерных структуры [38].

Интеркаляция этих полупроводников позволяет создать широкий спектр

новых соединений с уникальными свойствами и возможностями. Интеркалирование магнитоактивными компонентами приводит к построению структур, содержащих переменные полупроводниковые и магнитные активные слои. Такие структуры широко применяются в спинтронике, поскольку они обеспечивают оптическую и электрическую проводимость магнитных свойств [93].

Соединение индий-селен принадлежит к группе сильно анизотропных слоистых полупроводников ввиду сильных внутрислоевых ковалентных и слабых межслоевых ван-дер-ваальсовых связей. Наряду с другими слоистыми соединениями, индий-селен обладает свойством допирования примесных атомов другого рода в свою ван-дер-Ваальсову щель – индий-селен чрезвычайно интересен как интеркалянт. В результате сильной анизотропии химических связей, двумерной проводимости и непрямой обменной интеркаляцией между магнитными ионами посредством двумерного электронного газа, слоистые кристаллы обнаруживают ряд необычных оптических, транспортных и магнитных свойств [88, 89].

Во многих разупорядоченных системах, таких как стекла, полимеры, биологические материалы и наночастицы, в экспериментах по нейтронному [95, 96] и рентгеновскому [97, 98] рассеянию, также в спектре поглощения в терагерцевом диапазоне частот [99, 100] и калориметрических измерениях [101 – 103] наблюдается так называемый «бозонный пик». Бозонный пик представляет собой аномальное увеличение плотности колебательных состояний в низкочастотной области спектра. Общеизвестным является тот факт, что бозонный пик связан с состоянием беспорядка системы некоторого рода (нарушение порядка кристаллической решетки на микроскопическом уровне, разупорядоченные кристаллические структуры), однако, очевидно, по-разному проявляется в различных системах. Несмотря на широкие исследования бозонного пика, физические обоснования появления бозонного пика до сих пор неясны и являются предметом дискуссий. На данный момент существует множество теорий в попытке объяснить микроскопические причины появления бозонного пика [84, 95, 104 – 109]; все они

сформулированы для различных типов колебательных возбуждений. Некоторые из них приписывают его появление сильно локализованным возбуждениям, вызванных внутренним беспорядком, в то время как другие объясняют это распространением коллективных мод.

В настоящей главе Раздела 2 исследована низкотемпературная теплоемкость монокристаллов β -InSe, как чистых, так и интеркалированный никелем (с концентрациями $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 3, 5, 7$ и 10 ат.%) образцов. Приведены эмпирические данные из экспериментально-теоретического исследования, в котором диссертантка является соавтором, и их теоретическое обоснование [7]. Аномальное поведение на температурной зависимости относительного изменения теплоемкости ($\Delta C_{ph}/C_{ph}$) наблюдалось в случае всех рассматриваемых концентраций никеля в интеркалированном InSe.

2.2.1. Результаты эксперимента

Приведем основные результаты эксперимента совместной экспериментально-теоретической работы, в которой диссертант является соавтором. Для некоторых из них ниже приведено теоретическое обоснование.

На рис. 2.9 приведена структура β -индий-селена, для которого проводилось настоящее исследование. Кристалл представляет собой последовательность «сендвичей» моноатомных слоев Se–In–In–Se, соединенных между собой слабой ван-дер-ваальсовой связью. β -In-Se является кристаллом, принадлежащим гексагональной пространственной группе $P6_3/mmc$ (194) с двумя «сендвичами» Se–In–In–Se (8 томов) в одной элементарной ячейке и параметрами решетки $a = b = 0.40026 \text{ nm}$, $c = 1.66426 \text{ nm}$ [111].

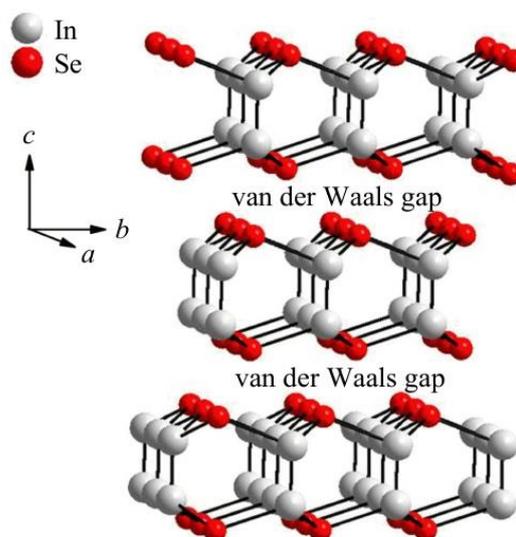


Рис. 2.9 Кристаллическая структура монокристалла β -InSe.

В результате проведенного рентгенофазового анализа было установлено, что полученный материал является гомогенным: в свободном состоянии не были обнаружены ни фазы замещения соединений InSe, ни свободный никель. Отсутствие дифракционного максимума, соответствующего металлической фазе никеля, отображает приоритетное влияние полей деформации – одного из главных факторов образования поперечных связей. Появление полей деформации происходит ввиду несогласованности параметров решетки кристалла и слоя допанта, что приводит к появлению nanoостровков конечного размера, состоящих из атомов внедрения. Так, атомы никеля, которые могут внедриться в ковалентные слои Se–In–In–Se, выбрасываются обратно в ван-дер-Ваальсову щель в процессе перехода кристалла в равновесное состояние.

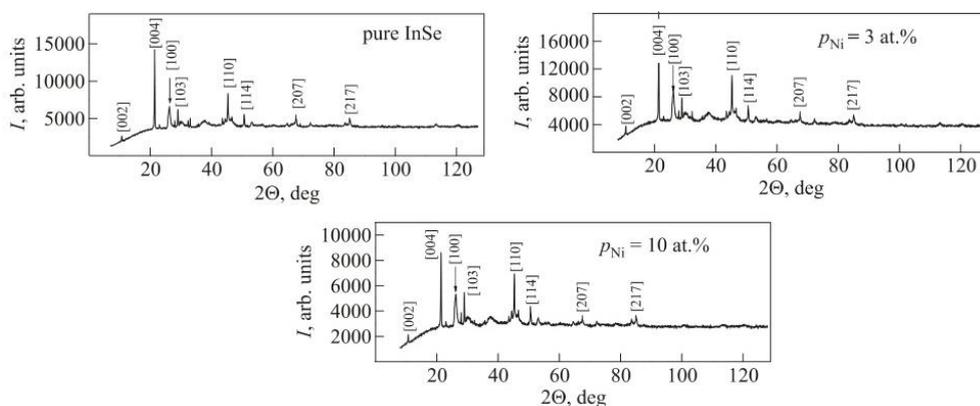


Рис. 2.10 Дифрактограммы чистого и интеркалированного различными концентрациями никеля монокристалла InSe.

Было показано, что величина параметра решетки a не зависит от концентрации допированного никеля (рис. 2.11).

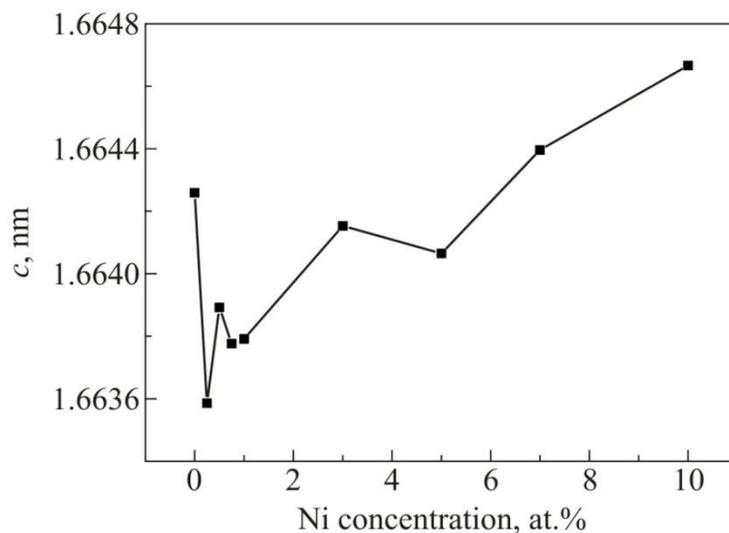


Рис. 2.11 Зависимость величины параметра решетки c от концентрации никеля в Ni_xInSe .

Была измерена теплоемкость в диапазоне температур 0.3 – 300 К в магнитном поле 0 и 9 Тл. показано, что как в случае чистой, так и в случае интеркалированной системы (с концентрациями Ni $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 3, 5, 7$ и 10 ат.%) теплоемкость в диапазоне 0.3 – 30 К не содержит особенностей и признаков каких-либо аномалий, соответствующих фазовым переходам (рис. 2.12). Магнитное поле величиной 9 Тл не оказывает влияния на теплоемкость интеркалированных образцов.

Основным различием теплоемкостей чистого и интеркалированного образцов является сдвиг кривых на графиках. Допирование никелем усиливает теплоемкость соединения Ni_xInSe в случае всех рассмотренных концентраций, кроме $x = 1$ ат. %, при которой теплоемкость уменьшается по сравнению с чистым InSe.

Как известно, InSe является изолятором и немагнитной системой при низких температурах. Следовательно, общая теплоемкость равна вкладу фонной подсистемы и выражается равенством $C = C_{ph}$. В случае самых низких температур (ниже 3 К), кривые температурной зависимости

теплоемкость находится в соответствии C_{ph} подчиняется кубической зависимости T^3 (аналогичный результат был получен в [112]). В результате интеркаляции индий-селена атомами никеля ожидается изменение в фононной подсистеме и дополнительный вклад (электрический и магнитный) в теплоемкость.

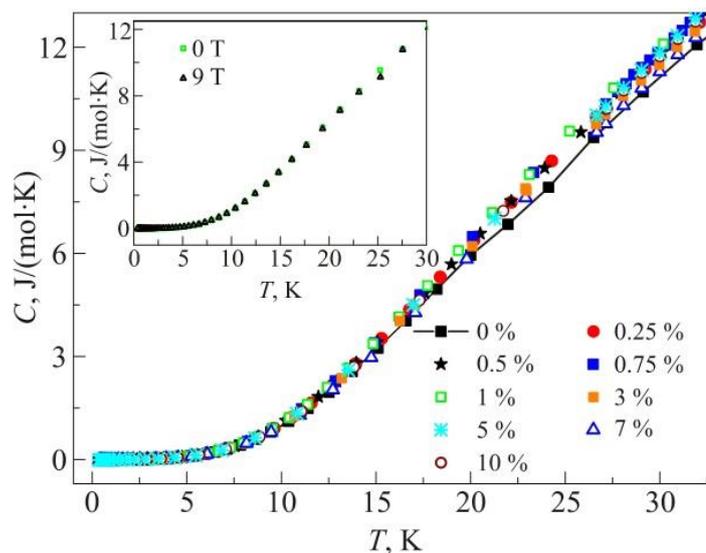


Рис. 2.12 Температурная зависимость теплоемкости $InSe$ и интеркалированного Ni_xInSe при $x = 0.25 - 10$ ат. % в диапазоне $0.3 - 30$ К. На вставке: теплоемкость Ni_xInSe при $x = 1$ ат. % в магнитном поле 0 и 9 Тл.

Приближенное значение величины общей теплоемкости всех интеркалированных образцов $InSeNi_x$ было получено по формуле, учитывающей фотонный и электрический вклады: $C = AT + \beta T^3$. Это выражение описывает экспериментальные данные теплоемкости Ni_xInSe только в относительно узком диапазоне $0.3 - 3$ К (см. рис. 2.13). в рассматриваемом случае, линейная зависимость, наблюдаемая при температурах ниже 3 К, вероятно, представляет собой комбинацию двух вкладов: вклада электронной подсистемы и вклада от туннельного эффекта, описанного Филлипсом и Андерсоном [113, 114] и обычно наблюдаемого на низкотемпературной теплоемкости разупорядоченных систем. Кубическая зависимость соответствует теплоемкости фононной подсистемы в Дебаевском

приближении. Для упрощения анализа, мы отделили линейный вклад AT от общей теплоемкости, поскольку, к примеру, его вклад в общую теплоемкость при 10 К равен всего 0.16% (для образца с $x = 10$ ат. %).

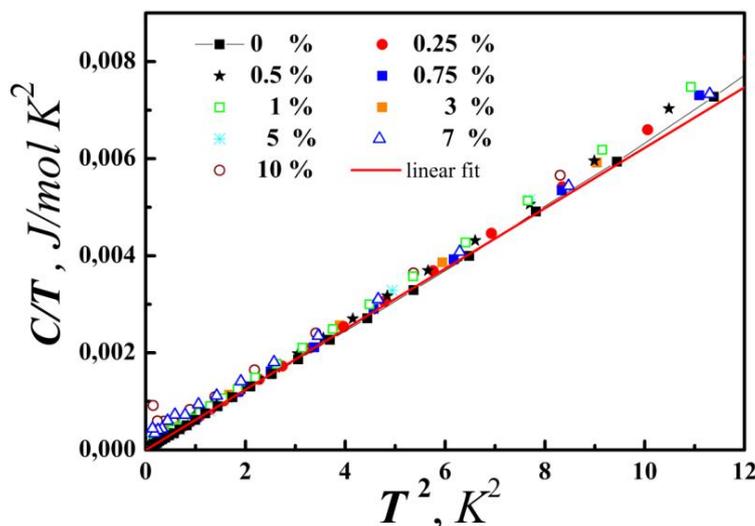


Рис. 2.13 Зависимость C/T от T^2 соединения Ni_xInSe с $x = 0 - 10$ ат. % в диапазоне температур 0.3 – 3.5 К и ее линейная аппроксимация.

Сосредоточим теперь наше внимание на том, как интеркалирование никелем влияет на фонную теплоемкость Ni_xInSe . На рис. 2.14 показана теплоемкость интеркалированного никелем индий-селена без линейного члена: зависимость $(C - AT) = T^3$ от температуры. Такое представление теплоемкости обычно используется для визуализации недебаевского вклада в теплоемкость, связанного с бозонным пиком. В результате эксперимента, для всех соединений наблюдался широкий пик с максимумом около 12.5 К.

В литературе такой максимум интерпретируется как бозонный пик. На наш взгляд, появление максимума указывает на ограничения в использовании приближение Дебая. Такие ограничения (в частности, для таких сложных структур, как $InSe$) вызваны сильной температурной зависимостью температуры Дебая в низкотемпературной области и другими, следующими из этого, причинами, не связанными с бозонным пиком. Из рис. 2.14 видим, что максимум появляется даже в случае чистого селенида индия, для которого бозонный пик не может появиться. Добавим, что для таких сложных структур,

как InSe, диапазон температур, в котором теплоемкость $C \sim T^3$, очень узок.

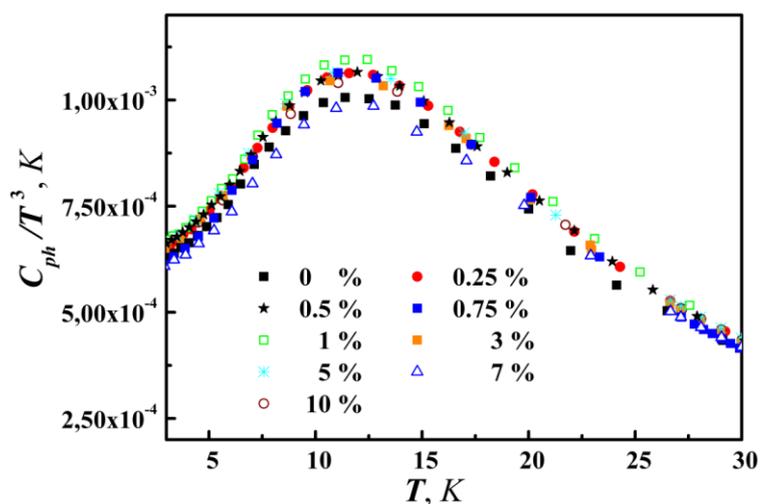


Рис. 2.14 Температурная зависимость фоновой теплоемкости Ni_xInSe ($x = 0 - 10$ ат. %) C/T^3 от T^3 .

В этой связи, для анализа фоновой теплоемкости, в случаях всех интеркалированных систем была рассмотрена зависимость $\Delta C_{ph}/C_{ph}$ от температуры T ($\Delta C_{ph}/C_{ph}$ vs. T). Здесь ΔC_{ph} – разность теплоемкостей интеркалированного и чистого InSe, C_{ph} соответствует теплоемкости C_{InSe} . Полученные зависимости $\Delta C_{ph}/C_{ph}$ vs. T для всех допированных образцов представлены на рис. 2.15; на них хорошо видны два пика: первый наблюдается при температуре около 8 К, второй был получен при приблизительно 23 К.

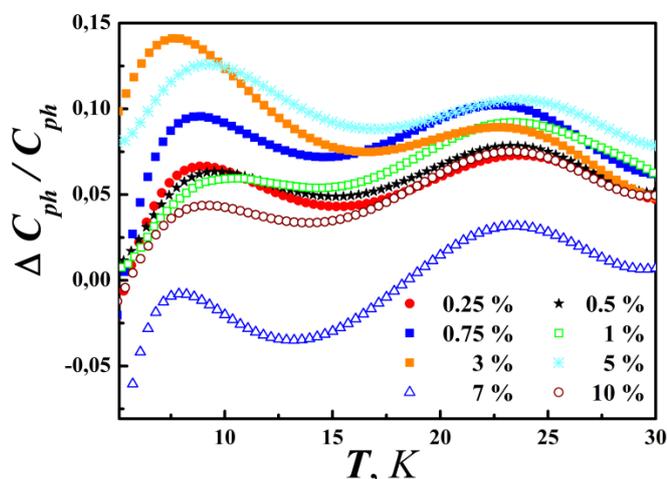


Рис. 2.15 Температурная зависимость относительного изменения фоновой теплоемкости Ni_xInSe ($x = 0.25 - 10$ ат. %).

Расположение этих двух пиков практически не зависит от величины концентрации. Аномальное поведение наблюдается для образца с концентрацией $x = 7$ ат. %, что, в отличие от всех других концентраций, обнаруживает отрицательный вклад в зависимость $\Delta C_{ph}/C_{ph}$ vs. T при приблизительно 20 К.

2.2.2. Теоретическая модель и расчет

Полуфеноменологический подход, основанный на описании теплоемкости в дебаевском приближении, был использован в ходе теоретического обоснования полученных экспериментальных результатов низкотемпературной теплоемкости интеркалированного селенида индия.

Как показано в обсуждении фононных спектров диселенида ниобия [115], равновесное межатомное расстояние между атомами селена (т.е., межатомное расстояние, соответствующее минимуму потенциала, который описывает ван-дер-Ваальсово взаимодействие между атомами селена) равно расстоянию между ближайшими друг к другу атомами селена, лежащими на противоположных сторонах Ван-дер-Ваальсовой щели, и составляет $\sim 3.5 \text{ \AA}$. Такое расстояние между атомами Se не соответствуют состоянию равновесия, характеризующему минимумом потенциала взаимодействия между этими атомами. Устойчивость решетки обеспечивается следующими факторами:

- а) взаимодействие между атомами индия и селена, не являющимися ближайшими соседями;
- б) взаимодействие между атомами «сэндвичей» через Ван-дер-Ваальсову щель, разделяющую их.

Таким образом, допирование индий-селена любыми примесными атомами в ван-дер-Ваальсову щели неизбежно приводит к реорганизации атомов. Более того, допирование приведет к изменению величин силовых констант, описывающих взаимодействие между атомами на берегах ван-дер-Ваальсовой щели (как это происходит в графите и диселенида ниобия [116]). Изменение структуры и межатомных взаимодействий может проявляться по-

разному для разных концентраций интеркалянта, что ставит под сомнение возможность восстановления значений силовых константы в соответствии с акустическими, оптическими, и нейтронными экспериментами. В этой связи, разумным представляется применить полуфеноменологический подход, основанный на рассмотрении теплоемкости в приближении Дебая и модифицированный в [84] для лучшего описания низкотемпературной теплоемкости интеркалированного InSe.

Модель Дебая основана на аппроксимации фононного спектра акустических волн с линейной дисперсией. Действительно, при низких температурах основной вклад в фононную теплоемкость вносят низкие частоты, т.е., длинноволновые фононы с линейной дисперсией. Тем не менее, многочисленные экспериментальные и теоретические данные показывают, что $\Theta_D(T)$ существенно зависит от температуры, самая сильная зависимость $\Theta_D(T)$ наблюдается при низких температурах. В работе [84] предложена формула для полноценного количественного описания теплоемкости кристаллов при низких температурах:

$$C_v(T) = 3R \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^2 \sinh^{-2} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \times \left\{ (1 - \mu) \nu_D(\omega) + \mu \delta(\omega - \omega^*) \right\} d\omega \quad (2.23)$$

где $\nu_D(\omega) \equiv 3\omega^2/\omega_D^3$ – функция распределения Дебая, $\mu \sim 0.2$.

Для более точного описания теплоемкости при низких температурах в кристаллах с существенной анизотропией упругих модулей и силовых постоянных, необходимо рассмотреть два «различные» температуры Дебая: одна для колебаний, поляризованных вдоль направления сильных связей, другая – для колебаний, поляризованных в направлении слабых связей. В случае InSe, вместо $\nu_D(\omega)$ мы используем $\tilde{\nu}_D(\omega)$:

$$\tilde{\nu}_D(\omega) = \frac{2}{3} \nu_D^{(\parallel)}(\omega) + \frac{1}{3} \nu_D^{(\perp)}(\omega) = \frac{2\omega}{\omega_{\parallel}^3} + \frac{\omega}{\omega_{\perp}^3} \quad (2.24)$$

Значения ω_{\parallel} и ω_{\perp} могут быть определены через модули упругости кристалла. Используя данные из [112] ($C_{11} \approx 7.3 \cdot 10^{10}$ Па, $C_{12} \approx 2.7 \cdot 10^{10}$ Па, $C_{13} \approx 3.0 \cdot 10^{10}$ Па, $C_{33} \approx 3.6 \cdot 10^{10}$ Па, $C_{44} \approx 1.2 \cdot 10^{10}$ Па), а также данные по температуре Дебая чистого селенида индия ($\Theta_D^{(0)} = \sqrt[3]{3\Theta_{\parallel}\Theta_{\perp}/(\Theta_{\parallel} + 2\Theta_{\perp})} \approx 286$ K), в случае получим InSe $\Theta_{\parallel}^{(0)} \approx 301.6$ K, $\Theta_{\perp}^{(0)} \approx 262.4$ K. Функция

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_0(\omega) &= \frac{2}{3} \nu_D^{(\parallel)}(\omega) + \frac{1}{3} \nu_D^{(\perp)}(\omega) = \\ &= 0.8 \left(\frac{2\omega}{\omega_{\parallel}^3} + \frac{\omega}{\omega_{\perp}^3} \right) + 0.2 \left[\frac{2}{3} \delta\left(\frac{\omega_{\parallel}}{2}\right) + \frac{2}{3} \delta\left(\frac{\omega_{\perp}}{2}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

представлена на рис. 2.16 (зеленые линии 1).

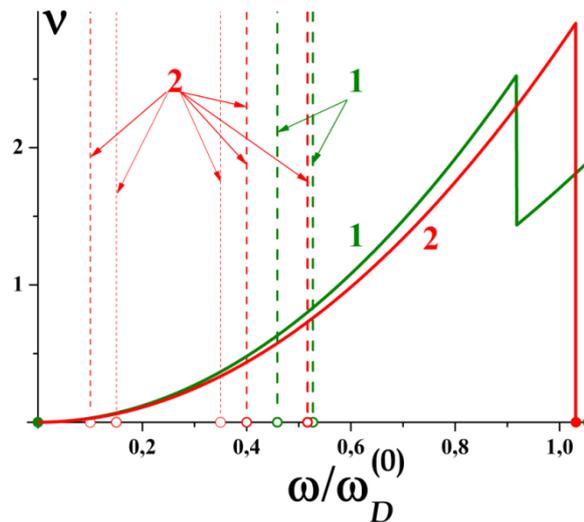


Рис. 2.16 Приближение фононных плотностей и комбинация функций распределения Дебая и Эйнштейна.

Интеркаляция приводит к некой изотропизацией селенида индия. Кроме того, наблюдается целый ряд острых резонансных уровней, соответствующих колебаниям примесных атомов вдоль различных кристаллографических направлениях (при низких концентрациях интеркалянта). Вклад этих уровней аддитивен. Красные линии (линии 2) на рис. 2.16 отображают функцию

$$\begin{aligned}
 v_{\text{inter}}(\omega) &= \frac{2}{3}v_{\text{inter}}^{(\parallel)}{}_D(\omega) + \frac{1}{3}v_{\text{inter}}^{(\perp)}{}_D(\omega) = \\
 &= 0.8 \frac{3\omega}{\tilde{\omega}_D^3} + 0.2\delta \frac{\tilde{\omega}_D}{2} + \sum_i \tilde{\mu}_i \delta \left(\frac{\tilde{\omega}_\perp}{2} \right)
 \end{aligned}
 \tag{2.26}$$

где $\tilde{\Theta}_D \equiv \hbar \tilde{\omega}_D / k \approx 295 \text{ K}$, а величины $\tilde{\mu}_i$ и $\tilde{\omega}_i$, характеризуют аддитивные дискретные уровни, приведены в Табл. 2.1.

Таблица 2.1.

Величины $\tilde{\mu}_i$ и $\tilde{\omega}_i$, характеризующие аддитивные дискретные уровни.

$\tilde{\omega}_i / \tilde{\Theta}_D^{(0)}$	0.1	0.15	0.35	0.4
$\tilde{\mu}_i, p = 3\%$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0	$2 \cdot 10^{-2}$
$\tilde{\mu}_i, p = 7\%$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$

Отметим также, что близко расположенные дискретные энергетические уровни в зоне квазинепрерывного спектра обнаруживают наличие острого резонансного пика конечной ширины в спектре. Максимумы такого рода при очень малых концентрациях примеси хорошо известны в квазилокальных колебаниях (см., например, [117]). С увеличением концентрации x (в нашем случае $x = 3$ и $x = 7$ ат. %) рассеяние длинноволновых акустических фононов на уровнях квазилокальных колебаний примесных атомов может быть интерпретировано как формирование так называемого бозонного пика [84, 104, 109] в фононном спектре. Обратим внимание на то, что формирование бозонного пика в фононных спектрах более простых соединений (напр., твердый раствор Kr–Ar) может привести к мультиэкстремальной зависимости $\Delta C_{ph} / C_{ph}$ [108].

В нашем случае, интеркаляция индий-селена никелем оказывает влияние на большое количество силовых постоянных, что приводит к появлению еще большего числа экстремумов на температурной зависимости относительного

изменения теплоемкости. Расширение этих резонансных пиков с увеличением концентрации мы объясняем появлением новых дискретных уровней вблизи существующих, интенсивность которых, в свою очередь, уменьшается.

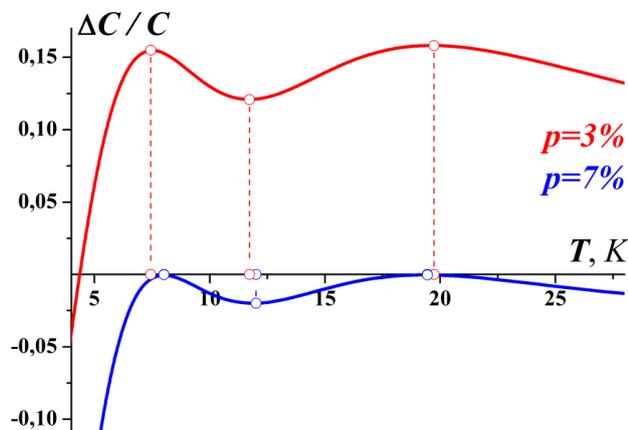


Рис. 2.17 Относительное изменение теплоемкости интеркалированного InSe.

На рис. 2.17 представлены соотношения $\Delta C_{ph}/C_{ph}$, соответствующие фоновым плотностям, приведенным на рис. 2.16.

Таким образом, в главе демонстрируем, наличие нескольких экстремумов на температурной зависимости относительного изменения теплоемкости селенида индия в случае интеркаляции никелем может быть объяснено появлением квазилокальных атомных колебаний интеркалянта и их рассеянием на длинноволновых акустических фононах, в основном связанных с атомным движением в кристаллической матрице.

Выводы

1. Показано, что обогащение низкочастотной области фононного спектра обусловлено не только формированием квазилокализованных состояний, но и уменьшением скорости распространения длинноволновых акустических фононов за счет их рассеяния на этих состояниях. Для того чтобы результаты такого замедления отчетливо проявились в виде максимумов на отношении фонной плотности состояний к квадрату частоты (бозонных пиков) или дополнительных сингулярностей типа кроссоверов Иоффе–Регеля в

пропагонной зоне необходимо выполнение некоторых условий. Во-первых, частота рассеивающих квазилокальных состояний должна быть достаточно низкой, поэтому «мощность дефекта» должна быть достаточно большой. Во-вторых, размер дефектного кластера должен быть достаточно большим (не менее двух межатомных расстояний) для чего требуется достаточно высокая $p \sim 15-20\%$ концентрация дефектов. Второе условие означает появление в системе еще одного параметра размерности длины l — пробега фонона за период колебаний, значение которого должно превышать межатомное расстояние. В нашем случае l играет роль параметра разупорядочения. При выполнении данных условий, как отмечалось в [81], континуальное приближение становится неприменимым даже для описания длинноволновых фононов.

2. Проанализировано влияние формирования квазилокализованных колебательных состояний и рассеяния на них быстрых акустических фононов на низкотемпературную теплоемкость. Показана связь с положением пропагон-диффузионной границы температуры и величины максимумов на температурных зависимостях относительного изменения теплоемкости и отношения теплоемкости к кубу температуры, а также усиления температурной зависимости дебаевской температуры.

3. Отметим, что квазилокализованные колебания, на которых происходит рассеяние быстрых акустических фононов, могут быть ангармоничными (см., например, [80]). Однако, как видно из приведенных в настоящем Разделе результатов, полученных в чисто гармоническом приближении, ангармонизм колебаний не является причиной ни бозонных пиков, ни отклонения колебательных характеристик от дебаевского вида и возникновения у Θ_D температурной зависимости.

4. Для системы системы InSe с примесями Ni проанализировано низкотемпературное поведение фононной теплоемкости селенида индия, интеркалированного никелем. Приведены теоретические обоснования изменения фононной теплоемкости, вызванные интеркаляцией. Выдвинуто

предположение, что допирование InSe атомами никеля приводит к реконфигурации атомов и изменению как силовых постоянных, характеризующих взаимодействие между атомами в границах ван-дер-Ваальсовой щели, так и межслоевого взаимодействия между атомами в «сэндвичах» и внутрислоевого взаимодействия в них.

5. Наличие двух пиков на температурной зависимости относительного изменения теплоемкости интеркалированного InSe мы объясняем появлением квазилокальных атомных колебаний интеркалянта и их рассеяния на длинноволновых акустических фононах, связанных в основном с движением атомов в кристаллической матрице. Именно эти факторы приводят к образованию бозонного пика, проявляющегося на многоэкстремальной температурной зависимости $\Delta C_{ph}/C_{ph}$ рассматриваемых систем.

РАЗДЕЛ 3

УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ, ФОНОННЫЙ СПЕКТР И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КРИСТАЛЛОВ С ОЦК СТРУКТУРОЙ

В настоящем Разделе рассмотрены колебательные характеристики идеальных кристаллов, дано описание интересующих моделей и проведены соответствующих вычисления термодинамических характеристик (теплоемкости и среднеквадратических смещений). Рассмотрены условия упругой устойчивости и динамика решетки объемно-центрированного кубического кристалла с взаимодействием Ван-дер-Ваальса между атомами. Показано, что для потенциалов, которыми обычно описывается такое взаимодействие в кристаллах, ОЦК структура может существовать только как метастабильное состояние в узком интервале значений постоянной решетки. Проанализирован характер потери устойчивости ОЦК кристаллической структурой на границах разрешенного интервала межатомных расстояний: плавление на верхней границе и переход в другую кристаллическую структуру на нижней. Причем в последнем случае фононный спектр проявляет двумерные особенности, а низкотемпературные колебательные характеристики хорошо описываются двумерной дебаевской моделью [5].

3.1. Ван-дер-ваальсово взаимодействие в кристаллических телах

Ван-дер-ваальсовое взаимодействие между атомами и молекулами имеет место всегда и, поэтому, в той или иной степени присуще всем конденсированным системам. Во многих кристаллах существуют и другие типы межатомного взаимодействия (ковалентное, металлическое и пр.), которые обеспечивают гораздо более высокие значения энергии связи. На фоне этих взаимодействий ван-дер-ваальсовы силы являются малой (часто пренебрежимо малой) поправкой и незначительно проявляются как при формировании кристаллической структуры, так и в квазичастичных спектрах и

обусловленных этими спектрами физических характеристиках.

Вместе с тем во многих соединениях роль ван-дер-ваальсовых сил является определяющей. Так, например, в сильно анизотропных слоистых кристаллах, которые являются важным конструкционным элементом современных нанотехнологий, межслоевое взаимодействие, как правило, обусловлено именно силами Ван-дер-Ваальса, а в одном из наиболее важных и интересных представителей данного класса – кристалле графита – ван-дер-ваальсовое взаимодействие определяет не только слабую связь между атомами различных графеновых монослоев, формирующих его решетку [69, 118, 119], но и связь между атомами из одного слоя, более удаленными друг от друга, чем первые ближайшиe соседи [119]. Это взаимодействие носит характер отталкивания и отнюдь не является слабым. Поскольку ковалентное взаимодействие (очень сильное и очень близкоедействующее) обуславливает притяжение первых ближайших соседей в одном графеновом слое, то его суперпозиция с ван-дер-ваальсовым отталкиванием между более удаленными друг от друга атомами приводит к очень высокому значению изгибной жесткости графеновых монослоев в графите [120], что обеспечивает устойчивость его структуры до очень высоких температур (температура плавления графита $T_{\text{т}} \approx 3850 \pm 50^\circ\text{C}$ [118]), а также формирует характерную квазизгибную моду в фононном спектре данного соединения [69, 118, 120].

Кроме того, существует широкий класс кристаллических соединений, в которых ван-дер-ваальсовое взаимодействие является единственным, определяющим их структуру и физические свойства. Это так называемые молекулярные кристаллы, которые также называют ван-дер-ваальсовыми или криокристаллами. Последнее название связано с тем, что кристаллическая фаза данных соединений наблюдается исключительно при низких температурах (как правило, температура плавления $T_{\text{т}} \in [20\text{K}, 150\text{K}]$), а при комнатных температурах эти вещества газообразны. Наиболее характерными представителями чисто ван-дер-ваальсовых кристаллов являются кристаллы отвердевших инертных газов: Ne, Ar, Kr, Xe, температура плавления которых

либо меньше их дебаевской температуры, либо весьма незначительно ее превосходит (см. Табл. 3.1).

Таблица 3.1

Температуры плавления и дебаевские температуры ГЦК кристаллов
отвердевших инертных газов [121]

	Ne	Ar	Kr	Xe
Θ_D, K	74,6	93,3	71,1	64,0
T_{tr}, K	24,7	83,8	115,8	161,4

Особое место занимает гелий, который из-за высоких амплитуд нулевых колебаний при атмосферном давлении не переходит в кристаллическое состояние вплоть до нулевой температуры. Даже при температурах около 0 К, как видно из рис. 1.1 [26], кристаллизация гелия происходит при давлении выше 25 бар.

В отличие от «тяжелых» инертных газов, которые кристаллизуются в гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку с группой симметрии O_h , содержащую один атом в элементарной ячейке, кристаллы Ne имеют, при большинстве значений давления и температуры гексагональную плотно упакованную (ГПУ) структуру с двумя атомами в элементарной ячейке (группа симметрии D_{6h}^4). Обе эти структуры являются плотно упакованными, что для ван-дер-ваальсовых кристаллов представляется вполне естественным, так как потенциал, описывающий ван-дер-ваальсовое взаимодействие между атомами, является парным и изотропным $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(|\mathbf{r}|) = \varphi(r)$, где \mathbf{r} – вектор, соединяющий взаимодействующие атомы.

Вместе с тем, на P - T -диаграмме отчетливо виден узкий участок, соответствующий кристаллической фазе с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой. Эта структура не является плотно упакованной и, в отличие от плотно упакованных структур, неустойчива при взаимодействии

только первых ближайших соседей (см., например, [122]). Обычно ОЦК структура присуща кристаллам веществ, в которых потенциал межатомного взаимодействия анизотропен, то есть $\varphi(\mathbf{r}) \neq \varphi(|\mathbf{r}|)$, а зависит и от угловых переменных. Так, в ОЦК структуру кристаллизуются щелочные и переходные металлы, а также барий, церий, европий и т. п. Возможность формирования ОЦК структуры у ван-дер-ваальсовых кристаллов не представляется очевидной. Отметим, что в работах [123, 124], а также в ряде других работ показано, что ОЦК фаза в ван-дер-ваальсовых кристаллах термодинамически неустойчива и является, в лучшем случае, метастабильной.

Таким образом, с учетом всего вышесказанного, представляется интересным и актуальным методами микроскопической динамики кристаллической решетки и теории упругости исследовать условия устойчивости, фоновые спектры и колебательные характеристики ОЦК кристаллов с изотропным ван-дер-ваальсовым взаимодействием между атомами. Именно этим исследованиям посвящен настоящий Раздел.

3.2. Объемно-центрированная кубическая решетка.

Структура, матрицы силовых постоянных и упругие модули

Объемно-центрированная кубическая решетка, образуется вложением одна в одну двух простых кубических решеток таким образом, что вершины одного куба находятся в центрах тяжести другого. Такая структура будет устойчивой при взаимодействии, как минимум, первых и вторых ближайших соседей. На рис. 3.1 в качестве примера приведена ОЦК кристаллическая решетка ионного кристалла CsCl.

Видно, что в объеме a^3 данной решетки содержится два атома (a – ребро куба). Также из рис. 3.1 (правый фрагмент) видно, что при учете взаимодействия только между ближайшими соседями данная решетка может сложиться вдоль направления $[1\ 1\ 0]$.

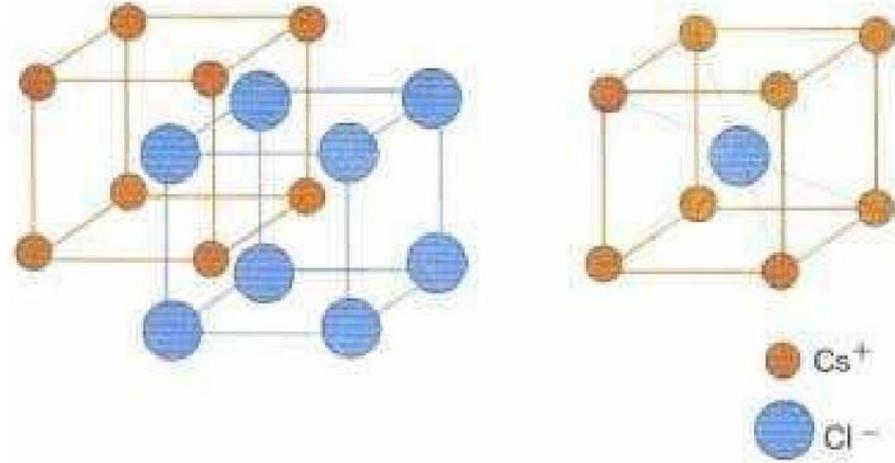


Рис 3.1 Объемно-центрированная кристаллическая решетка ионного кристалла $CsCl$.

Из общих симметричных соображений (см., например, [26]) матрицы силовых постоянных имеют следующую структуру:

- для ближайших соседей

$$\Phi_{ik} \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right) = - \begin{pmatrix} \alpha_1 & \gamma & \gamma \\ \gamma & \alpha_1 & \gamma \\ \gamma & \gamma & \alpha_1 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

- для вторых соседей

$$\Phi_{ik}(a, 0, 0) = - \begin{pmatrix} \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_2 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Остальные матрицы силовых постоянных получаются из (3.1) и (3.2) с помощью операций симметрии группы O_h . Из условия трансляционной инвариантности (см., например, [69])

$$\sum_{r'} \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 0 \Rightarrow \Phi_{ik}(0, 0, 0) = (8\alpha_1 + 2\alpha_2 + 6\beta_2) \cdot \delta_{ik} \quad (3.3)$$

где δ_{ik} – символ Кронекера. Поскольку в ОЦК кристаллической решетке каждый атом является центром инверсии (см., например, [69, 122]), условие вращательной инвариантности

$$\sum_{r'} \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') x'_l = \sum_{r'} \Phi_{il}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') x'_k \quad (3.4)$$

выполняется тождественно. В (3.4) x'_l – компонента радиус-вектора \mathbf{r}' e_{ikl} – антисимметричный единичный тензор третьего ранга, аксиальный вектор $\mathbf{\Omega}$ описывает жесткий поворот кристалла как целого и $u_i(\mathbf{r}') = e_{ikl}\mathbf{\Omega}_k x_l(\mathbf{r}')$.

Поскольку в кристаллах кубической симметрии все координаты преобразуются по одному трехмерному неприводимому представлению группы O_h , условие симметрии тензора упругих модулей относительно перестановки пар индексов ($c_{iklm} = c_{lmik}$), которое обеспечивает переход уравнений динамики решетки, также выполняется тождественно:

$$m(\mathbf{r})\ddot{u}_i(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{r}',k} \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')u_k(\mathbf{r}') \quad (3.5)$$

в уравнения теории упругости

$$\rho\ddot{u}_i = c_{iklm}\nabla_k\nabla_l u_m \quad (3.6)$$

Компоненты тензора упругих модулей связаны с параметрами решетки и силовыми постоянными кристалла следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} c_{iklm} &= b_{iklm} + b_{kmil} - b_{lmki} \\ b_{iklm} &= -\frac{1}{2V_0}\sum_{\Delta}\Phi_{ik}(\Delta)\cdot\Delta_l\Delta_m \end{aligned} \quad (3.7)$$

где $\Delta \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Для кубического кристалла выражения (3.7) можно записать как

$$\begin{aligned} c_{xxxx} &= c_{yyyy} = c_{zzzz} = -\frac{1}{2V_0}\sum_{\Delta}\Phi_{xx}(\Delta)\cdot\Delta_x^2; \\ c_{xxyy} &= c_{yyzz} = c_{xxzz} = -\frac{1}{2V_0}\sum_{\Delta}\{\Phi_{xy}(\Delta)\cdot\Delta_x\Delta_y - \Phi_{xx}(\Delta)\cdot\Delta_y^2\}; \\ c_{xyxy} &= c_{yzyz} = c_{xzxz} = -\frac{1}{2V_0}\sum_{\Delta}\Phi_{xx}(\Delta)\cdot\Delta_y^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

В так называемых фойгтовских обозначениях: $xx \leftrightarrow 1$; $yy \leftrightarrow 2$; $zz \leftrightarrow 3$; $yz \leftrightarrow 4$; $xz \leftrightarrow 5$; $xy \leftrightarrow 6$ (см., например, [69]) трехмерный тензор четвертого ранга c_{iklm} , симметричный относительно перестановок пар индексов, можно записать в виде шестимерной симметричной матрицы C_{ik}

$$C_{ik} = \frac{2}{a} \begin{pmatrix} \alpha_1 + \alpha_2 & 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & 0 & 0 & 0 \\ 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & \alpha_1 + \alpha_2 & 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & 0 & 0 & 0 \\ 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & \alpha_1 + \alpha_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_1 + \beta_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 + \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 + \beta_2 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Условием упругой устойчивости кристалла будет положительная определенность матрицы (3.9), то есть выполнение следующих неравенств:

$$C_{11} = \alpha_1 + \alpha_2 > 0; \quad (3.10)$$

$$D_{22} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} \end{vmatrix} = (C_{11} + C_{12})(C_{11} - C_{12}) = (\alpha_2 - \beta_2 + 2\gamma)(2\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_2 - 2\gamma) > 0; \quad (3.11)$$

$$D_{33} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{vmatrix} = (C_{11} - C_{12})^2 (C_{11} + 2C_{12}) = \\ = (-\alpha_1 + \alpha_2 - 2\beta_2 + 4\gamma)(2\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_2 - 2\gamma)^2 > 0; \quad (3.12)$$

$$C_{44} = C_{55} = C_{66} = \alpha_1 + \beta_2 > 0; \quad (3.13)$$

В следующей главе Раздела будут проанализированы условия выполнения этих неравенств для ОЦК кристаллов с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между атомами.

3.3. Упругая устойчивость ОЦК структуры ван-дер-ваальсовых кристаллов

Как уже отмечалось в предыдущем параграфе, Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие между атомами может быть описано с помощью парного изотропного потенциала: $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(|\mathbf{r}|) = \varphi(r)$. В этом случае для матрицы силовых постоянных $\Phi_{ik}(\Delta) = \partial^2 U / \partial u_i(\mathbf{r}) \partial u_k(\mathbf{r} + \Delta)$ можно записать:

$$\Phi_{ik}(\Delta \neq 0) = -\xi(\Delta) \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2} - \beta(\Delta) \delta_{ik} \quad (3.14)$$

где

$$\beta(\Delta) \equiv \frac{\varphi'(\Delta)}{\Delta}; \xi(\Delta) \equiv \varphi''(\Delta) - \beta(\Delta). \quad (3.15)$$

Для рассматриваемой в настоящей работе ОЦК кристаллической решетки с взаимодействием первых и вторых соседей

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\xi(r_1)}{3} + \beta(r_1); & \gamma &= \frac{\xi(r_1)}{3}; & r_1 &= \frac{a\sqrt{3}}{2}; \\ \beta_2 &= \beta(r_2); & \alpha_2 &= \xi(r_2) + \beta(r_2); & r_2 &= a. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Таким образом, для каждого потенциала межатомного взаимодействия $\varphi(r)$ система неравенств (3.10) – (3.13) определит интервал допустимых значений межатомного расстояния r'_1 или постоянной решетки $a = 2r_1/\sqrt{3}$, при которых данная решетка будет устойчивой. Определим эти интервалы для некоторых потенциалов, наиболее часто используемых при описании ван-дер-ваальсового взаимодействия.

3.3.1. Потенциал Леннарда-Джонса (6-12)

Потенциал Леннарда-Джонса (6-12), часто называемый просто потенциалом Леннарда-Джонса (или L-J-потенциалом), наиболее часто используется для межатомного взаимодействия в ван-дер-ваальсовых кристаллах (см., например, [69, 121]). Обычно он записывается в виде

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.17)$$

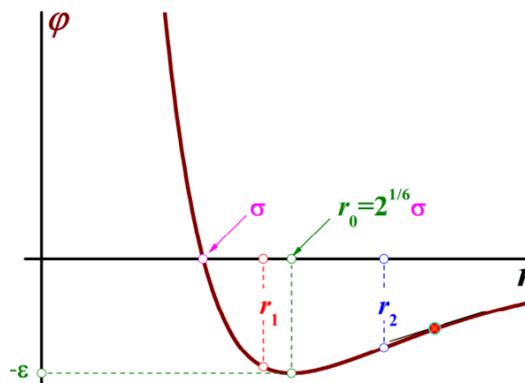


Рис. 3.2 Потенциал Леннарда-Джонса L-J (6, 12).

На рис. 3.2 представлен вид потенциальной кривой и проиллюстрирован смысл входящих в (3.17) параметров: $\sigma = r_0/\sqrt[6]{2}$ и $\varepsilon = \varphi(r_0)$ (r_0 – равновесное расстояние, то есть $r_0: \varphi'(r_0) = 0$). Оказывается удобным перейти в (3.17) от переменных σ и ε перейти к переменным r_0 и $\alpha_0 \equiv \varphi''(r_0)$

$$\varphi(r) = \frac{\alpha_0}{72} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (3.18)$$

Тогда из (3.14) – (3.15) следует:

$$\beta(r) = \frac{\varphi'(r)}{r} = \frac{\alpha_0}{6r_0^2} \left(\frac{r_0}{r} \right)^8 \left[1 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]; \quad (3.19)$$

$$\xi(r) = \varphi''(r) - \frac{\varphi'(r)}{r} = \frac{\alpha_0}{3r_0^2} \left(\frac{r_0}{r} \right)^8 \left[7 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 - 4 \right].$$

Решения неравенств (3.10) – (3.13) с учетом (3.16) и (3.19) имеют вид

$$\alpha_1 + \alpha_2 > 0 \Rightarrow r_1 < r_0 \cdot \sqrt[6]{\frac{265517}{190784}} \approx 1.05664 \cdot r_0; \quad (3.20)$$

$$\left| \begin{array}{cc} \alpha_1 + \alpha_2 & 2\gamma - (\alpha + \beta_2) \\ 2\gamma - (\alpha + \beta_2) & \alpha_1 + \alpha_2 \end{array} \right| > 0 \Rightarrow r_1 \in \left[\sqrt[6]{\frac{265303}{193280}} \cdot r_0; \sqrt[6]{\frac{1631}{416}} \cdot r_0 \right] \approx [1.06073 \cdot r_0; 1.25572 \cdot r_0]; \quad (3.21)$$

$$\left| \begin{array}{ccc} \alpha_1 + \alpha_2 & 2\gamma - (\alpha + \beta_2) & 2\gamma - (\alpha + \beta_2) \\ 2\gamma - (\alpha + \beta_2) & \alpha_1 + \alpha_2 & 2\gamma - (\alpha + \beta_2) \\ 2\gamma - (\alpha + \beta_2) & 2\gamma - (\alpha + \beta_2) & \alpha_1 + \alpha_2 \end{array} \right| > 0 \Rightarrow r_1 < \sqrt[6]{\frac{92855}{64704}} \cdot r_0 \approx 1.06205 \cdot r_0; \quad (3.22)$$

$$\alpha + \beta_2 > 0 \Rightarrow r_1 < \sqrt[6]{\frac{173663}{66368}} \cdot r_0 \approx 1.17388 \cdot r_0. \quad (3.23)$$

Решения (3.20) и (3.21) несовместны, и, следовательно, при ван-дер-ваальсовом взаимодействии с потенциалом L-J (6, 12) ОЦК структура

неустойчива. Однако «нестыковка» данных решений всего $\approx 0.039 \cdot r_0$, и малые отклонения в виде потенциала могут привести к образованию некоторой (возможно метастабильной) ОЦК структуры. Это согласуется с выводами, сделанными в [123, 124] из термодинамических соображений.

3.3.2. Потенциал Азиза

Для описания межатомного взаимодействия в твердом гелии часто используют более сложный и громоздкий, чем L-J-потенциал многопараметрический потенциал Азиза [125] (см. рис. 3.3).

$$\begin{aligned}\varphi(r) &= \varphi_0 \cdot \tilde{\varphi}(r/r_0); \\ \tilde{\varphi}(x) &= A \exp(-\alpha x) - \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right) \cdot H(x); \\ H(x) &= \exp \left[- \left(\frac{D}{x} - 1 \right)^2 \right].\end{aligned}\tag{3.24}$$

Входящие в этот потенциал 8 параметров определяются эмпирически. Они приведены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2.

Параметры потенциала Азиза [126]

φ_0, K	$r_0, \text{Å}$	A	α	D	C_6	C_8	C_{10}
10.8	2.9673	544850	13.3534	1.2413	1.3732	0.4254	0.1781

На рис. 3.3 представлены как вид этого потенциала в зависимости от межатомного расстояния $r = r_1$, так и в зависимости от величины межатомного расстояния значений силовых констант ξ и β (2.16), упругих модулей C_{11} (3.10) и C_{66} (3.13), а также определителей D_{22} (2.11) и D_{33} (3.12). Видно, что потенциал Азиза, как и ранее рассмотренный потенциал L-J (6-12) приводит к упругой неустойчивости ОЦК кристаллической решетки. Однако, как и в случае потенциала L-J (6-12) «нестыковка» интервалов значений межатомных расстояний мала и существование метастабильных фрагментов ОЦК кристаллической структуры, имеющих конечный объем, представляется возможным.

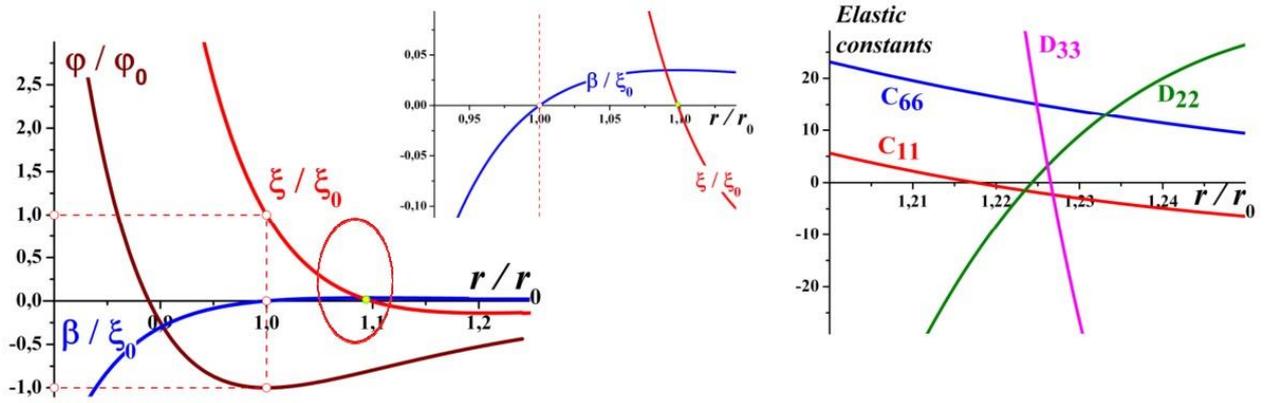


Рис 3.3 Потенциал Азиза и зависимости от межатомного расстояния силовых и упругих констант ($\xi_0 = \alpha_0$).

3.3.3. Потенциалы типа L-J (6, m), обеспечивающие упругую устойчивость ОЦК кристаллической фазы

В потенциалах, которые описывают межатомное взаимодействие в ван-дер-ваальсовых кристаллах, слагаемое, ответственное за притяжение обусловлено силами Ван-дер-Ваальса и, действительно, $\propto r^{-6}$ (возможны уточнения в виде еще сильнее затухающих с расстоянием членов, как, например, в потенциале Азиза). Слагаемое, ответственное за отталкивание на малых расстояниях может, вообще говоря, существенно зависеть и от типа взаимодействующих атомов и от кристаллической структуры. Именно с изменением «отталкивательной» части потенциала мы связывали надежды на существование ОЦК кристаллической структуры в ван-дер-ваальсовых кристаллах, хотя бы как метастабильного состояния. Определим принципиальную возможность существования такой структуры в рамках потенциала L-J (6-m), который в переменных r_0 и $\alpha_0 \equiv \varphi''(r_0)$ можно записать в виде:

$$\varphi(r) = \frac{\alpha_0 r_0^2}{6m(m-6)} \left[6 \left(\frac{r_0}{r} \right)^m - m \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (3.25)$$

откуда, с помощью (2.15), получаем

$$\beta = \frac{\alpha_0}{m-6} \left(\frac{r_0}{r} \right)^8 \left[1 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{m-6} \right]; \quad (3.26)$$

$$\xi = \frac{\alpha_0}{m-6} \left(\frac{r_0}{r} \right)^8 \left[(m+2) \left(\frac{r_0}{r} \right)^{m-6} - 8 \right].$$

Определив с помощью (3.16) все силовые константы и подставив их в (3.10) – (3.13), получим интервал значений межатомных расстояний, при котором ОЦК структура будет устойчивой.

На рис. 3.4 приведены зависимости от межатомных расстояний рассматриваемых потенциалов для значений $m = 8$ (мягкое отталкивание) и $m = 1000$ (очень жесткое отталкивание), а также соответствующие зависимости $C_{11}(r/r_0)$; $C_{66}(r/r_0)$; $D_{22}(r/r_0)$; $D_{33}(r/r_0)$.

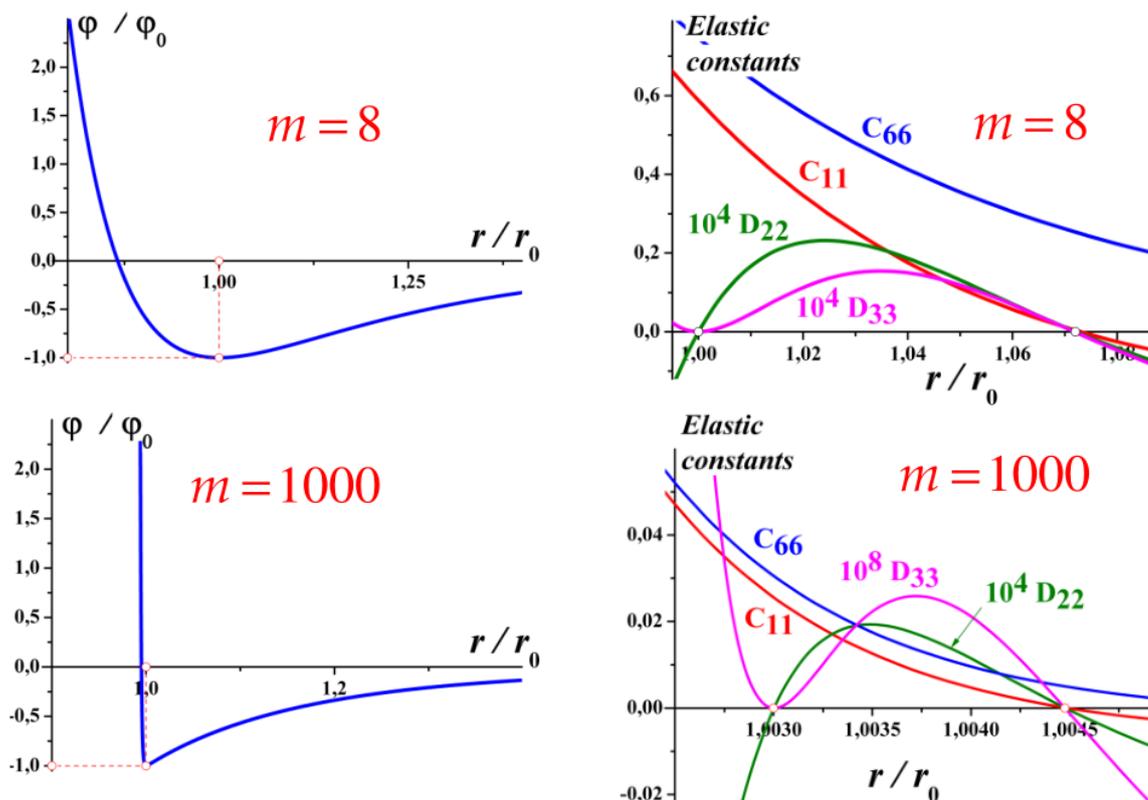


Рис. 3.4 Зависимости $\varphi_{L-J(6,m)}(r/r_0)$ для $m = 8$ и $m = 1000$, а также интервалы значений межатомных расстояний, соответствующие устойчивой ОЦК – кристаллической решетке при ван-дер-ваальсовом взаимодействии между атомами.

3.4. Динамика решетки ОЦК Ван-дер-Ваальсовых кристаллов

Специфика поведения фононных спектров рассматриваемых структур во многом определяется малостью в области их упругой устойчивости величины $D_{22} = (C_{11} - C_{12}) \cdot (C_{11} + C_{12})$ (см. рис. 3.4). То есть, скорость поперечного звука, распространяющегося вдоль направления ΓN первой зоны Бриллюэна (эта зона представлена на рис. 3.5) и поляризованная в той же координатной плоскости, что и точка N ($s_{\tau}(\Gamma N) = \sqrt{(C_{11} - C_{12}) / \rho}$) оказывается малой. Именно обращение в нуль групповой скорости данных поперечных фононов в точке N определяет частоту первой особенности ван Хова (ω^*) в ОЦК кристаллах.

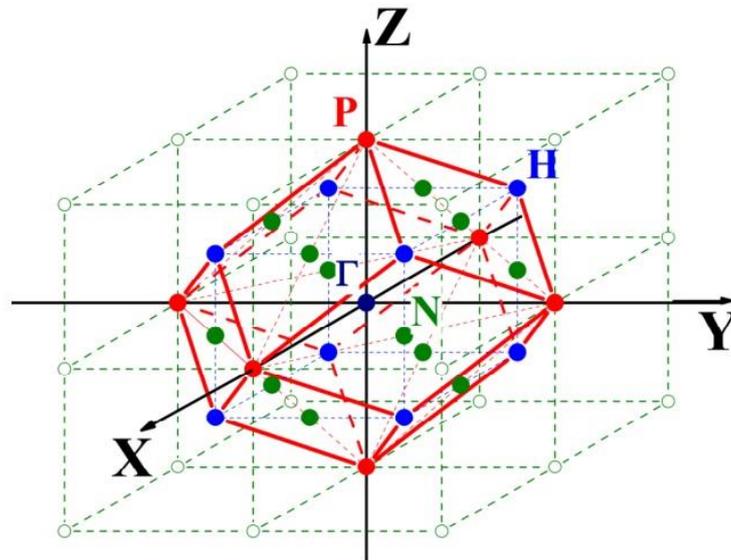


Рис. 3.5 Первая зона Бриллюэна ОЦК кристалла.

Соответствующий закон дисперсии [126] $\omega_{\tau}(\Gamma N) \propto [s_{\tau}(\Gamma N) / \alpha] \sin(\alpha k / 2)$ и частота ω^* будут стремиться к нулю при стремлении к нулю скорости звука $s_{\tau}(\Gamma N)$. Это обусловит особенности поведения фононных плотностей состояний рассматриваемых структур.

3.4.1. Фононные плотности состояний и среднеквадратичные амплитуды атомных смещений

На рис. 3.6 представлена эволюция с изменением расстояния между

атомами фононных плотностей состояний $\nu(\omega)$ для ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов, в которых межатомное взаимодействие описывается потенциалом L-J (6,8) – формула (3.25) при значении $m = 8$ ($\omega_0 \equiv \sqrt{\alpha_0/m}$).

Для идеального кристалла в терминах разложения колебаний по плоским волнам (см., например, [69])

$$\nu(\omega) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha=1}^{qp} \oint_{\omega_\alpha(\mathbf{k})=\omega} \frac{dS_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_\alpha(\mathbf{k})|}; \quad (3.27)$$

Расчет произведен методом якобиевых матриц [52, 127 128] с помощью силовых констант, определенных по формулам (3.26) и (3.16) для значений отношения r_1/r_0 от 1 до 1.07 (то есть всего интервала упругой устойчивости ОЦК структуры ван-дер-ваальсовых кристаллов – см. рис. 3.4) с шагом 0.01.

Видно, что с ростом межатомного расстояния полоса квазинепрерывного фононного спектра сужается. При этом должны возрасти амплитуды атомных колебаний и потеря кристаллом упругой устойчивости на верхней границе интервала межатомных расстояний, соответствующего упругой устойчивости структуры – это плавление.

Действительно, на фазовой диаграмме рис. 1.1 верхняя граница межатомных расстояний соответствует нижней границе давлений и определяет границу раздела твердой и жидкой фаз. В решетках кубической симметрии для температурных зависимостей среднеквадратичных амплитуды атомных смещений можно записать [69]:

$$|u| \equiv \sqrt{\langle u^2 \rangle_r} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\nu(\omega)}{\omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)}. \quad (3.28)$$

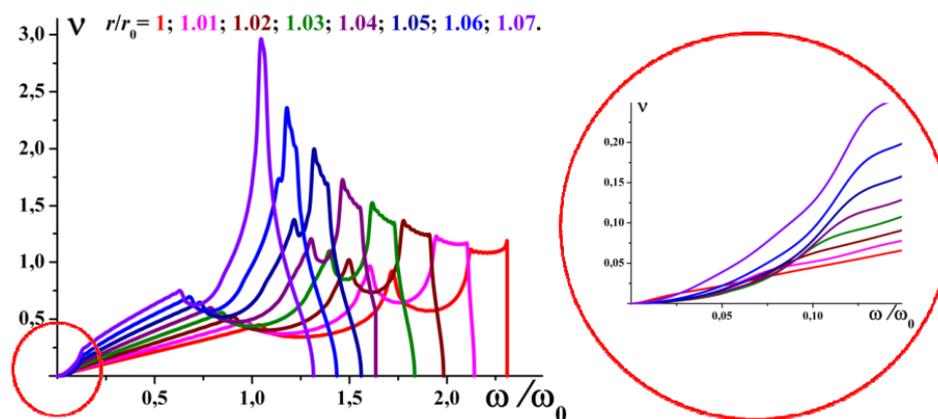


Рис. 3.6 Эволюция с изменением межатомного расстояния фоновых плотностей состояний ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов с межатомным взаимодействием, описываемым потенциалом L - J (6, 8)

Данные зависимости для значений $r_1/r_0 = 1$ и 1.07 (границы интервала упругой устойчивости), а также $r_1/r_0 = 1.04$ (середина этого интервала) приведены на рис. 3.7.

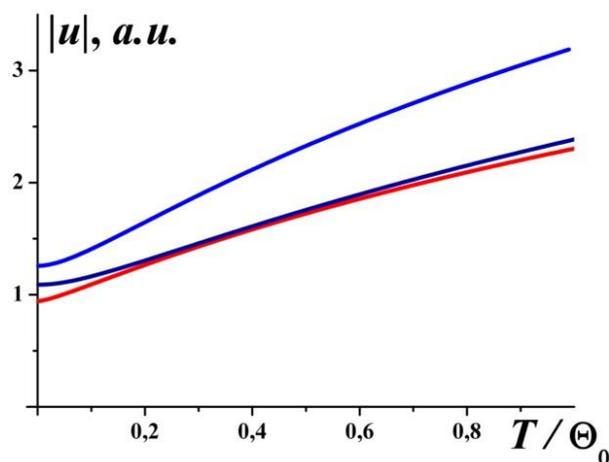


Рис. 3.7 Среднеквадратичные амплитуды атомных смещений для $r_1/r_0 = 1; 1.04; 1.07$ ($\Theta_0 \equiv \hbar\omega_0/k$).

Видно, что величина $|u|(T)$ при всех значениях температуры монотонно возрастает с ростом межатомного расстояния и на нижней границе интервала упругой устойчивости структуры имеет наименьшие значения. Поэтому потеря кристаллом упругой устойчивости на нижней границе разрешенного интервала межатомных расстояний плавлением быть не может. Как видно на рис. 3.6, частота первой особенности ван Хова ω^* растет с ростом отношения r_1/r_0 .

Данная частота является границей так называемой пропагонной зоны фононного спектра [129] – фононы с частотами $\omega < \omega^*$ (пропагоны) свободно распространяются вдоль всех кристаллографических направлений и функция $v(\omega)$ имеет параболический (квазидебавевский) вид. При $\omega > \omega^*$ для некоторых фононов возникают направления, запрещенные для распространения. В трехмерных кристаллах первая особенность ван Хова носит характер излома – происходит переход от параболической частотной зависимости к линейной [69]. По мере приближения межатомного расстояния к нижней границе интервала упругой устойчивости структуры $\omega^* \rightarrow 0$ и в низкочастотном диапазоне (причем достаточно протяженном) фононная плотность состояний $v(\omega) \propto \omega$. Такое поведение фононной плотности состояний характерно для двумерных решеток. Отметим, что как видно на рис. 3.6 и вблизи верхней границы полосы квазинепрерывного фононного спектра, при $r_1 \rightarrow r_0$ функция $v(\omega)$ приобретает двумерный характер: корневая зависимость стремится к ступенчатой. Такое поведение фононной плотности состояний означает, что фононы распространяются вдоль некоторых (пересекающихся) плоскостей в обратном пространстве; фононы, распространяющиеся вдоль различных плоскостей, при частотах $\omega > \omega^*$ очень слабо взаимодействуют друг с другом, а при $\omega^* \rightarrow 0$ такое взаимодействие вообще исчезает.

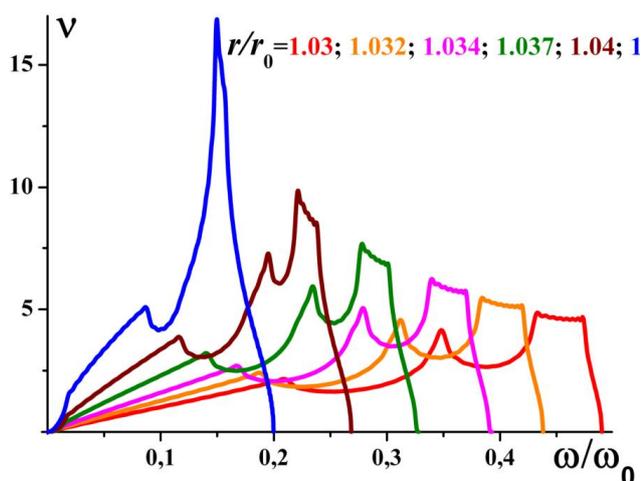


Рис. 3.8 Эволюция с изменением межатомного расстояния фононных плотностей состояний ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов с межатомным взаимодействием, описываемым потенциалом L - J (6,1000).

Аналогичная эволюция фононных плотностей состояний $\nu(\omega)$ к двумерному виду имеет место и для потенциала L-J (6,1000). Она представлена на рис. 3.8 (величина $r_1/r_0 = 1.03$, в отличие от предыдущего случая, не является точным значением для нижней границы интервала упругой устойчивости структуры).

Поэтому можно сделать вывод о том, что потере ОЦК ван-дер-ваальсовым кристаллом упругой устойчивости на нижней границе разрешенного интервала межатомных расстояний предшествует двумеризация его фононного спектра. Двумерная решетка в трехмерном пространстве – неустойчива (см., например, [69]).

3.4.2. Низкотемпературная теплоемкость и температурная зависимость дебаевской температуры

Квазидвумерное поведение фононных плотностей состояний ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов ярко проявляется в поведении температурной зависимости температуры Дебая. Данная зависимость является решением трансцендентного уравнения

$$\Theta_D(T): C_v(T) = C_D \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \quad (3.29)$$

где зависимость $C_v(T)$ определяется экспериментально или рассчитывается по известной фононной плотности состояний $\nu(\omega)$ (см., например, [69])

$$C_v(T) = 3R \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \cdot \text{sh}^{-2} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \cdot \nu(\omega) d\omega, \quad (3.30)$$

а зависимость $C_D(T)$ – дебаевская теплоемкость, соответствующая аппроксимации фононного спектра акустическими волнами с линейным законом дисперсии (см., например, [69, 130]).

$$C_D(T) = C_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = 3R \left\{ D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - \frac{\Theta_D}{T} D'\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right\}; \quad (3.31)$$

$$D(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}; \quad \Theta_D \equiv \frac{\hbar \omega_D}{k}; \quad \frac{3}{\omega_D^3} = \frac{V_0}{6\pi^2} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{s_i^3}.$$

Дебаевская теплоемкость (3.31) получается из (3.30) при $\nu(\omega) = \nu_D^{(3)}(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3$ (дебаевской плотности состояний в трехмерном кристалле). Для решетки произвольной размерности i дебаевская плотность состояний имеет вид

$$\nu_D^{(i)}(\omega) = \frac{q\omega^{i-1}}{\omega_D^i} \quad (3.32)$$

На рис. 3.9 представлены температурные зависимости $\Theta_D^{(i)}(T)$, полученные на основе расчета дебаевской теплоемкости с помощью (3.30) и (3.32) при $i = 3$ (снизу) и $i = 2$ (сверху).

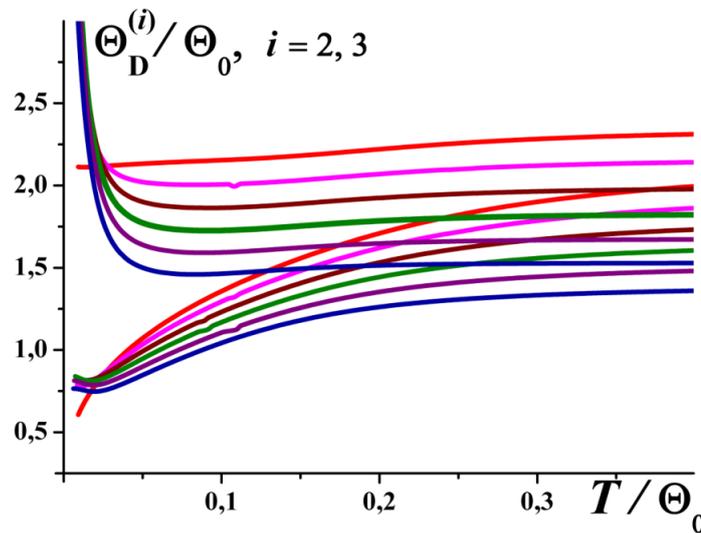


Рис. 3.9 Зависимости $\Theta_D^{(i)}(T)$ при $i = 3$ (снизу) и $i = 2$ (сверху).

Видно, что в широком интервале температур ($T \geq 0.05\Theta_0$) величина $\Theta_D^{(2)}$ слабее зависит от температуры, чем $\Theta_D^{(3)}$, что свидетельствует о том, что характер поведения фононного спектра ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов ближе к двумерному поведению, чем к трехмерному.

Выводы

1. В Разделе построена динамика решетки ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов. Показано, что для наиболее часто используемых потенциалов Азиза и L-J (6, 12) такая структура может существовать как метастабильное состояние.

2. В рамках потенциалов L-J(6,m) нами установлены интервалы межатомных расстояний, на которых данная структура является упруго устойчивой.

3. Показано, что приближение к верхней границе этого интервала сопровождается ростом амплитуд атомных колебаний и носит характер плавления, а сама эта граница (то есть нижняя граница на P - T -диаграмме), как и на рис. 1.1, является межфазной границей ОЦК кристалл – жидкость. Потеря устойчивости на нижней границе интервала не является плавлением, так как амплитуды атомных смещений уменьшаются по мере приближения к ней. На этой границе обращаются в нуль скорость поперечного звука вдоль направления ΓN в обратном пространстве и частота первой особенности ван Хофа, то есть происходит распад фононного спектра на невзаимодействующие между собой колебания двумерных решеток. Двумерные решетки в трехмерном пространстве неустойчивы. Потеря ОЦК структурой устойчивости на этой границе интервала означает переход к какой-либо другой, более устойчивой, кристаллической структуре, скорее всего более естественной для ван-дер-ваальсового взаимодействия между атомами плотно упакованной решетки. Данная граница интервала упругой устойчивости соответствует верхней границе на P - T -диаграмме, которая на рис. 1.1 разделяет ОЦК и ГПУ фазы.

РАЗДЕЛ 4

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФУЛЛЕРИТА C_{60} , ДОПИРОВАННОГО ХЕ

В данном Разделе рассмотрена система C_{60} -Xe. Атом ксенона в решетке фуллерита является примесью внедрения; представляет интерес исследовать его динамические и термодинамические характеристики. Нас будет интересовать низкотемпературная область ввиду наличия надежных экспериментальных данных, требующих теоретического обоснования. В предыдущих Разделах мы рассматривали схожие системы с точки зрения динамики решетки.

Используя модель молекулы фуллерена C_{60} с атомами углерода, равномерно распределенными по ее поверхности, рассчитана потенциальная энергия $U(\mathbf{n})$ атома Xe в октаэдрической пустоте фуллерита C_{60} . В рамках модели трехмерного гармонического осциллятора, сделана оценка нижайших энергетических уровней и определен вклад примесных атомов ксенона в теплоемкость системы C_{60} -Xe. Показано, что вклад примеси Xe в суммарную теплоемкость по сравнению с теплоемкостью чистого фуллерита существенен. Используя полученный энергетический спектр, был оценен вклад атомов Xe в тепловое расширение C_{60} ; показано, что такой вклад находится в качественном согласии с экспериментальными данными. Ввиду наличия у энергетического потенциала анизотропной части, в Разделе приведена оценка параметра Грюнайзена Γ : показано, что отрицательная часть параметра Γ пренебрежимо мала из-за очень малой ширины пяти нижних колебательных волновых функций.

4.1. Сводка экспериментальных данных

В работе [32] показано, что тепловое расширение α интеркалированного фуллерита C_{60} в определенных температурных интервалах принимает отрицательные значения; авторы связанный этот эффект с наличием

туннельных вращений молекул C_{60} между соседними равновесными состояниями. Однако даже при отсутствии отрицательного расширения, в [33] обнаружены максимумы на температурной зависимости теплоемкости допированного фуллерита. Авторы объясняют этот эффект наличием полиаморфных преобразований первого рода в ориентационных стеклах, также связанных с туннельными движениями молекул C_{60} . Обе эти интерпретации были подвергнуты сомнению по двум основным причинам:

- а) C_{60} имеет огромный вращательный момент инерции
- б) соответствующие вращательные состояниям барьеры очень высоки и круты. В этой связи, наличие максимумов, наблюдаемых на кривых $\alpha(T)$, нельзя объяснить наличием примеси, в особенности, молекулярной [34].

Однако, как было позднее показано в работе [35], такой эффект возможен и в случае атомной примеси. Так, возбужденные состояния атома ксенона в октаэдрических пустотах могут быть представлены в качестве колебательно-вращательный мод. Спектр такой системы с небольшими изменениями напоминал Девоншировский спектр молекулярной примеси [34]. Это означает, что термодинамические величины фуллерита C_{60} , О-пустоты которого интеркалированы благородными газами, могут включать отрицательные вклады в соответствующие параметры Грюнайзена Г. Такой вклад обычно ассоциируется с энергетическими спектрами, модифицированными ввиду туннельного вращательного движения; в случае атомных примесей инертных газов – ввиду туннелирования в угловом пространстве.

Ввиду доступности данных подробных рентгеноструктурных исследований [132] образца Хе- C_{60} , использованного в упомянутых выше измерениях теплового расширения, оказалось возможным и необходимым провести подробные термодинамические расчеты, чтобы иметь более полное представление о низкотемпературной термодинамике данной системы.

4.2. Потенциал взаимодействия атома Хе в октаэдрической пустоте

Рассмотрим атом Хе в октаэдрической полости фуллерита.

Взаимодействие между атомом Хе и каждым из атомов углерода в молекуле фуллерена, в свою очередь составляющих ячейку из шести C_{60} (см. рис. 4.1), описывается потенциалом Леннард-Джонса (LJ) с параметрами $\sigma = 3,36 \text{ \AA}$ и $\varepsilon = 104 \text{ K}$ (см. [133]). Мы представляем любую из шести молекул C_{60} в виде сферы радиуса $r_0 = 3,54 \text{ \AA}$ [134]; считаем, что атомы углерода равномерно распределены по поверхности такой сферы с плотностью $60/(4\pi r_0^2)$.

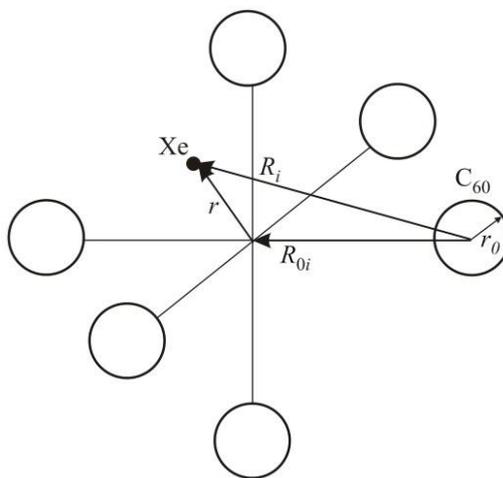


Рис. 4.1 Геометрия задачи: октаэдрическая полость с атомом ксенона, смещенным из центра пустоты.

Интегрирование по поверхностям шести ближайших к примеси молекул фуллерена (вклад дальних молекул не учитывается) дает следующее выражение для потенциальной энергии атома Хе в октаэдрической пустоты

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}) = & \sum_{i=1}^6 \frac{12\varepsilon\sigma^{12}}{|\mathbf{R}_{0i} + \mathbf{r}|r_0} \{R_{i-}^{-10} - R_{i+}^{-10}\} - \\ & - \sum_{i=1}^6 \frac{30\varepsilon\sigma^6}{|\mathbf{R}_{0i} + \mathbf{r}|r_0} \{R_{i-}^{-4} - R_{i+}^{-4}\} \end{aligned} \quad (4.1)$$

где $R_{i-} = (|\mathbf{R}_{0i} + \mathbf{r}| - r_0)$ и $R_{i+} = (|\mathbf{R}_{0i} + \mathbf{r}| + r_0)$; \mathbf{r} – радиус-вектор точки интегрирования; \mathbf{R}_{0i} – радиус-вектор i -й молекулы C_{60} . Дальнейшие аналитические вычисления нецелесообразны, и в этой связи необходимо сделать определенные оценки при работе с численными суммам в (4.1).

Поскольку рассматриваемая система имеет кубическую (октаэдрическую)

симметрию, энергию можем представить в виде

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\text{even } N} U_N(r) I_N(\mathbf{n}) \quad (4.2)$$

где $\mathbf{r} = r\mathbf{n}$; $I_N(\mathbf{n})$ – кубические инварианты ранга N . Напомним также, что $I_2(\mathbf{n}) = 0$.

Будем искать решение соответствующего уравнения Шредингера. Для этого мы в первую очередь отбрасываем все члены ряда в (4.2), кроме первых двух ($N = 0$ и $N = 4$); они пропорциональны соответствующим инвариантам:

$$I_0(\mathbf{n}) = 1/\sqrt{4\pi} \quad (4.3)$$

$$I_4(\mathbf{n}) = \sqrt{\frac{7}{12}} Y_{40}(\mathbf{n}) + \sqrt{\frac{5}{24}} (Y_{44}(\mathbf{n}) + Y_{4\bar{4}}(\mathbf{n})) \quad (4.4)$$

Соответствующие энергетические функции $U_N(r)$ рассчитаем численно:

$$U_N(r) = \int \Phi(r\mathbf{n}) I_N(\mathbf{n}) d\mathbf{n} \quad (4.5)$$

На втором шаге мы вычисляем $U_0(r)$:

$$U_0(r) = \int \frac{\Phi(r\mathbf{n})}{\sqrt{4\pi}} d\mathbf{n} \quad (4.6)$$

для значения $a_0 = 14.04 \text{ \AA}$ (верного для $T = 0$ в чистом C_{60}). Это предварительный расчет с учетом следующих шагов, описанных ниже.

Третий шаг заключается в согласовании наших оценок с данными структурных исследований образца фуллерита C_{60} , на 37% интеркалированного ксеноном [132]. В первую очередь, необходимо знать, как глубина $U_0(R)$ зависит от $R_0 = a/2$. Как следует из кривых $U_0(R)$ для различных значений R_0 , полученных согласно (4.6) (см. также рис. 4.2), $U_0(R)$ принимает минимальное значение при $R_0^{(\min)} \approx 6.98 \text{ \AA}$. Видим, что октаэдрическая полость имеет тенденцию к уменьшению, даже по сравнению с размером О-пустоты в чистом фуллерите $R_0^{(0)} = 7.02 \text{ \AA}$; размер О-пустоты исследованного в [132] образца равен $R_0^{(\text{exp})} = 7.035 \text{ \AA}$. Однако, увеличивая σ , возможно увеличить $R_0^{(\min)}$ до некоторого максимального значения $R_0^{(\text{exp})}$. В этой связи мы приняли во внимание тот факт, что чистый C_{60} оказывает упругое сопротивление при

больших, чем $R_0^{(0)}$, значениях в нуле температур. Последнее значение определяется исключительно из взаимодействий молекул C_{60} между собой. Нетрудно показать, что энергия октаэдрической пустоты равна [135]

$$U_{el}(R_0) = 9Kr [R_0 - R_0^{(0)}]^2 \quad (4.7)$$

Здесь K – низкотемпературный модуль объемного сжатия, известный из эксперимента [136, 137]; R_0 – расстояние от центра О-пустоты до молекулы фуллерена C_{60} , принадлежащей рассматриваемой октаэдрической пустоте (обратим внимание на то, что $R_0 = R_0(\sigma)$).

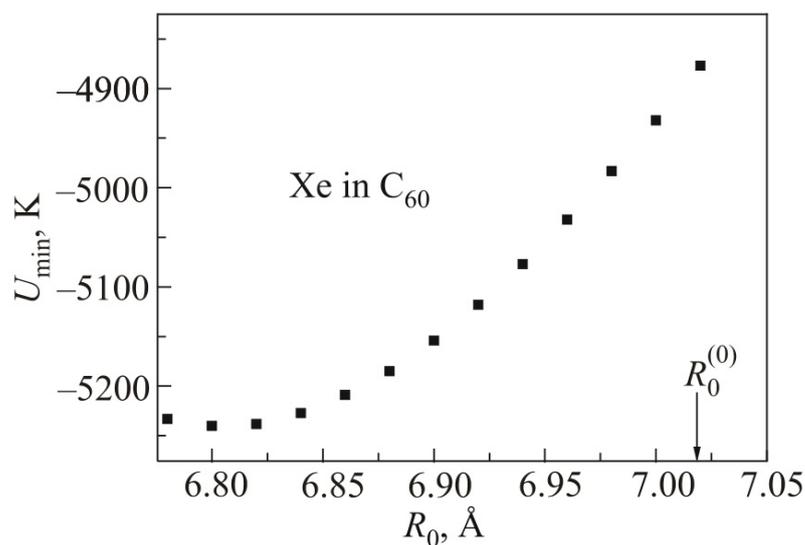


Рис. 4.2 Глубина потенциальной ямы $U_0^{final}(r)$ как функция половины параметра решетки a фуллерита C_{60} , $R_0 = a/2$.

Для заданного значения σ в каждого последующей итерационной процедуре мы оценили результирующее значение R_0 с учетом того факта, что решетка C_{60} оказывает упругое сопротивление расширению (или сжатию). Для этого найдем решение для следующего уравнение равновесия

$$\frac{d}{dR_0} [U_0(R_0, \sigma) + U_{el}(R_0)] = 0 \quad (4.8)$$

Если полученное решение R_0^{fin} оказывалось не равным $R_0^{(exp)} = 7.035 \text{ \AA}$, мы варьировали σ до тех пор, пока это не выполнялось. Таким образом, было

определено оптимальное значение σ , которое было использовано для расчета $\Phi(r)$ (согласно (4.1)) и получения конечной зависимости потенциала от расстояния $U_0^{fin}(R)$ (согласно (4.6)). Анализ $U_0^{fin}(R)$ мы применяем в ходе дальнейших оценок.

Приведем окончательный график $U_0^{fin}(R)$ (рис. 4.3) в следующих пределах значений R : $0 \leq R \leq 0.25 \text{ \AA}$. Собственное значение энергии осцилляций равно $\hbar\omega/k = 64.93 \pm 0.45 \text{ K}$, где k – постоянная Больцмана.

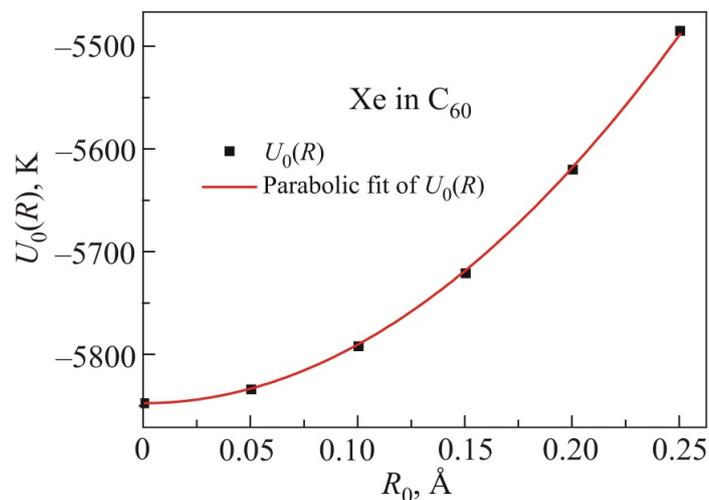


Рис. 4.3 Зависимость потенциальной энергии атома Xe в O-пустоте от величины сдвига из центра пустоты.

В случае трехмерного осциллятора, собственные значения n -го возбужденного уровня и кратность вырождения равны, соответственно, $E_n = \hbar\omega(n+3/2)$ и $g_n = 1/2(n+1)(n+2)$. Поскольку мы учитываем пять нижайших колебательных уровней, приведем модуль собственной функции при $n = 4$ (выражения для собственных функций в явном виде можно найти в [35, 138]); волновая функция основного состояния уже ее приблизительно в два раза (см. рис. 4.4). Так, значение собственной функции оправдывает наш выбор величины подгоночного значения для оценки ω .

Выясним, насколько потенциальный член ранга $N = 4$ расщепляет вращательные тоннельные уровни (ср. выражения (4.2) и (4.5)). Из общих соображений следует, в случае достаточно гладких функций (как и в

рассматриваемой задаче), асимптота $U_N(x)$ при малых значениях аргумента будет равна x^N . Согласно этому, $U_4(R) \approx BR^4$, а $B = 7529 \pm 33 \text{ K}\text{\AA}$. В ходе последующих численных оценок будем использовать следующую зависимость:

$$U_4(R)/\hbar\omega = \gamma(R/\rho)^4 \quad (4.9)$$

где $\rho = (\hbar/M\omega)^{1/2} = 0.106 \text{ \AA}$; $\gamma \cong 0,015$ – безразмерный параметр, определяющий расщепление энергетических уровней ввиду наличия анизотропной части потенциала $U_4(R, n)$.

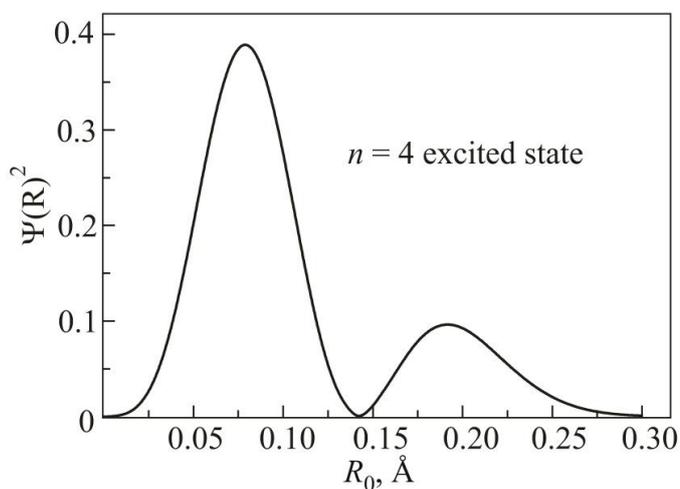


Рис. 4.4 Волновая функция возбужденного уровня с номером $n = 4$.

Проведем оценку изменения в спектре возбуждения, а также воздействия на величину низкотемпературного теплового расширения вследствие углового туннелирования. Стоит обратить внимание на то, что характерный размах волновых функций нижайших пяти уровней не превышает $0,25 \text{ \AA}$. В свою очередь, это означает, что на таких расстояниях вклад поправочного члена $U_4(r)I_4(n)$ несуществен. Поскольку собственные функции трехмерного осциллятора хорошо известны [35, 138], нетрудно оценить соответствующие величины расщепления. Так, оказалось, что, к примеру, расщепление четвертого возбужденного уровня составляет $1,4 \text{ K}$. Следовательно, соответствующий отрицательный вклад в низкотемпературного расширение допированного ксеноном C_{60} очень мал по сравнению с классическим вкладом.

4.3. Низкотемпературная теплоемкость системы C₆₀-Xe

Вычислим вклад примеси ксенона в низкотемпературную теплоемкость системы C₆₀-Xe с 37% концентрацией примеси. Будем использовать стандартное выражение для свободной энергии, приходящейся на один атом примеси

$$F = -kT \ln \sum_n g_n \exp(-E_n/kT) \quad (4.10)$$

где g_n – степень вырождения уровня n . На рис. 4.5 приведены экспериментальные данные [139] для чистого C₆₀ (заштрихованные треугольники) и три теоретические кривые.

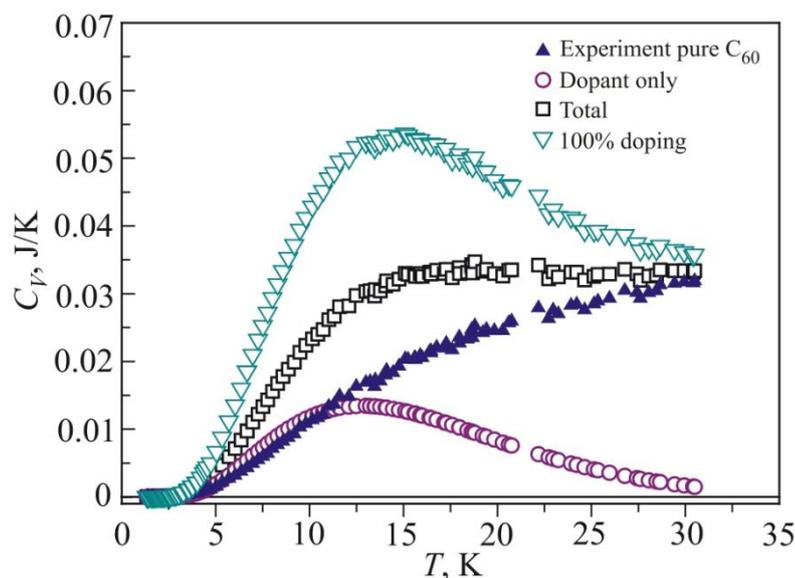


Рис. 4.5 Теплоемкости чистого и интеркалированного ксеноном фуллерита C₆₀: заштрихованные треугольники соответствуют экспериментальным данным (см. [A11]) для чистого фуллерита; теоретические кривые: вклад 37% заполнения ксеноном O-пустот (пустые круги); сумма вкладов в теплоемкость: чистый C₆₀ и фуллерит с 37% заполнением ксеноном (пустые квадраты); сумма вкладов в теплоемкость: чистый C₆₀ и фуллерит со 100% заполнением ксеноном (пустые перевернутые треугольники).

Напомним, что в настоящих оценках учтены только пять нижайших энергетических уровней. Выбор величины концентрации 37% и,

соответственно, процента занятых примесью октаэдрических пустот был обусловлен экспериментом: именно такая концентрация рассматривалась в реальном образце [136] в ходе измерения теплового расширения при низких температурах (см. также следующий параграф). Из рис. 4.5 следует, что даже 37% заполнение атомов ксенона О-пустот существенно изменяет зависимость $C_v(T)$ по сравнению с графиком теплоемкости чистого C_{60} . В случае заполнения 100% О-пустот, максимум приходился бы на 15 K.

4.4. Тепловое расширение системы C_{60} -Xe

Оценка низкотемпературного коэффициента линейного теплового расширения α как функции температуры проводили с помощью известного соотношения [139]

$$\alpha(T) = (\chi_T / 3V kT^2) \{ \langle E_i \Gamma_i \rangle - \langle E_i \rangle \langle \Gamma_i \rangle \} \quad (4.11)$$

где χ_T – изотермическая сжимаемость, а Γ_i – параметр Грюнайзена:

$$\Gamma_i = -d \ln E_i / d \ln V \quad (4.13)$$

Термодинамическое среднее определяется следующим образом

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_i f_i x_i \exp(-E_i / kT)}{\sum_i f_i \exp(-E_i / kT)} \quad (4.12)$$

Как уже упоминалось выше, вклад в величину параметра Грюнайзена Γ , связанный с туннелированием, незначителен; оставшаяся же величина Γ связана с наличием примеси Xe, и будет одинаковой для всех колебательных уровней, поскольку энергетические промежутки между уровнями колебательных атомов Xe, хотя и зависит от объема октаэдрической пустоты, являются одинаковыми для всех уровней. Согласно нашим расчетам, параметр Грюнайзена оказался положительным и равным 6.89. На рис. 4.6 приведено сравнение вычисленных нами оценок линейного расширения как функции температуры с экспериментальными данными.

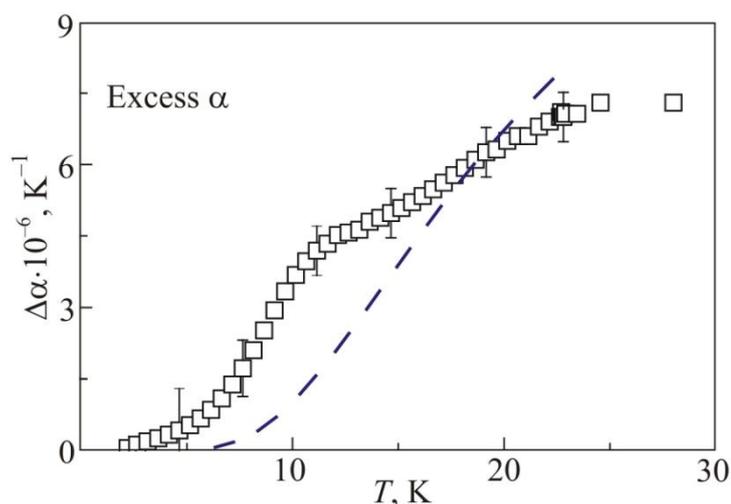


Рис. 4.6 Температурная зависимость коэффициента линейного расширения фуллерита C_{60} , интеркалированного ксеноном: эксперимент (пустые квадраты, [32]) и теория (пунктирная линия).

Выводы

1. Для анализа имеющиеся экспериментальных данных, касающиеся термодинамических свойств (теплоемкости и теплового расширения) фуллерита C_{60} , (частично) допированного ксеноном, была рассчитана потенциальная энергию $U(R)$ атома ксенона в О-пустоте фуллерита C_{60} при использовании вида потенциала Леннарда-Джонса (LJ). Соответствующие параметры потенциала LJ, которые использовались в наших расчетах, были определены из рассеяния атомов на поверхности графита [133]; значения параметр σ были проварьированы для нахождения соответствия фактическому параметру решетки [132] фуллерита C_{60} с примесью ксенона.

2. Рассчитана температурная зависимость примеси ксенона в низкотемпературную теплоемкость C_{60} ; вклад оказался достаточно значительным, существенно влияющим на вид теплоемкости чистого фуллерита. Однако, к сожалению, измерения теплоемкости ксенон-интеркалированных образцов на данный момент не были проведены.

3. Был оценен вклад Хе в коэффициент линейного низкотемпературного теплового расширения $\alpha(T)$ и сравнен с соответствующим вкладом,

измеренным в [32] на данном образце. Так же, как и $C(T)$, $\alpha(T)$ имеет характерный низкий и широкий максимум вблизи 28 K . Проведенные нами расчеты оказались в достаточно хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными, не прибегая к предположению туннельных вращений у молекул C_{60} и фазовых переходов между различными ориентационными стеклами.

4. Проведена оценка расщепления нижайшего из пяти возбужденных колебательных уровней атома ксенона в октаэдрической полости решетки C_{60} вследствие наличия анизотропной части у потенциальной энергии ксенона в О-пустоте. Было показано, что расщепления малы (около 0.14 K для возбужденного уровня с номером $n = 4$ атома ксенона). Этот результат нетрудно объяснить, учитывая, что волновые функции даже высших возбужденных состояний распространяются на $0,3 - 0,4\text{ \AA}$, где вкладом анизотропной части потенциала $U(\mathbf{R})$ можно пренебречь по сравнению с его изотропной частью.

РАЗДЕЛ 5

ВЛИЯНИЕ ПРОТЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

В настоящем Разделе приведены результаты исследования характеристик чисто сдвиговых поверхностных волн в кубических кристаллах как со свободной поверхностью, так и с адсорбированным монослоем. Рассмотрены простая кубическая, гранецентрированная кубическая и объемно-центрированная кубическая решетки. Приведены выражения для поверхностно-проектируемых спектральных плотностей, законов дисперсии, величин отщепления поверхностных волн от объемного спектра, параметров затухания ПВ с удалением в глубь кристалла как в случае произвольных, так и наиболее симметричных направлений в двумерной зоне Бриллюэна.

5.1. Плотности колебательных состояний в полубесконечных дискретных кристаллических решетках. Расщепление различных смещений при высокой симметрии задачи

При помощи метода якобиевых матриц представляется возможным исследовать произвольные случаи (в том числе кристаллы с адсорбированными монослоями и произвольными ориентациями поверхностей, в том числе ассиметричными), однако для иллюстрации приведем наиболее простые примеры. Некоторые результаты (законы дисперсии) будут проверены ниже другими методами (см. главу 2 настоящего Раздела).

5.1.1. Гранецентрированный кубический кристалл

Рассмотрим векторную модель в ГЦК кристалле. Матрица силовых постоянных [77] имеет вид

$$(001) \left| \begin{array}{cccccc} (110) & (1\bar{1}0) & (011) & (0\bar{1}1) & (101) & (\bar{1}01) \\ (\bar{1}\bar{1}0) & (\bar{1}10) & (0\bar{1}\bar{1}) & (01\bar{1}) & (\bar{1}0\bar{1}) & (10\bar{1}) \\ \alpha \cdot \begin{pmatrix} 110 \\ 110 \\ 000 \end{pmatrix} & \alpha \cdot \begin{pmatrix} 1\bar{1}0 \\ \bar{1}10 \\ 000 \end{pmatrix} & \alpha \cdot \begin{pmatrix} 000 \\ 011 \\ 011 \end{pmatrix} & \alpha \cdot \begin{pmatrix} 000 \\ 0\bar{1}\bar{1} \\ 01\bar{1} \end{pmatrix} & \alpha \cdot \begin{pmatrix} 101 \\ 000 \\ 101 \end{pmatrix} & \alpha \cdot \begin{pmatrix} 10\bar{1} \\ 000 \\ \bar{1}01 \end{pmatrix} \end{array} \right.$$

Сделав двумерное преобразование в плоскости, получаем динамическую матрицу как функцию двумерного волнового вектора \mathbf{k} . Каждый из элементов матрицы сам по себе является матрицей. По мере удаления от поверхности кристалла матрица ведет себя следующим образом: элементы сразу выходят на асимптотику, отличается только первый элемент.

$$\hat{C}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{\max}}{16} \begin{pmatrix} \hat{A}(\mathbf{k}) & \hat{B}(\mathbf{k}) & 0 & & \\ \hat{B}(\mathbf{k}) & \hat{D}(\mathbf{k}) & \hat{B}(\mathbf{k}) & \dots & \\ 0 & \hat{B}(\mathbf{k}) & \hat{D}(\mathbf{k}) & & \\ & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

$$\hat{A}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 6 - 4 \cos k_1 \cos k_2 & 4 \sin k_1 \sin k_2 & 0 \\ 4 \sin k_1 \sin k_2 & 6 - 4 \cos k_1 \cos k_2 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$$

$$\hat{B}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} -2 \cos k_1 & 0 & -2i \sin k_1 \\ 0 & -2 \cos k_2 & -2i \sin k_2 \\ -2i \sin k_1 & -2i \sin k_2 & -2(\cos k_1 + \cos k_2) \end{pmatrix}$$

$$\hat{D}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 8 - 4 \cos k_1 \cos k_2 & 4 \sin k_1 \sin k_2 & 0 \\ 4 \sin k_1 \sin k_2 & 8 - 4 \cos k_1 \cos k_2 & 0 \\ 0 & 0 & 8 \end{pmatrix}$$

Применим метод Пересады-Сыркина. Выберем произвольный, нормированный на единицу порождающий вектор. Любопытно отметить, что в

случае смещения $\mathbf{h}_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$ матрица (5.1) значительно упрощается, и от слоя к

слою смещения имеют одинаковый вид: такая поляризация не меняется и не

перепутывается с другими поляризациями. При рассматриваемом $\mathbf{h}_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$

смещении элементы якобиевой матрицы сразу выходят на асимптотики (на примере симметричного направления $k_1 = k_2 = k$):

$$\hat{C}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 2 & -2 \cos k & 0 & 0 & & \\ -2 \cos k & 4 & -2 \cos k & 0 & \dots & \\ 0 & -2 \cos k & 4 & -2 \cos k & & \\ & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Приходим к выводу, что в случае высокосимметричной задачи вид матрицы $\hat{C}(\mathbf{k})$ значительно упрощается, а смещение от слоя к слою не меняет вид. Это также означает, что рассматриваемая поляризация не перепутывается с другими поляризациями, имеющими отличное направление, и SH-волна отщепляется от вертикальной и продольной поляризаций. Анализ, проведенный в работе [141], подтверждает такие выводы.

Рассматриваемые волны однокомпонентны и их основные характеристики могут быть рассмотрены в скалярной модели без утраты общности. Количество порций волны зависит от модели кристалла (тип взаимодействия, ориентация поверхности и т.д.).

В скалярной модели якобиева матрица кристалла ГЦК (001) имеет следующий вид:

$$\hat{C}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 8 - 4 \cos k_1 \cos k_2 & -2(\cos k_1 + \cos k_2) & 0 & 0 \\ -2(\cos k_1 + \cos k_2) & 12 - 4 \cos k_1 \cos k_2 & -2(\cos k_1 + \cos k_2) & 0 \\ 0 & -2(\cos k_1 + \cos k_2) & 12 - 4 \cos k_1 \cos k_2 & -2(\cos k_1 + \cos k_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Теперь, зная значения диагональных матричных элементов якобиевой матрицы a_n и недиагональных b_n (для рассматриваемой модели верно $b_n = b$), представляется возможным вычислить λ и полиномы $P_n^h(\lambda, \mathbf{k})$, используя соотношения (1.9) из Раздела 1. Поскольку рассматриваемый нами случай является высокосимметричным, для расчета плотности состояний достаточно знать $P_0^h(\lambda, \mathbf{k})$ и $P_1^h(\lambda, \mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} P_0(\lambda, \mathbf{k}) &= 1 \\ P_1(\lambda, \mathbf{k}) &= \frac{8 - 4 \cos k_1 \cos k_2 - \lambda}{2(\cos k_1 + \cos k_2)} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Из (1.37) получаем выражение для цепной дроби

$$K(\lambda, \mathbf{k}) = \frac{8}{8(\cos k_1 + \cos k_2)^2} \{ \lambda - 12 + 4 \cos k_1 \cos k_2 \pm \pm i \sqrt{(\lambda - 12 + 4 \cos k_1 \cos k_2 + 4(\cos k_1 + \cos k_2))(12 - 4 \cos k_1 \cos k_2 + 4(\cos k_1 + \cos k_2) - \lambda)} \}. \quad (5.4)$$

Уравнение дисперсии поверхностных волн находим из корней знаменателя плотности состояний:

$$|P_{n+1}(\lambda, \mathbf{k}) - b_n P_n(\lambda, \mathbf{k}) K(\lambda, \mathbf{k})|^2 = 0 \quad (5.5)$$

В случае ГЦК решетки имеем

$$\lambda(\mathbf{k}) = 8 - \cos^2 k_1 - \cos^2 k_2 - 6 \cos k_1 \cos k_2$$

что соответствует выражению, полученному в работе [3] методом конечно-разностных уравнений (см. главу 2 настоящего Раздела). Плотность состояний равна

$$\rho(\lambda, \mathbf{k}) = \frac{\sqrt{\lambda(24-\lambda) - 136 - 8(\lambda-16) \cos k_1 \cos k_2 + 8 \cos 2k_2 + 16 \cos^2 k_1 \cos^2 k_2}}{4\pi(2\lambda - 14 + \cos 2k_1 + 12 \cos k_1 \cos k_2 + \cos 2k_2)} \quad (5.6)$$

Для иллюстрации вычислений выберем одно из наиболее симметричных направлений двумерного волнового вектора \mathbf{k} :

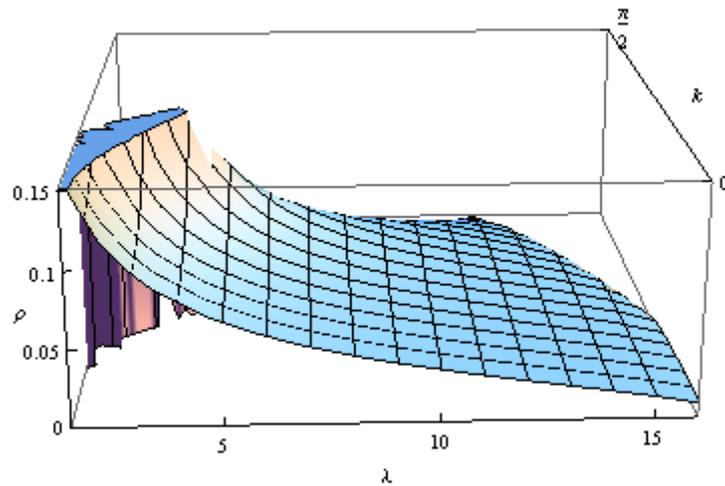


Рис. 5.1 Зависимость спектральная плотности $\rho(\lambda, \mathbf{k})$ от квадрата частоты λ и двумерного волнового вектора $\mathbf{k}(k_1, k_2)$ вдоль направления $k_1 = k_2 = k; k \in (0, \pi/2)$.

На рис. 5.1 представлена зависимость поверхностно-проектируемой спектральной плотности $\rho(\lambda, \mathbf{k})$ от двумерного волнового вектора и квадрата частоты в случае произвольных значений $\mathbf{k}(k_1, k_2)$ в рамках рассматриваемого направления $k_1 = k_2 = k; k \in (0, \pi/2)$. С ростом \mathbf{k} спектральная плотность убывает. При $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ имеем особенность $\rho \rightarrow \infty$ на нижней границе объемной зоны; это означает, что локализованное состояние (поверхностная волна) отщепляется от объемной зоны без порога. С уменьшением величины волнового вектора, уменьшается и площадь под кривой $\rho(\lambda, \mathbf{k})$.

Величина $\mu_{d,n}$ определяет характер затухания поверхностной волны с

удалением в глубь кристалла; в рассматриваемой модели она равна:

$$\mu_{d,n} = \frac{(\cos k_1 + \cos k_2)^2}{4} \mu_{0,n} = q^2 \mu_{0,n}, \quad (5.7)$$

где множитель

$$q^2 = \frac{(\cos k_1 + \cos k_2)^2}{4}$$

при весе колебаний $\mu_{0,n}$ в точности соответствует выражению квадрата параметра затухания q (в [2, 3] методом конечно-разностных уравнений). Значения q могут быть как положительными, так и отрицательными: этот факт определяет характер затухания поверхностной волны при удалении от поверхности, монотонный ($q > 0$) либо с осцилляциями ($q < 0$).

5.1.2. Объемно-центрированный кубический кристалл

ОЦК кристалл с высокосимметричной поверхностью является еще одним примером системы, в которой чисто сдвиговые поверхностные волны с горизонтальной поляризацией отщепляются от волн других поляризаций. Проведем для него аналогичные исследования.

Направим векторы элементарных трансляций вдоль граней куба; якобиева матрица имеет следующий вид:

$$\hat{C}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 4 & -4 \cos k_1 \cos k_2 & 0 & 0 & & \\ -4 \cos k_1 \cos k_2 & 8 & -4 \cos k_1 \cos k_2 & 0 & & \\ 0 & -4 \cos k_1 \cos k_2 & 8 & -4 \cos k_1 \cos k_2 & & \\ & & & & & \dots \\ & & & & & \\ & & & & & \dots \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

Полиномы и цепная дробь равны, соответственно:

$$P_0(\lambda, \mathbf{k}) = 1$$

$$P_1(\lambda, \mathbf{k}) = \frac{4-\lambda}{4 \cos k_1 \cos k_2}; \quad (5.9)$$

$$K(\lambda, \mathbf{k}) = \frac{8}{32 \cos^2 k_1 \cos^2 k_2} * \{ \lambda - 8 \pm i \sqrt{(\lambda - 8 + 8 \cos k_1 \cos k_2)(8 + 8 \cos k_1 \cos k_2 - \lambda)} \}. \quad (5.10)$$

В случае ОЦК кристалла выражение для уравнения дисперсии поверхностных волн, полученное методом Пересады-Сыркина, также соответствует вычисленным в [2, 3] методом конечно-разностных уравнений:

$$\lambda(\mathbf{k}) = 4(1 - \cos^2 k_1 \cos^2 k_2) \quad (5.11)$$

Плотность состояний равна

$$\rho(\lambda, \mathbf{k}) = \frac{\sqrt{64 \cos^2 k_1 \cos^2 k_2 - (\lambda - 8)^2}}{8\pi(4 \cos^2 k_1 \cos^2 k_2 - 4 + \lambda)} \quad (5.12)$$

На представленном ниже рис. 5.2 $\rho(\lambda, \mathbf{k})$ показано одно и симметричных направлений двумерной зоны Бриллюэна в ОЦК кристалле: $k = k_1; k_2 = 0$. При $\mathbf{k} = 0$ существует особенность ($\rho(\lambda, \mathbf{k}) \rightarrow \infty$): это показывает наличие локализованного состояния, отщепляющегося от нижней границы объемной зоны.

В такой геометрии q^2 также соответствует коэффициенту при весе колебаний $\mu_{d,0}$. Величина $\mu_{d,n}$, характеризующая затухание весов колебаний, равна:

$$\mu_{d,n} = \cos^2 k_1 \cos^2 k_2 \mu_{d,0} = q^2 \mu_{d,0} \quad (5.13)$$

где

$$q^2 = \cos^2 k_1 \cos^2 k_2.$$

Таким образом, квадрат параметра затухания может быть вычислен из $\mu_{d,0}$ и $\mu_{d,n}$.

Однако представляется невозможным вычислить знак параметра q , что, на самом деле, очень важно, поскольку знак q определяет, затухает ли поверхностная волна монотонно или с осцилляциями при удалении от поверхности в глубь кристалла.

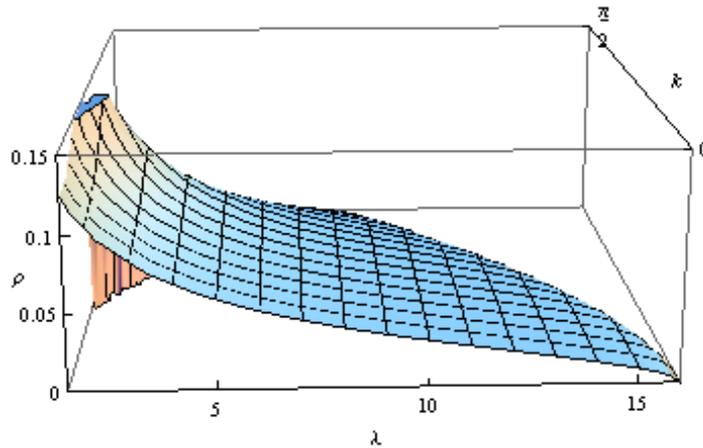


Рис. 5.2 Зависимость спектральной плотности $\rho(\lambda, \mathbf{k})$ от квадрата частоты λ и двумерного волнового вектора $\mathbf{k}(k_1, k_2)$ вдоль направления $k = k_1 = k_2; k \in (0, \pi/2)$.

5.2. Чисто сдвиговые поверхностные волны с горизонтальной поляризацией

5.2.1. Простая кубическая решетка

Рассмотрим зоны объемных колебаний и поверхностные волны с учетом взаимодействия между первыми и вторыми соседями, а также учет поверхностной дисторсии в ПК.

5.2.1.1. Зоны объемных колебаний.

В одноатомной простой кубической решетке с выбранной ориентационной плоскостью (001) в глубине кристалла уравнение движения атомов с учетом взаимодействия только между первыми и вторыми соседями имеет следующий вид.

$$m\ddot{u}(n, t) = -\alpha_1 \sum_{n'} u(n', t) - \alpha_2 \sum_{n''} u(n'') \quad (5.14)$$

где α_1 и α_2 – коэффициенты межатомного взаимодействия между первыми и вторыми соседями соответственно, m – масса атома, u – его смещение.

Будем искать решение уравнения движения атомов в кристалле в виде

$$u(n) = u(0) * e^{i*(k_1 a_0 + k_2 a_0 + k_3 a_0 - \omega t)} \quad (5.15)$$

Компоненты волнового вектора \vec{k} направлены следующим образом: k_1 направлен вдоль оси x , k_2 вдоль y , а k_3 вдоль z ; a_0 – параметр решетки. В такой модели каждый атом обладает шестью ближайшими соседями и двенадцатью вторыми соседями.

Просуммировав по всем атомам, получаем закон дисперсии для колебаний атомов в глубине кристалла (объемные колебания):

$$\frac{m\omega^2 v}{\alpha_1} = 6 - 2\cos k_1 - 2\cos k_2 - 2\cos k_3 - y[12 - 4\cos\left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] * \cos\left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] - 4\cos\left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] * \cos\left[k_3 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] - 4\cos\left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] * \cos\left[k_3 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right]] \quad (5.16)$$

где $y = \alpha_2/\alpha_1$.

На рис. 5.3 представлены зоны объемных колебаний как функция двумерного волнового вектора $\chi(k_1, k_2)$ при фиксированных k_3 в случае

ближайших и следующих соседей. С увеличением параметра y меняется и ширина зоны объемных колебаний. При

$$y = -\frac{1}{2(\cos k_1 + \cos k_2)}, \quad (5.17)$$

зона обращается в точку. Предельное значение $y = 0.25$, при котором это происходит, соответствует граничной точке зоны Бриллюэна $k_1 = k_2 = k = \pi$. При дальнейшем усилении связи между вторыми соседями такая точка попадает внутрь зоны Бриллюэна.

Законы дисперсии нижней и верхней границ зоны сплошного спектра равны:

$$\frac{m(\omega_v^2)_{\min}}{\alpha_1} = 4 - 2\cos k_1 - 2\cos k_2 + y \left[12 - 4 \cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] * \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] - 4 \cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] - 4 \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] \right] \quad (5.16a)$$

$$\frac{m(\omega_v^2)_{\max}}{\alpha_1} = 8 - 2\cos k_1 - 2\cos k_2 + y \left[12 - 4 \cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] * \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] + 4 \cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] + 4 \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] \right] \quad (5.16b)$$

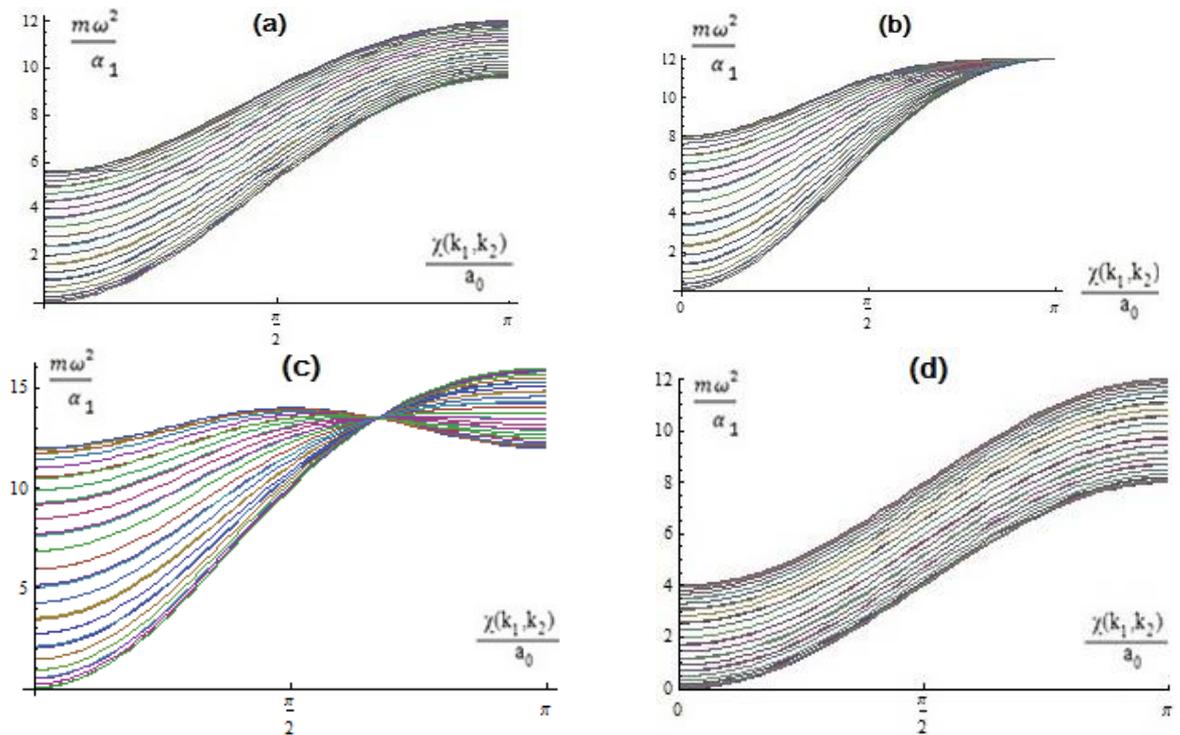


Рис. 5.3 Зона объемных колебаний в простой кубической решетке, ориентационная плоскость (001): (a) $y = 0.1$ и (b) $y = 0.25$, (c) $y = 0.5$ (учет первых и вторых соседей), (d) $y = 0$ (учет первых соседей).

Ширина объемной зоны, равная разности частот верхней и нижней границы сплошного спектра, для каждого из рассмотренных случаев равна:

$$d = \frac{m(\omega^2 \nu)_{\max}}{\alpha_1} - \frac{m(\omega^2 \nu)_{\min}}{\alpha_1} = 4 + 8y[\cos[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}] + \cos[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}]] \quad (5.18)$$

В отличие от случая приближения ближайших соседей ($y = 0$), когда ширина сплошного спектра постоянна ($d = 4$), при учете вторых соседей d зависит от $\chi(k_1, k_2)$.

Перейдем теперь к изучению поверхностных волн и покажем, что многие характеристики этих волн связаны со свойствами рассмотренных объемных зон.

5.2.1.2. Поверхностные волны

Пусть плоскость с ориентацией (001) выходит на поверхность. Подставляя выражение (5.15) в (5.14) получаем следующее выражение:

$$m\omega^2 u(n) = \alpha_1 \sum_{n'} u(n') + \alpha_2 \sum_{n''} u(n'') \quad (5.19)$$

Выражение для смещения атома, расположенного в глубине кристалла, имеет вид:

$$\frac{u(n)m\omega_s^2}{\alpha_1} = u(n)[6 - 2\cos k_1 - 2\cos k_2] - [u(n-1) + u(n+1)] + y[u(n)(12 - 4\cos k_1 \cos k_2) - 2(\cos k_1 + \cos k_2)(u(n-1) + u(n+1))] \quad (5.20)$$

Решение будем искать в виде:

$$u(n) = u(0) * q^n \quad (5.21)$$

Здесь q – параметр, определяющий затухание амплитуды поверхностной волны с удалением ее от поверхности кристалла, $|q| < 1$.

Ищем решение соответствующее поверхностным волнам (5.21). Характеристическое уравнение (уравнение движения для слоя, находящегося в глубине кристалла) имеет вид:

$$\frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 6 - 2\cos k_1 - 2\cos k_2 - \left(q + \frac{1}{q}\right) + y(12 - 4\cos k_1 \cos k_2) - 2y\left(q + \frac{1}{q}\right)(\cos k_1 + \cos k_2) \quad (5.22)$$

Уравнения для дефектного ($n = 0$) и промежуточного $n = 1$ слоев в ПК с

ориентацией плоскости поверхности (001) в рассматриваемом приближении:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} u(0) = u(0)(5 - 2\cos k_1 - 2\cos k_2) - u(1) + \\ + y[u(0)(8 - 4\cos k_1 \cos k_2) - 2u(1)(\cos k_1 + \cos k_2)], n = 0 \\ \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} u(1) = u(1)(6 - 2\cos k_1 - 2\cos k_2) - (u(0) + u(2)) + \\ + y[u(1)(12 - 4\cos k_1 \cos k_2) - 2(\cos k_1 + \cos k_2)(u(0) + u(2))], n = 1 \end{array} \right. \quad (5.23)$$

Система линейных однородных уравнений (5.23) имеет единственное решение при условии равенства нулю детерминанта системы. Из условия обращения определителя в нуль с использованием характеристического уравнения (5.22) получаем следующие решения:

$$\left\{ \begin{array}{l} q = \frac{1+2y(\cos k_1 + \cos k_2)}{1+4y} \\ \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 5 - 2\cos k_1 - 2\cos k_2 + 8y - 4y\cos k_1 \cos k_2 - \frac{(1+2y(\cos k_1 + \cos k_2))^2}{1+4y} \end{array} \right. \quad (5.24)$$

Если ограничиться учетом только ближайших соседей, то поверхностная волна не возникает ($q = 1$ при $y = 0$). При учете также вторых соседей условие $|q| < 1$ выполняется, т.е. в этой модели поверхностная волна возникает (выражение (5.24)). Величина отщепления Δ поверхностной волны от сплошного спектра:

$$\Delta = \frac{m(\omega_V^2)_{\min}}{\alpha_1} - \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = (1 + 4y)(1 - q)^2 \quad (5.25)$$

Величина Δ всегда больше нуля при $y > -1/4$. Законы дисперсии для ПК (001) при $y = 0.1$, $y = 0.25$ и $y = 0.5$ представлен на рис. 5.2а, 5.2б и 5.2с.

Учтем наличие поверхностной дисторсии, т.е. изменение межатомного взаимодействия в приповерхностной области по сравнению с взаимодействием в объеме. Положим, что α_1' – параметр взаимодействия между плоскостями $n = 0$ (поверхностный слой) и $n = 1$ (подповерхностный слой); n нумерует слои вдоль оси z (рис. 5.3а).

Поскольку взаимодействие между слоями с номерами 0 и 1 отлично от взаимодействия между атомами в остальной части кристалла, будем искать решение в следующем виде, и затем подставим это выражение в (5.14):

$$u(n) = u(1) * q^n \quad (5.26)$$

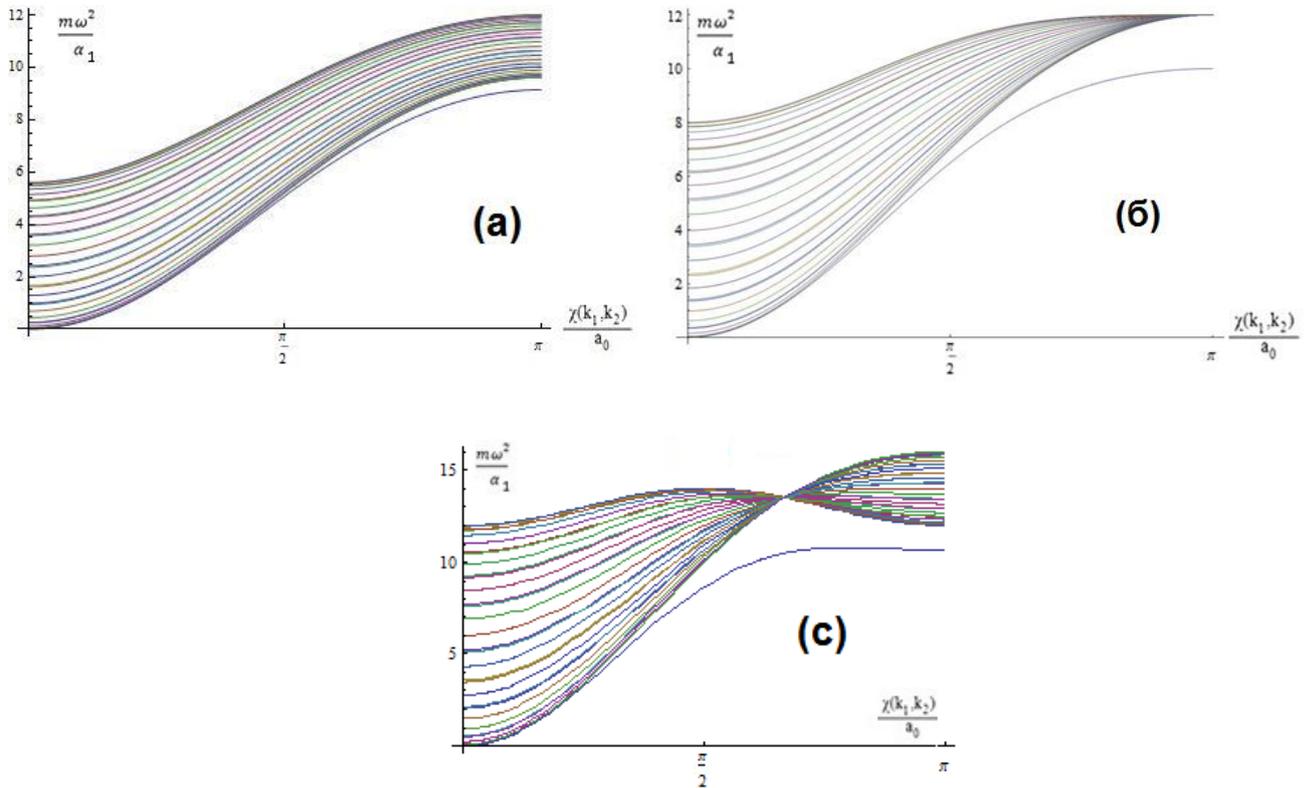


Рис. 5.4 Объемные колебания (заштрихованная область) и поверхностная волна в ПК решетке с ориентацией (001) плоскости поверхности: (a) $y = 0.1$ и (b) $y = 0.25$, (c) $y = 0.5$.

Здесь q – параметр, определяющий затухание амплитуды поверхностной волны с удалением ее от поверхности кристалла, $|q| < 1$. Из-за учета дисторсии $u(0)$ в эту последовательность не входит.

Характеристическое уравнение (для $n > 1$) в приближении ближайших соседей имеет вид (5.22) при $y = 0$.

Граничные условия для поверхностного и подповерхностного слоев (при $n = 0$ и $n = 1$):

$$\begin{cases} \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 5 + \frac{\alpha_1'}{\alpha_1} - 2 \cos[k_1 a_0] - 2 \cos[k_2 a_0] - \frac{\alpha_1'}{\alpha_1} - q, & n = 1 \\ \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 4 + \frac{\alpha_1'}{\alpha_1} - 2 \cos[k_1 a_0] - 2 \cos[k_2 a_0] - \frac{\alpha_1'}{\alpha_1}, & n = 0 \end{cases} \quad (5.27)$$

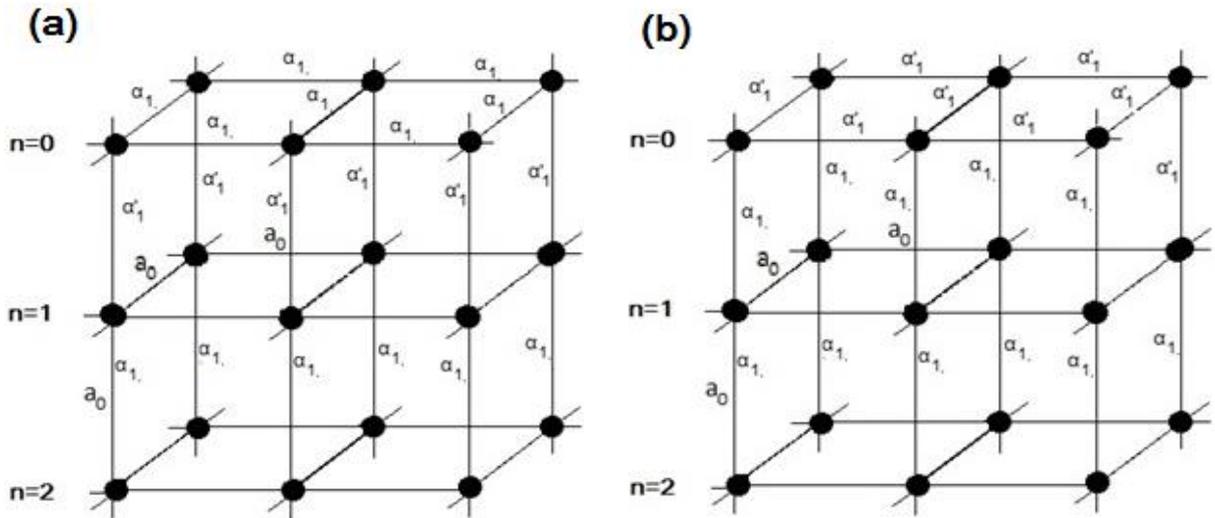


Рис. 5.5 Простая кубическая решетка с плоскостью (001) ориентации поверхности и взаимодействием α_1' : (a) между слоями $n = 0$ и $n = 1$, (b) в слое $n = 0$.

Нетрудно показать, что из уравнений (5.33) и (5.27) решений, соответствующих $|q| < 1$ не существует при любом соотношении α_1'/α_1 , т.е. в рассматриваемой геометрии в приближении ближайших соседей поверхностных волн не возникает как без учета дисторсии, так и с учетом дисторсии рассмотренного вида.

Учтем теперь изменение связей внутри поверхностного слоя (рис. 5.3b). Будем искать решение в виде (5.21), и

$$\begin{cases} \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 6 - 2 \cos[k_1 a_0] - 2 \cos[k_2 a_0] - 1 - q, & n = 1 \\ \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 4 \frac{\alpha_1'}{\alpha_1} + 1 - 2 \frac{\alpha_1'}{\alpha_1} \cos[k_1 a_0] - 2 \frac{\alpha_1'}{\alpha_1} \cos[k_2 a_0] - 1, & n = 0 \end{cases} \quad (5.28)$$

Отсюда

$$\begin{cases} q = \frac{1}{\left(5 - 4 \frac{\alpha_1'}{\alpha_1} + 2 \left(\frac{\alpha_1'}{\alpha_1} - 1\right) (\cos[k_1 a_0] + \cos[k_2 a_0])\right)} \\ \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 6 - 2 * (\cos[k_1 a_0] + \cos[k_2 a_0]) - \\ - \left(5 - 4 \frac{\alpha_1'}{\alpha_1} + 2 \left(\frac{\alpha_1'}{\alpha_1} - 1\right) (\cos[k_1 a_0] + \cos[k_2 a_0])\right) - \\ - \frac{1}{\left(5 - 4 \frac{\alpha_1'}{\alpha_1} + 2 \left(\frac{\alpha_1'}{\alpha_1} - 1\right) (\cos[k_1 a_0] + \cos[k_2 a_0])\right)} \end{cases} \quad (5.29)$$

Законы дисперсии поверхностных волн при различных соотношениях $\alpha_1'/\alpha_1 < 1$ представлены на рис. 5.6.

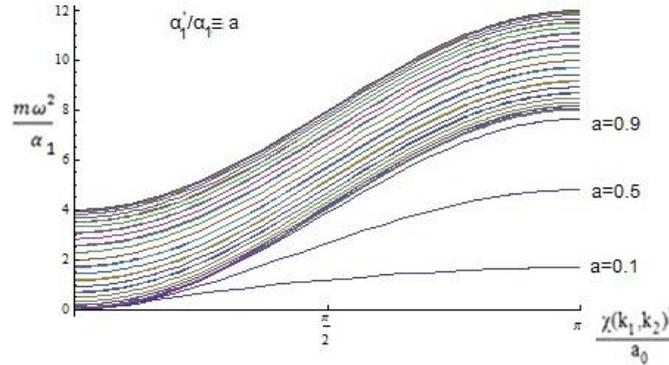


Рис. 5.6 Зона объемных колебаний и поверхностные волны в ПК решетке, ориентационная плоскость поверхности (001) с учетом поверхностной дисторсии.

В случае $\alpha_1'/\alpha_1 = 1$ поверхностная волна отсутствует, поскольку решение уравнения в этом случае совпадает с нижней границей сплошного спектра $m(\omega_v^2)_{min}/\alpha_1$ (что соответствует выражению (5.16а) при $y = 0$) и параметр «затухания» q , естественно, обращается в единицу.

Проанализируем теперь законы дисперсии и глубину проникновения в рассмотренных случаях в длинноволновом приближении, т.е. при $ka \ll 1$, где k – двумерный волновой вектор, a – параметр решетки. Для ПК (001) в приближении $y \ll 1$ из (5.26) получаем следующее:

$$\Delta = \frac{4y^2(ka)^4}{1+4y} \quad (5.30)$$

Величина отщепления пропорциональна квадрату параметра затухания q (см. выражение (5.25)), т.е. $q \sim (ka)^2$. Глубина проникновения l волны в кристалл – величина, обратно пропорциональная q [67, 142] и в случае волн Рэлея она пропорциональна длине волны $l \sim 1/k \sim \lambda$, в то время как для рассматриваемых нами волн глубина проникновения гораздо больше:

$l \sim 1/k^2 a \sim \lambda^2$. Следовательно, исследуемые нами волны, которые являются аналогом чисто сдвиговых поверхностных волн с горизонтальной поляризацией в длинноволновом пределе в векторной модели, являются квазиобъемными, поскольку их глубина проникновения значительно больше рэлеевских в длинноволновом пределе (отщепление рассматриваемой поверхностной волны от объемного спектра гораздо меньше, чем отщепление рэлеевской волны).

5.2.2. Гранецентрированная кубическая решетка

Представляется интересным рассмотреть аналогичные процессы в кристаллических решетках другой симметрии. Рассмотрим гранецентрированный кубический кристалл.

5.2.2.1. Зоны объемных колебаний

Рассмотрим гранецентрированную кубическую решетку с ориентационной плоскостью (001), расположенной в глубине кристалла. Выберем компоненты волнового вектора \mathbf{k} в виде двумерного волнового вектора $\chi(k_1, k_2)$, расположенного в плоскости (xy) и k_3 , перпендикулярного плоскости. В ГЦК (001) атом обладает двенадцатью ближайшими и шестью вторыми соседями. Закон дисперсии объемных колебаний имеет вид:

$$\frac{m\omega_v^2}{\alpha_1} = 12 - 4 \cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] * \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] - 4 \cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] * \cos \left[k_3 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] - \\ - 4 \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] * \cos \left[k_3 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] + y[6 - 2 \cos 2k_1 - 2 \cos 2k_2 - 2 \cos 2k_3] \quad (5.31)$$

На рис. 5.7 приведены зоны объемных колебаний как функция двумерного волнового вектора $\chi(k_1, k_2)$ при фиксированных k_3 в случае первых ($y = 0$, рис. 5.5с) и вторых соседей ($y \neq 0$, рис. 5.5а, 5.5б).

Законы дисперсии для нижней и верхней границы зоны объемных колебаний:

$$\frac{m(\omega_v^2)_{min}}{\alpha_1} = 12 - 4 \cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] * \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] - 4 \cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] - 4 \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] + \\ + y[4 - 2 \cos 2k_1 - 2 \cos 2k_2] \quad (5.31a)$$

$$\frac{m(\omega_v^2)_{max}}{\alpha_1} = 12 - 4 \cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] * \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] + 4 \cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] + 4 \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] + y[8 - 2\cos 2k_1 - 2\cos 2k_2] \quad (5.31b)$$

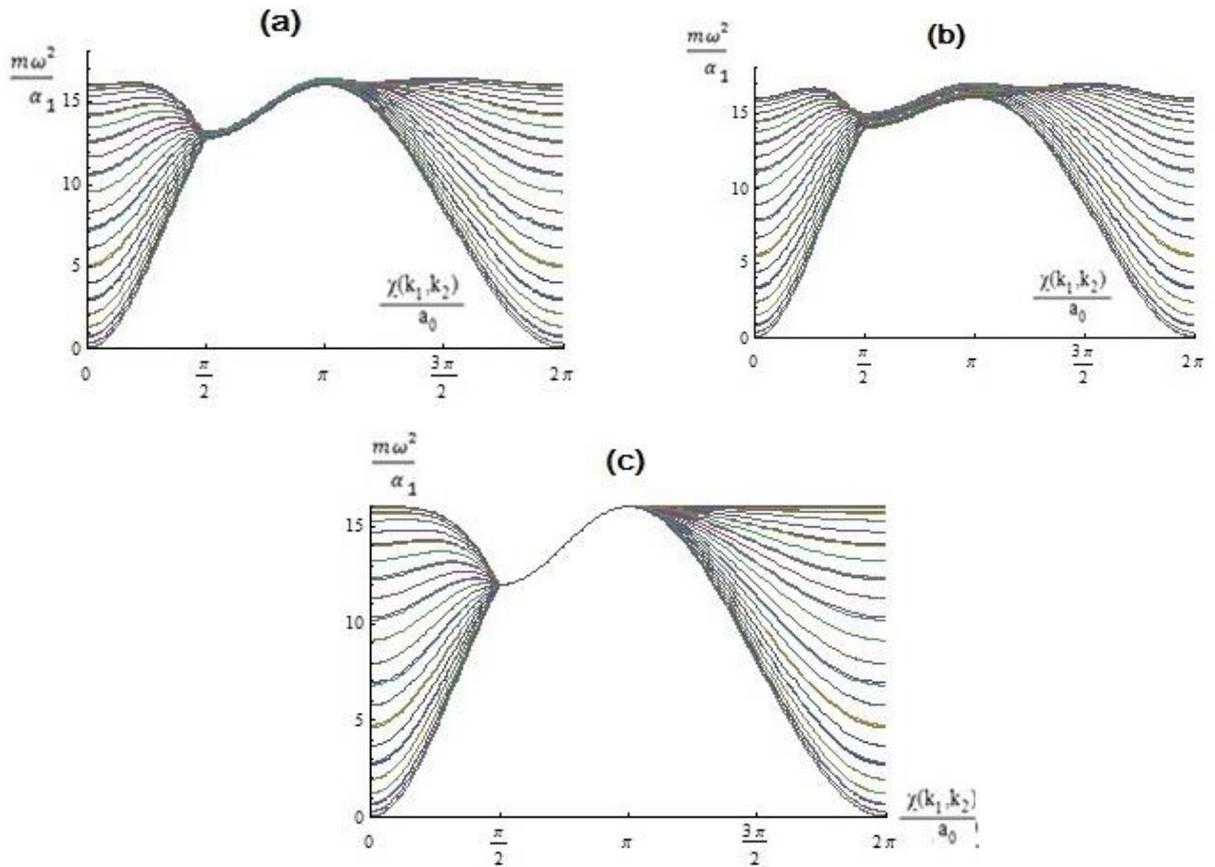


Рис. 5.7 Зона объемных колебаний в гранцентрированном кубическом кристалле с ориентационной плоскостью (001), расположенной в глубине кристалла: (a) $y = 0.1$, (b) $y = 0.25$, (c) $y = 0$

Зона объемных колебаний построена для высокосимметричных направлений двумерного волнового вектора $\chi(k_1, k_2)$ двумерной зоны Бриллюэна (рис. 5.8).

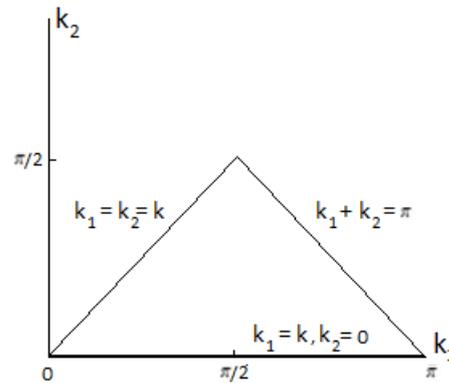


Рис. 5.8 Двумерная зона Бриллюэна в ГЦК кристалле.

Ширина объемной зоны в рассматриваемом приближении вторых соседей равна

$$d = 8 * \left(\cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] + \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] \right) + 4y \quad (5.32)$$

Сплошной спектр становится шире при увеличении значения параметра y . Ширина объемной зоны d вдоль рассматриваемых симметричных линий двумерной зоны Бриллюэна (рис. 5.8) имеет вид:

$$k_1 = k_2 = k \quad d = 16 * \cos \left[k \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] + 4y; \quad (5.32a)$$

$$k_1 + k_2 = \pi \quad d = 4y \quad (5.32b)$$

$$k_2 = 0, k_1 = k \quad d = 16 * \cos^2 \left[k \frac{a_0}{2\sqrt{2}} \right] + 4y \quad (5.32c)$$

Отметим, что, чем больше вклад вторых соседей, тем шире зона объемных колебаний в этой области (рис. 5.7а, 5.7б). В такой геометрии в приближении вторых соседей поверхностные волны являются двухпарциальными.

Ширина объемной зоны в приближении ближайших соседей (рис. 5.7с) имеет вид:

$$d = \frac{m(\omega^2 v)_{\max}}{\alpha_1} - \frac{m(\omega^2 v)_{\min}}{\alpha_1} = 8 * \left(\cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] + \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] \right) \quad (5.33)$$

и для различных областей $\chi(k_1, k_2)$ в двумерной зоне Бриллюэна равна:

$$k_1 = k_2 = k \quad d = 16 * \cos\left[k \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right]; \quad (5.33a)$$

$$k_1 + k_2 = \pi \quad d = 0; \quad (5.33b)$$

$$k_2 = 0, k_1 = k \quad d = 16 * \cos^2\left[k \frac{a_0}{2\sqrt{2}}\right] \quad (5.33c)$$

Отметим, что при $k_1 + k_2 = \pi$ коэффициент при $\cos\left[k_3 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right]$ обращается в нуль, зависимость по k_3 исчезает, и ширина зоны обращается в нуль, т.е. зона объемных колебаний исчезает. Это означает, что колебания вдоль линии $k_1 + k_2 = \pi$ локализованы в одном слое.

В случае ПК решетки исчезновение зоны объемных колебаний происходит в одной точке, определяемой выражением (5.17), а в случае ГЦК кристалла такая локализация колебаний возникает вдоль линии $k_1 + k_2 = \pi$.

5.2.2.2. Поверхностные колебания

В случае идеального ГЦК кристалла характеристическое уравнение при учете ближайших соседей ($y = 0$) равно:

$$\frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 12 - 4 \cos\left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] \cos\left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] - 2\left(1 + \frac{1}{q}\right) \left\{ \cos\left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] + \cos\left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] \right\}, \quad n \geq 1 \quad (5.34)$$

а уравнения для дефектного ($n = 0$) и промежуточного ($n = 1$) слоев:

$$\begin{cases} \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 12 - 4 \cos\left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] \cos\left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] - 2\left(1 + \frac{1}{q}\right) \left\{ \cos\left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] + \cos\left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] \right\}, & n = 1 \\ \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 8 - 4 \cos\left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] \cos\left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] - 2q \left\{ \cos\left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] + \cos\left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] \right\}, & n = 0 \end{cases} \quad (5.35)$$

Отсюда:

$$\begin{cases} q = \frac{1}{2} \left(\cos\left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] + \cos\left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] \right) \\ \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 8 - 4 \cos\left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] \cos\left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] - \left(\cos\left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] + \cos\left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] \right)^2 \end{cases} \quad (5.36)$$

На рис. 5.9 показана поверхностная волна, отщепляющаяся от сплошного спектра.

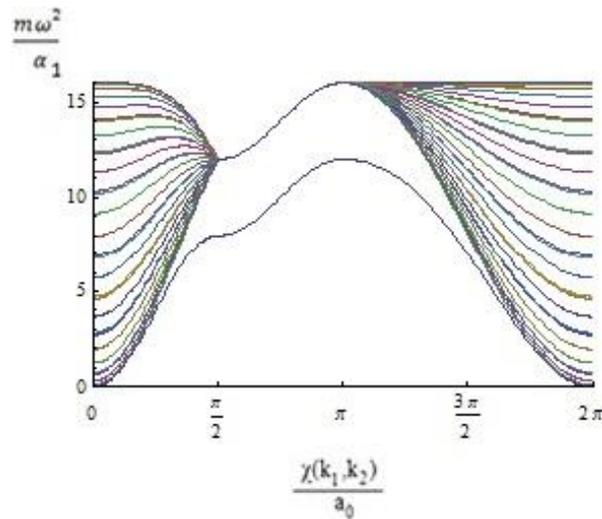


Рис. 5.9 Зона объемных колебаний и поверхностная волна в ГЦК кристалле с плоскостью (001) ориентации поверхности.

Величина отщепления поверхностной волны от сплошного спектра равна

$$\Delta = \frac{m(\omega_V^2)_{\min}}{\alpha_1} - \frac{m\omega_S^2}{\alpha_1} = 4(1-q)^2 > 0 \quad (5.37)$$

Т.е. в отличие от ПК (001), в ГЦК решетке с ориентационной плоскостью поверхности (001) поверхностная волна отщепляется от объемного спектра и без учета вторых соседей. В длинноволновом приближении первый неисчезающий член разложения величины отщепления по двумерному волновому вектору равен $\Delta = (ka)^4/4$. С учетом вторых соседей поверхностные волны становятся двухпарциальными.

Учтем наличие поверхностной дисторсии с коэффициентом взаимодействия между слоями с номерами 0 и 1 равным α_1' .

Уравнения для $n = 0$ и $n = 1$ слоев:

$$\begin{cases} \frac{m\omega_S^2}{\alpha_1} = 8 + 4\frac{\alpha_1'}{\alpha_1} - 4\cos\left[k_1\frac{a_0}{\sqrt{2}}\right]\cos\left[k_2\frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] - 2\left(1 + \frac{1}{q}\right)\left\{\cos\left[k_1\frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] + \cos\left[k_2\frac{a_0}{\sqrt{2}}\right]\right\}, & n = 1 \\ \frac{m\omega_S^2}{\alpha_1} = 4\frac{\alpha_1'}{\alpha_1} - 2\frac{\alpha_1'}{\alpha_1}q\left\{\cos\left[k_1\frac{a_0}{\sqrt{2}}\right] + \cos\left[k_2\frac{a_0}{\sqrt{2}}\right]\right\}, & n = 0 \end{cases} \quad (5.38)$$

Проведенный анализ показал, что учет поверхностной дисторсии (за исключением длинноволнового предела [143, 144]) на результаты фактически не влияет. Это связано с тем, что в ГЦК кристалле с такой ориентацией

поверхности поверхностные волны возникают уже в приближении ближайших соседей в отличие от простой кубической решетки.

5.2.3. Адсорбированный поверхностный монослой

5.2.3.1. Простая кубическая решетка

Рассмотрим простую кубическую решетку с ориентационной плоскостью поверхности (001), на которой находится адсорбированный монослой из примесных атомов. Будем учитывать взаимодействие только между первыми соседями. Уравнения движения атомов в поверхностном адсорбированном монослое ($n = 0$) и слое, лежащим под ним ($n = 1$), записываются следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{m_0 \omega_s^2}{\alpha_1} U_0 = (5 - 2 \cos[k_1 a_0] - 2 \cos[k_2 a_0]) U_0 - U_1 \\ \frac{m \omega_s^2}{\alpha_1} U_1 = (6 - 2 \cos[k_1 a_0] - 2 \cos[k_2 a_0]) U_1 - U_0 - U_1 q \end{cases} \quad (5.39)$$

Здесь m_0 – масса атома примесного слоя, m – масса атома решетки. Для q в общем случае получаем

$$q = \frac{-[m_0(6-A) - m(5-A)] \pm \sqrt{[m_0(6-A) - m(5-A)]^2 + 4m_0(m-m_0)}}{2(m-m_0)} \quad (5.40)$$

Здесь и далее введено обозначение $A = 2 \cos[k_1 a_0] + 2 \cos[k_2 a_0]$. Зная значение q , найдем закон дисперсии поверхностных волн $m \omega_s^2 / \alpha_1$ при различных отношениях μ .

Рассмотрим случай, когда атомы адсорбированного слоя легче, чем атомы решетки ($m_0 < m$, рис. 5.10), и случай тяжелых атомов ($m_0 > m$, рис. 5.11).

а) легкие примесные атомы ($m_0 < m$). При $m_0/m = 1/2$ имеем

$$\bullet \quad \frac{m_0}{m} = \frac{1}{2} \begin{cases} \frac{m \omega_s^2}{\alpha_1} = 6 - A + \sqrt{A^2 - 8A + 20} \\ q = \frac{4 - A - \sqrt{A^2 - 8A + 20}}{2} \end{cases} \quad (5.41)$$

В случае $m_0/m = 1/5$:

$$\bullet \quad \frac{m_0}{m} = \frac{1}{5} \cdot \begin{cases} \alpha_1 = \frac{m\omega_s^2}{8} = \frac{105-20A+5\sqrt{16A^2-152A+377}}{8} \\ q = \frac{19-4A-\sqrt{16A^2-152A+377}}{8} \end{cases} \quad (5.42)$$

Для адсорбированного монослоя из легких атомов $q < 0$, т.е. амплитуда колебаний по мере удаления от поверхности уменьшается осциллирующим образом (немонотонно). Определим величину отщепления поверхностной волны (аналог волны Лява) от сплошного спектра. Для рассматриваемых случаев легких атомов справедливо неравенство:

$$\Delta = \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} - \frac{m(\omega^2 v)_{max}}{\alpha_1} > 0 \quad (5.43)$$

В случае $m_0/m = 1/2$ получаем

$$\Delta = 8 - A - 2q > 0 \quad (5.44)$$

Для $m_0/m = 1/5$:

$$\Delta = 17 - 4A - 5q > 0 \quad (5.45)$$

Здесь q – соответствующие данным соотношениям коэффициенты, приведенные в (5.39) и (5.40).

б) тяжелые примесные атомы ($m_0 > m$). Обозначим $m_0/m = \mu$ и рассмотрим случаи $\mu = 2$ и $\mu = 5$.

$$\bullet \quad \mu = 2: \begin{cases} \alpha_1 = \frac{m\omega_s^2}{4} = \frac{3-A+\sqrt{A^2-14A+41}}{4} \\ q = \frac{7-A-\sqrt{A^2-14A+41}}{2} \end{cases} \quad (5.46)$$

$$\bullet \quad \mu = 5: \begin{cases} \alpha_1 = \frac{m\omega_s^2}{20} = \frac{15-4A+\sqrt{16A^2-200A+545}}{20} \\ q = \frac{25-4A-\sqrt{16A^2-200A+545}}{8} \end{cases} \quad (5.47)$$

Величина отщепления равна:

$$\Delta = \frac{m(\omega^2 v)_{min}}{\alpha_1} - \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} > 0 \quad (5.48)$$

При $\mu = 2$ имеем

$$\Delta = \frac{3-A+q}{2} \geq 0 \quad (5.49)$$

а в случае $\mu = 5$:

$$\Delta = \frac{10-3A+2q}{5} \geq 0 \quad (5.50)$$

Выражения для q приведены в (5.46) и (5.47). Поскольку для тяжелых атомов выполняется $q > 0$, амплитуда колебаний в таком случае убывает монотонно.

При уменьшении массы примесных атомов в монослое величина отщепления частоты поверхностной волны от верхней границы сплошного спектра возрастает. При суммировании по всем трем значениям волнового вектора $\mathbf{k}(k_1, k_2, k_3)$ частота поверхностной волны попадает в сплошной спектр. Тем не менее, можно найти настолько легкую массу примесного монослоя, что образуется щель между зоной объемных колебаний и поверхностной волной. Найдем такое отношение масс примесных атомов к массам атомов матрицы, при котором возникает описанная щель.

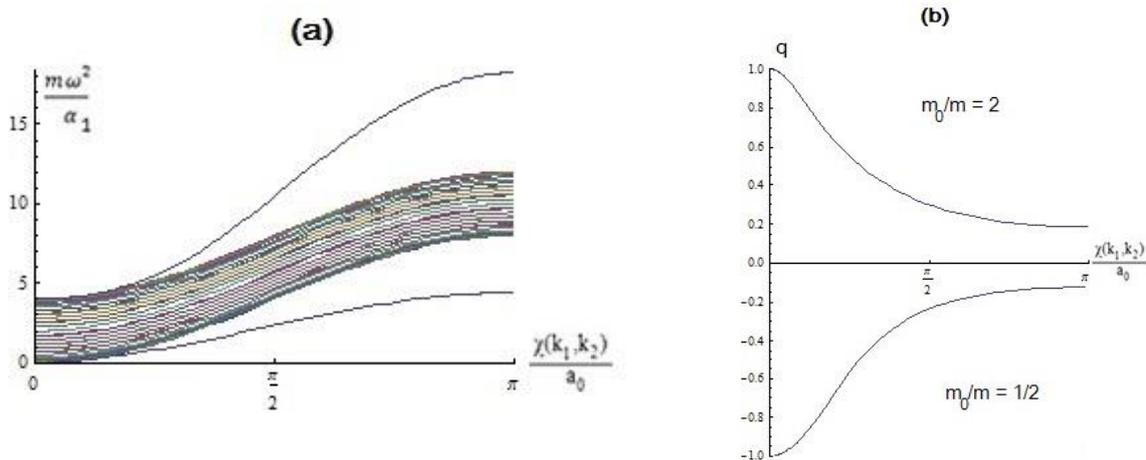


Рис. 5.10 (а) Зона объемных колебаний (заштрихованная область) и поверхностные волны в ПК (001) при наличии адсорбированного монослоя ($\mu = 2$ и $\mu = 1/2$); (б) зависимость q двумерного волнового вектора для $\mu = 2$; (с) $\mu = 1/2$.

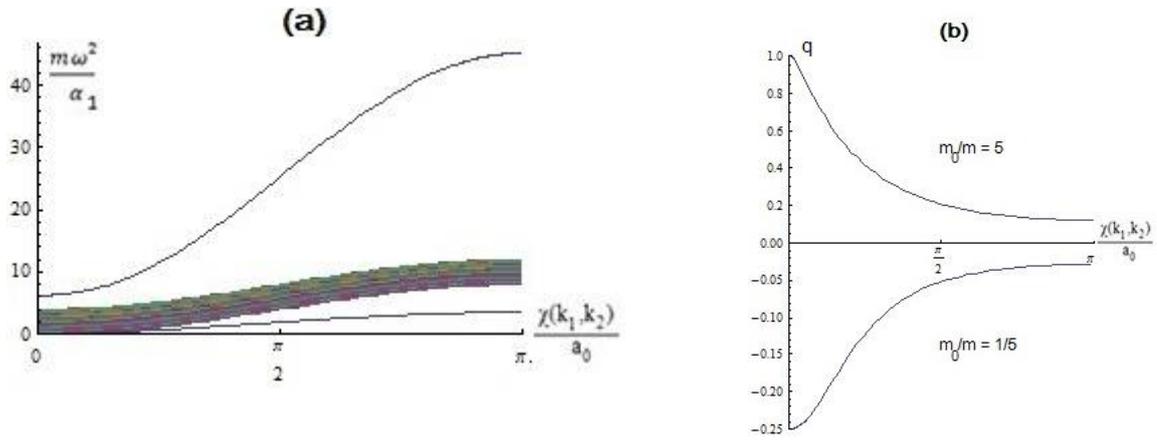


Рис. 5.11 (а) Зоны объемных колебаний (заштрихованная область) и поверхностные волны в ПК (001) при наличии адсорбированного монослоя ($\mu = 5$ и $\mu = 1/5$); (б) зависимость q двумерного волнового вектора для $\mu = 5$; (с) $\mu = 1/5$.

Для ПК (001) $m(\omega_v^2)_{max}/\alpha_1 = 12$. Найдем такое μ , при котором $m\omega_s^2/\alpha_1 > m(\omega_v^2)_{max}/\alpha_1$. Из выражения (5.16b) в точке $k_1 = k_2 = k = \pi$ при $y = 0$ находим значения параметра затухания q :

$$q = -5 + \sqrt{24} \approx -0.101 \quad (5.51)$$

и

$$\mu \approx 11 \quad (5.52)$$

т.е. щель в спектре появится в том случае, если атомы примесного поверхностного монослоя будут легче атомов решетки подложки примерно в 11 раз.

5.2.3.2. Гранецентрированная кубическая решетка.

Рассмотрим также адсорбированный слой в гранецентрированном кубическом кристалле. Обозначим

$$\begin{aligned} A &= 2 \left(\cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] + \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] \right) \\ B &= 4 \cos \left[k_1 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] \cos \left[k_2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right] \end{aligned} \quad (5.53)$$

и, учитывая только ближайших соседей, можем записать:

$$\frac{m\omega_v^2}{\alpha_1} = (12 - B) - A \left[q + \frac{1}{q} \right] \quad (5.54)$$

Уравнения для дискретного и промежуточного слоев имеют следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{m_0\omega_s^2}{\alpha_1} u(0) = (8 - B) u(0) - A u(1) \\ \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} u(1) = (12 - B) u(1) - A[u(1)q + u(0)] \end{cases} \quad (5.55)$$

Рассмотрим случай легких примесных атомов, $\mu < 1$. Тогда получим

$$q = \frac{8 - B - (12 - B)\mu - \sqrt{4A^2(\mu - 1)\mu + (B - 8 + (12 - B)\mu)^2}}{2A(1 - \mu)} \quad (5.56)$$

Уравнение дисперсии получается из (5.53).

Проанализируем полученное выражение для определенного отношения масс: $\mu = 0.1$ (адсорбированный примесный атом в 10 раз легче атомов подложки). Тогда,

$$q = \frac{8 - B + 0.1(12 - B) + \sqrt{-0.36A^2 + (8 - B + 0.1(B - 12))^2}}{1.8A} \quad (5.57)$$

Получаем, что $q < 0$ и, поскольку $|q| < 1$, амплитуда поверхностной волны затухает немонотонно (с осцилляциями) по мере удаления ПВ в глубь кристалла.

Легко вычислить величину отщепления поверхностной волны от объемной зоны:

$$\Delta = \frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} - \frac{m\omega_{vmax}^2}{\alpha_1} = A \left(q + \frac{1}{q} \right) \quad (5.58)$$

Величина Δ больше нуля, если $\mu \leq 0.5$, т.е. в том случае, если поверхностная волна отщепляется выше верхней границы объемной зоны. При $\mu = 1/2$ уравнение дисперсии поверхностной волны не зависит от волнового вектора ($\chi(k_1, k_2) = \chi(k)$):

$$\frac{m\omega_s^2}{\alpha_1} = 16 \quad (5,59)$$

и на зависимости $\omega^2(\chi)$ представляет собой прямую линию (см. рис. 5.12).

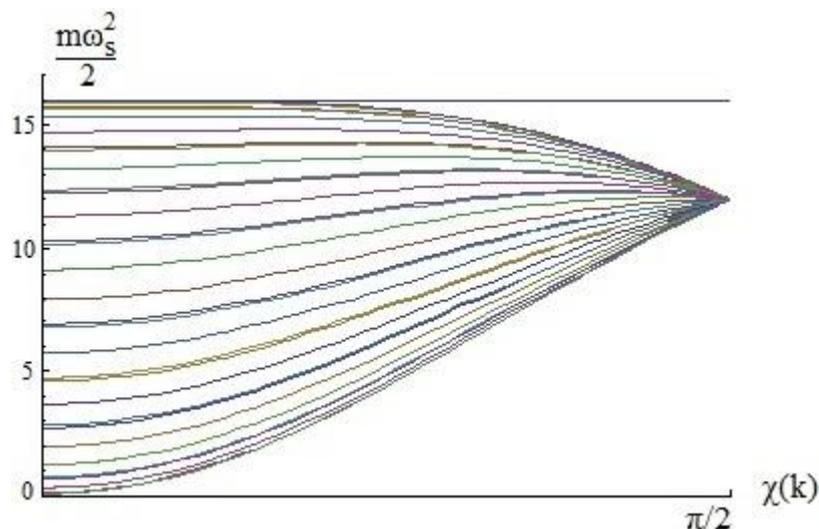


Рис. 5.12 Зона объемных колебаний и поверхностные волны в ГЦК кристалле с адсорбированным примесным монослоем; $\mu = 0.5$.

Более того, обязательное условие $|q| < 1$ выполняется только в случае $\mu \leq 0.5$ (см. рис. 5.13).

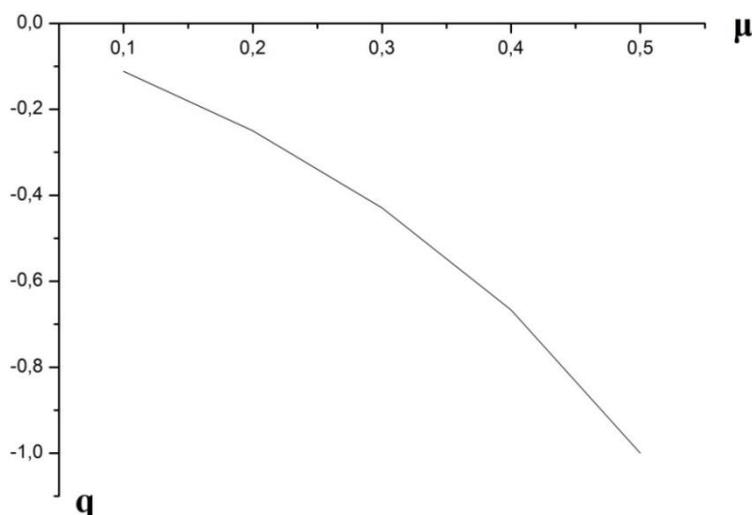


Рис. 5.13 Зависимость параметра затухания q от величины примесной массы.

В длинноволновом пределе ($k\alpha \ll 1$) параметр отщепления Δ принимает очень малые значения, и поверхностная волна глубоко проникает в объем кристалла (такие волны являются квазиобъемными). Однако в коротковолновом приближении глубина проникновения поверхностной волны уменьшается с ростом $\chi(k)$. В случае $k = \pi/2$, поверхностная волна локализована только в примесном поверхностном монослое.

Поскольку частота зависит от отношения m_0/m , представляется возможным определить величину примесной массы при помощи вычисленного уравнения дисперсии или из скорости распространения поверхностной волны $\frac{\partial \omega}{\partial k}$. Зависимость двумерного волнового вектора от $\chi(k_1, k_2) = \chi(k) = [0, \pi/2]$ представлена на рис. 5.13.

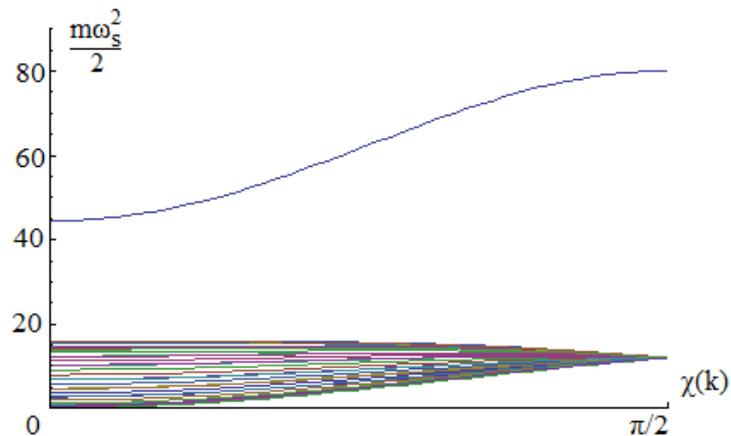


Рис 5.13 Зона объемных колебаний и поверхностные волны в ГЦК кубическом кристалле с примесным адсорбированным монослоем; $\mu = 0.1$.

Поскольку $q < 0$, амплитуда поверхностной волны затухает с осцилляциями при удалении в глубь кристалла в случае легких примесных атомов. Было вычислено значение примесной массы, при которой поверхностная волна отщепляется от верхней границы сплошного спектра. Оказалось, что примесь должна быть в 5 раз легче, чем атомы подложки. При $\mu \leq 0.5$, поверхностная волна отщепляется выше верхней границы сплошного

спектра; при $\mu > 0.5$ перестает выполняться обязательно условие существования ПВ ($|q| < 1$).

Выводы

1. Исследованы характеристики поверхностных волн в кубических кристаллах (аналог SH-волн в векторной модели) в приближении первых и вторых соседей. Получены выражения для законов дисперсии, параметров отщепления поверхностной волны от зоны объемных колебаний и значения параметров затухания амплитуды поверхностной волны. Изученные поверхностные волны однопарциальны. При учете поверхностной дисторсии в простом кубе поверхностная волна отщепляется от сплошного спектра объемных колебаний. В кристалле, в котором поверхностная дисторсия отсутствует, в приближении ближайших соседей поверхностные волны не отщепляются. Это связано с тем, что в рассматриваемой модели поверхностный атом имеет всего на одного соседа меньше, чем объемный. Это означает, что интенсивность дефекта в этом случае недостаточна для образования локализованных состояний.

2. Показано, что в случае ПК (001) в приближении вторых соседей поверхностные волны однопарциальны.

3. Проведен анализ полученных законов дисперсий в длинноволновом приближении ($ka \ll 1$). Показано, что для возникающих поверхностных волн величина отщепления Δ поверхностной волны от объемного спектра порядка $(ka)^4$ в отличие от рэлеевских волн, где отщепление пропорционально $(ka)^2$.

4. Исследованы случаи атомов адсорбированного на поверхности монослоя, как более легких, чем атомы решетки, так и более тяжелых. В случае легких атомов примесного монослоя частота поверхностных волн отщепляется от верхней границы сплошного спектра, и амплитуда такой волны уменьшается и осциллирует по мере удаления вглубь кристалла. В случае тяжелых атомов

частота поверхностной волны отщепляется от нижней границы сплошного спектра, и амплитуда колебаний монотонно убывает по мере удаления от поверхности. Показано, что при суммировании по трем компонентам волнового вектора щель в спектре появляется в случае $m/m_0 \geq 11$.

5. Проанализирована зона объемных колебаний в ПК кристалле. Показано, что объемная зона сужается с увеличением параметра y , и при значениях y , соответствующих выражению (5.17), объемная зона вырождается в точку. Минимальное значение y , при котором это происходит, равно 0.25 ($k_1 = k_2 = k = \pi$, на границе зоны Бриллюэна). При бóльших значениях k_1 и k_2 такая точка попадает внутрь зоны Бриллюэна.

6. В случае ГЦК (001) в приближении вторых соседей волна двухпарциальна. Вдоль линии $k_1 + k_2 = \pi$ двумерной зоны Бриллюэна в приближении первых соседей получаем линию (локализованные в одном слое колебания), а при учете вторых соседей – зону, ширина которой тем больше, чем больше параметр y .

7. В настоящем Разделе рассмотрены системы кубических кристаллов и характеристики чисто сдвиговых поверхностных волн с горизонтальной поляризацией, распространяющихся в них. Методом, описанным в Разделе 1, вычислены поверхностно проектируемые плотности состояний, уравнения дисперсии, веса колебаний и параметры, характеризующие затухание поверхностных волн при их удалении от поверхности в глубь кристалла.

8. Показано, что в случае SH-волн поляризация от слоя к слою не меняется, и амплитуды колебаний затухают по экспоненте. Поверхностные волны такого типа могут быть рассмотрены в скалярной модели. Вдоль рассмотренного симметричного направления двумерной зоны Бриллюэна $k = k_1 = k_2$; $k \in (0, \pi/2)$, скорость распространения такой волны с ростом k уменьшается и обращается в нуль при $k = \pi/2$; в случае ГЦК и ОЦК кристалла рассматриваемое колебание локализовано в одном поверхностном слое.

Точные выражения для $\rho(\lambda, \kappa)$, полученные в данном Разделе, могут быть использованы для вычисления величины сечения рассеяния на плоском дефекте, что, в свою очередь, позволяет вычислить вклад дефекта в термодинамические свойства кристалла.

ВЫВОДЫ

В настоящей диссертационной работе решена важная задача в области теоретической физики конденсированного состояния, а именно: определены особенности локализации колебаний и установлены термодинамические характеристики фазовых состояний в кубических кристаллах, интеркалированных атомарными примесями и с адсорбированным на поверхности монослоем.

Сформулируем основные результаты, полученные в данной диссертационной работе:

1. Впервые найден фононный вклад в теплоемкость кристалла селенида индия, интеркалированного никелем для широкого интервала его концентраций. Показано, что наличие двух пиков на температурной зависимости теплоемкости обусловлено возбуждением квазилокальных колебаний.

2. Впервые показана общность природы особенностей ван Хова, фононных кроссоверов Иоффе–Регеля и бозонных пиков в неупорядоченных системах. Установлено, что такие механизмы в кристаллах обусловлены дополнительной дисперсией квазичастиц, возникающей вследствие рассеяния на длинноволновых акустических фононах.

3. Впервые определены условия упругой устойчивости решетки объемно-центрированного кубического кристалла с взаимодействием Ван-дер-Ваальса между атомами. Установлено, что в системе со стандартным потенциалом Леннада-Джонса ОЦК-структура может существовать только как метастабильное состояние в узком интервале значений постоянной решетки. Показано, что упругая устойчивость кристалла может быть достигнута только в том случае, если степень при слагаемом, ответственным за отталкивание в потенциале Леннада-Джонса, является на четыре порядка меньше.

4. Впервые аналитически вычислен вклад примесных атомов ксенона в низкотемпературную термодинамику фуллерита C_{60} , интеркалированного ксеноном. С использованием рассчитанной в рамках модели трехмерного гармонического осциллятора энергетического спектра ксенона, установлено,

что его вклад в тепловое линейное расширение и теплоемкость чистого C_{60} в области низких температур существенен.

5. Впервые получены аналитические выражения для поверхностно-проектированных спектральных плотностей и определены параметры затухания амплитуды SH волн в кристаллах кубической симметрии. Показано, что добавление адсорбированного монослоя в зависимости от массы его атомов может изменять характер затухания амплитуд поверхностные волн от монотонного до осцилляторного.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность научному руководителю и соавтору, доктору физико-математических наук, профессору Сыркину Евгению Соломоновичу за руководство работой, помощь и научные навыки, приобретенные автором в процессе обучения в аспирантуре и работы во ФТИНТ им. Б.И. Веркина.

Автор выражает глубокую признательность руководителю отдела структурных исследований твердых тел при низких температурах ФТИНТ им. Б. И. Веркина Национальной академии наук Украины, члену-корреспонденту НАН Украины Стржемечному Михаилу Алексеевичу за приобретенный диссертантом научный опыт, ценные обсуждения и всестороннюю помощь при постановке задачи и написании материалов, описанных в Разделе 4.

Автор также благодарит доктора физ.-мат. наук Феодосьева Сергея Борисовича и кандидата физ.-мат. наук Господарева Игоря Александровича за помощь и научное сотрудничество.

Автор признательна академику Национальной академии наук Украины Пастуру Леониду Андреевичу, руководителю отдела теоретической физики ФТИНТ им. Б.И. Веркина доктору физ.-мат. наук Криве Илье Валентиновичу, заведующему Лабораторией вычислительных методов теоретической физики доктору физ.-мат. наук Славину Виктору Валерьевичу, доктору физ.-мат. наук Богдану Михаилу Михайловичу и всем сотрудникам отдела за научное обсуждение результатов, доброжелательное отношение, прекрасную научную и рабочую атмосферу.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Klochko M. S. Low-temperature thermodynamics of Xe-doped fullerite C_{60} / M. S. Klochko, M. A. Strzhemechny // ФНТ. – 2015. – Т. 41, № 6. – С. 620 – 624.
2. Klochko M. S. Application of surface waves for studying the characteristics of gas-trapping sensors located on a solid surface / M. S. Klochko, E. S. Syrkin, M. V. Voinova // УФЖ. – 2014. – Т. 59, № 12. – Р. 1164 – 1167.
3. Ключко М.С. Однокомпонентные однопарциальные поверхностные акустические волны в кубических кристаллах с учетом поверхностной дисторсии / М. С. Ключко // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 6. – С. 716 – 726.
4. Klochko M. S. Surface vibrations in semi-infinite chains with consideration of long-range interaction. Surface vibrations in cubic crystals / M. S. Klochko, A.O. Mamalui, K.A. Minakova, A.A. Rozhkov, E.S. Syrkin // Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Серія «Фізика». – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 29 – 48.
5. Господарьов І.О. Умови існування, фононний спектр та коливальні характеристики Ван-дер-Ваальсівських кристалів з ОЦК структурою / І.О. Господарьов, М. С. Ключко, В. М. Ризак, Є. С. Сиркін, С. Б. Феодосьєв // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Фізика». – 2011. – Т. 30. – С. 9 – 22.
6. Господарев И.А. Низкочастотные особенности фононных спектров и низкотемпературная термодинамика неупорядоченных твердых растворов / И. А. Господарев, В. И. Гришаев, А. В. Еременко, М. С. Ключко, А. В. Котляр, Е. В. Манжелей, Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьєв // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 11. – С. 1296 – 1311.
7. Baran A. Low-temperature vibration characteristics in InSe single crystals intercalated by Ni / A. Baran, M. Botko, M. Kajnakova, A. Feher, S. Feodosyev, E. Syrkin, M. Klochko, N. Tovstyuk, I. Grygorchak, V. Fomenko // ФНТ. – 2015. – Т. 41, № 11. – С. 1191 – 1197.
8. Klochko M. S. Existence requirements and vibrational characteristics of bcc phase in Van der Waals crystals / M. S. Klochko, O. V. Kotlyar // “Low

Temperatures physics”: II International conference for young scientists, 6 – 10 June, 2011: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P. 67.

9. Ключко М. С. Зоны объемных колебаний и поверхностные волны в кубических кристаллах с адсорбированным монослоем / М. С. Ключко, И. В. Галушак, К. А. Трушина, А. А. Рожков // «Фізичні явища в твердих тілах»: міжнародна конференція, 6 – 9 грудня, 2011: збірка тез – Україна, Харків, 2011. – С. 23.

10. Ключко М. С. Дисперсионные соотношения колебательных возбуждений в двумерных моделях одноатомных и двухатомных одномерных цепочек / М. С. Ключко, Галушак И.В., Трушина К.А., Рожков А.А. // «Фізичні явища в твердих тілах»: міжнародна конференція, 6-9 грудня, 2011: збірка тез – Україна, Харків, 2011. – С. 24.

11. Klochko M. S. BCC structure in Van der Waals crystals. Existence requirements and vibrational characteristic / M. S. Klochko, O. V. Kotlyar, K. V. Kravchenko // “Low Temperatures physics”: III International conference for young scientists, 14 – 18 May, 2012: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 45.

12. Klochko M. S. Surface waves in cubic crystals having an adsorbed layer / M. S. Klochko, A. A. Rozhkov, K. V. Trushina // “Low Temperatures physics”: III International conference for young scientists, 14 – 18 May, 2012: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 46.

13. Feodosyev S. B. BCC structure in Van der Waals crystals. Existence requirements and vibrational characteristics / S.B.Feodosyev, I.A.Gospodarev, M. S. Klochko, V.M.Rizak, E.S.Syrkin // 9th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, 2 – 8 September, 2012: Abstract book – Ukraine, Odessa, 2012. – P. 58.

14. Klochko M. S. Influence of long-range interaction on volume vibration bands and surface waves in cubic crystals / M. S. Klochko // “Low Temperatures physics”: IV International conference for young scientists, 3 – 7 June, 2013: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 51.

15. Feodosyev S. B. Single-component acoustic surface waves (SAW) in cubic crystals / S. B. Feodosyev, M. S. Klochko, E. S. Syrkin // VI Ukrainian

scientific conference on physics of semiconductors, 23 – 27 September, 2013: Abstract book – Ukraine, Chernivtsi, 2013. – P. 29.

16. Feodosyev S. B. The Appearance Conditions and Characteristics of The Single-Component Acoustic Surface Waves in Cubic Crystals / S. B. Feodosyev, M. S. Klochko, E. V. Manzhlii, E. S. Syrkin // “Problems of theoretical physics”: V International conference for young scientists, 24 – 27 December, 2013: Abstract book – Ukraine, Kyiv, 2013. – P. 33.

17. Klochko M. S. Dynamic properties of the organic films interacting with The vibrating solid surface / M. S. Klochko // “Low Temperatures physics”: V International conference for young scientists, 2 – 6 June, 2014: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 60.

18. Klochko M. S. Effect of solidified rare gas adsorbed on the surface of a solid on the characteristics of the surface waves / M. S. Klochko, E. S. Syrkin, M. V. Voinova // 10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, 31 August – 7 September, 2014: Abstract book – Kazakhstan, Almaty, 2014. – P. 71.

19. Klochko M. S. Low-temperature thermodynamics of xenon doped fullerite C₆₀ / M. S. Klochko, M. A. Strzhemechny // 10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, 31 August – 7 September, 2014: Abstract book – Kazakhstan, Almaty, 2014. – P. 35.

20. Feodosyev S. B. The surface-projected spectral densities of the vibrational states in cubic crystals / S. B. Feodosyev, M. S. Klochko, E. S. Syrkin // “Problems of theoretical physics”: VI International conference for young scientists, 25 – 27 November, 2014: Abstract book – Ukraine, Kyiv, 2014. – P. 23.

21. Klochko M. S. Surface-projected spectral densities and surface waves in cubic crystals / M. S. Klochko // “Low Temperatures physics”: VI International conference for young scientists, 2 – 6 June, 2015: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 55.

22. Feodosyev S. B. Characteristics of surface waves and surface-projected spectral densities depending on the two-dimensional wave vector / S. B. Feodosyev, M. S. Klochko, E. S. Syrkin // “Engineering Crystallography: from Molecule to Crystal to Functional Form”: International School of Crystallography. 48th Course, 5 – 14 June, 2015: Abstract book – Italy, Erice, 2015. – P. 302.

23. Vainshtein B. K. Modern crystallography 2: structure of crystals / B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin, V. L. Indenbom. – Berlin: Springer, 2000. – 520 p.
24. Galasiewicz Z. M. Helium 4: selected readings in physics / Z. M. Galasiewicz. – Oxford: Pergamon Press Ltd., 1971. – 339 p.
25. Maris H. J. Nucleation of solid helium from liquid under high pressure / H. J. Maris, F. Caupin // *J. of Low Temp. Phys.* – 2003. – V. 131, № 3. – pp. 145 – 154.
26. Криокристаллы / [Прихотько А.Ф., Манжелей В.Г., Фуголь И.Я. и др.]. – Киев: Наукова думка, 1983. – 528 с.
27. Coudhary N. Carbon nanomaterials: a review / N. Choudhary, S. Hwang, W. Choi // *Handbook of nanomaterials (book of reviews)*; ed. D. Luo. – Berlin: Springer, 2014. – P. 709 – 769.
28. The road for nanomaterials industry: a review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage / [Zhang Q., Huang J. Q., Qian W. Zh. et al.] // *Small.* – 2013. – V. 9, № 2. – P. 1237 – 1265.
29. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing / [Jariwala D., Sangwan V. K., Lauhon L. J, et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42, № 8. – P. 2824 – 2860.
30. Chernozatonskii L. A. Bigraphene nanomeshes: Structure, properties, and formation / L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, A. A. Artyukh // *JETP letters.* – 2014. – V. 99, № 4. – P. 309 – 314.
31. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems / [Ferrari A. C., Bonaccorso F., Fal'ko V. et al.] // *Nanoscale.* – 2015. – V. 7, № 11. – P. 4598-4810.
32. On the polyamorphism of fullerite-based orientational glasses / [Aleksandrovskii A. N., Bakai A.S, Cassidy D. et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2005. – V. 31, № 10. – P. 429 – 444.
33. Thermal expansion of solutions of deuteromethane in fullerite C₆₀ at low temperatures. Isotopic effect / [Dolbin A.V., Vinnikov N.A., Gavrilkoet V.G. et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2009. – V. 35, № 3. – P. 226 – 231 (2009).

34. Devonshire A. F. The rotation of molecules in fields of octahedral symmetry / A.F. Devonshire // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1936. – V. 153, № 880. – P. 601 – 621.
35. Strzhemechny M. A. Novel mechanism of the negative thermal expansion of doped fullerite C₆₀ / M.A. Strzhemechny, I.V. Legchenkova // Low Temp. Phys. – 2010. – V. 36, № 5. – P. 370 – 373.
36. Givargizov E. I. Highly anisotropic crystals / Givargizov E. I. – Netherlands: Springer, 1997. – 394 p.
37. Peter Y. Fundamentals of semiconductors: physics and material properties / Y. Peter, M. Cardona. – New York: Springer, 2010. – 775 p.
38. Structure and magnetic properties of InSe single crystals intercalated by nickel / [Stakhira I. M., Tovstyuk N.K., Fomenko V.L. et al.] // Semiconductors. – 2011. – V. 45, № 10. – P. 1258 – 1264.
39. Observation of the Onset of Strong Scattering on High Frequency Acoustic Phonons in Densified Silica Glass / [Rufflé B., Foret M., Courtens M. et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 90, № 9. – P. 095502-1 – 095502-4.
40. Effect of physical aging on the low-frequency vibrational density of states of a glassy polymer / [Duval E., Saviot L., David L. et al.] // Europhys. Lett. – 2003. – V. 63, № 5. – P. 778 – 785.
41. Arai M. Novel dynamics of vitreous silica and metallic glass / M. Arai, Y. Inamura, and T. Otomo // Philos. Mag. B. – 1999. – V. 79, № 11, 12. – P. 1733 – 1739.
42. Hyper-Raman Scattering Observation of the Boson Peak in Vitreous Silica / [Hehlen B., Courtens E., Vacher R. et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84, № 23. – P. 5355 – 5359.
43. Glass-Specific Behavior in the Damping of Acousticlike Vibrations / [Rufflé B., Guimbretière G., Courtens E. et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 96, № 4. – P. 045502-1 – 045502-4.
44. Kagan Yu. Anomalous Behavior of Specific Heat of Crystals with Heavy Impurity Atoms / Yu. Kagan, Ya. A. Iosilevskii // JETP. – 1964. – V. 45, № 2. – P. 819 – 822.

45. Panova G. Experimental Detection of an Anomaly in the Specific Heat of a Metal with Heavy Impurity Atoms / G. Kh. Panova, B.N. Samoilov // JETP. – 1966. – V. 49, № 3. – P. 456 – 459.
46. Barth J. V. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces / J. Barth, G. Constantini, and K. Kern // Nature. – 2005. – V. 437. – P. 671 – 679.
47. Ferrari V. Overview of acoustic wave microsensors / V. Ferrari and R. Lucklum // Piezoelectric transducers and applications; ed. A. Arnau. – Berlin: Springer, 2008. – PP. 39 – 59.
48. Korotchenko G. Chemical sensors comprehensive sensor technologies: volume 4. Solid state sensors / Korotchenko G. – New York: Momentum Press, 2011. – 300 p.
49. Лифшиц И. М. Оптическое поведение неидеальных кристаллических решеток в инфракрасной области. 1. Общая теория / И.М. Лифшиц // ЖЭТФ. – 1942. – Т. 12, № 2. – С. 117 – 121.
50. Лифшиц И. М. О вырожденных регулярных возмущениях. 1. Дискретный спектр / И.М. Лифшиц // ЖЭТФ. – 1947. – Т. 17, № 4. – С. 1017 – 1020.
51. Peresada V. I. The thermodynamic quantities of a perfect crystal lattice in the harmonic approximation / V. I. Peresada // JETP. – 1967. – V. 53, № 2. – P. 605 – 615.
52. Пересада В. И. Новый вычислительный метод в теории гармонических колебаний кристаллической решетки: дисс. ... доктора физ.-мат. наук: 01.04.02 / Пересада Витоль Иванович; Национальная академия наук Украины, Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина. – Харьков, 1972. – 224 с.
53. Пересада В. И. О термодинамических величинах идеальной кристаллической решетки в гармоническом приближении / В. И. Пересада // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1968. – т.53, № 2. – С.605.
54. Плеснер А. И. Спектральная теория линейных операторов / Плеснер А. И. – Москва: Наука, 1965. – 624 с.

55. Ахиезер Н. И., Глазман И. М., Теория линейных операторов в гильбертовом пространстве / Н. И. Ахиезер, И. М. Глазман. – Москва – Ленинград: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1950. – 543 с.
56. Ахиезер Н. И. Классическая проблема моментов / Ахиезер Н. И. – Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 314 с.
57. Сегё Г., Ортогональные многочлены / Сегё. Г. – Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 500 с.
58. Геронимус Я. Л., Теории ортогональных многочленов / Геронимус Я. Л. – Москва – Ленинград: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1950. – 164 с.
59. Крылов В.И. Приближенное вычисление интегралов / Крылов В. И. – Москва: Наука, 1959. – 500 с.
60. Пересада В. П., Сыркин Е.С. Новый метод нахождения локализованных у поверхности кристалла колебательных состояний / В. П. Пересада, Е.С. Сыркин // Физика низких температур. – 1977. – Т. 3, № 2. – С. 229-236.
61. Maradudin A. A. Surface waves: a review / A. A. Maradudin // Modern Problems of Surface Physics. – 1980. – V. 1, № 1. – P. 11 – 396.
62. Allen R. Studies of vibrational surface modes / R. Allen, J. Alldredge, F. de Wette // Phys Rev. B. – 1971. – V. 4, № 6. – P. 1648 – 1691.
63. Masri P. Phonons in the presence of a planar defect / P. Marsi, Y. Dobryanski // J. Phys. France. – 1975. – V. 36, № 6. – P. 551 – 554.
64. Мамалуй А. М. Локализация колебаний на дефектах в одномерных структурах со сложной элементарной ячейкой / М. А. Мамалуй, Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьев // Физика низких температур. – 1998. – Т. 28, № 8. – С. 773 – 785.
65. Tutov A. V. Surface-projected spectral densities in crystal with planar defects / E. S. Syркин, A. V. Tutov // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – V. 10, № 39. – P. 8619 – 8628.

66. Гельфгат И. М. Некоторые вопросы поверхностных волн в кристаллах: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Гельфгат Илья Маркович; Национальная академия наук Украины, Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина; науч. рук. Пересада В. И. – Харьков, 1984. – 121 с.
67. Kovalev A. S. Dependence of the properties of single-component surface waves on direction of their propagation and surface orientation / A. S. Kovalev, E. S. Syrkin // *Crystallography Reports*. – 1999. – V. 44, № 5. – P. 865 – 872.
68. Kovalev A. S. Effect of interatomic intercalation, surface orientation and direction of propagation on the properties of single-component surface waves / A.S. Kovalev, N.V. Rysich, E.S. Syrkin // *Phys. Of Low-Dim. Struct.* – 2002. – V. 3, № 4. – P. 99 – 104.
69. Косевич А. М. Основы механики кристаллической решетки / А. М. Косевич. – Москва: Наука, 1978. – 280 с.
70. Гельфонд А. О. Исчисление конечных разностей / А. О. Гельфонд. – Москва: Гос. изд-во физико-математической литературы, 1959. – 400 с.
71. Федоров Ф.И. Теория упругих волн в кристаллах / Ф. И. Федоров. – Москва: Наука, 1965. – 388 с.
72. Diffusons, locons and propagons: Character of atomic vibrations in amorphous Si / [Allen P.B., Feldman J.L., Fabian J. et al.] // *Philos. Mag. B.* – 1999. – V. 72, № 11. – P. 1715 – 1731.
73. Inhomogeneous Elastic Response of Silica Glass / [Léonforte F., Tanguy A, Wittmer J. P., J.-L. Barrat] // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97, № 5. – P. 055501-1 – 055501-4.
74. Gurevich V. L. Anharmonicity, vibrational instability, and the Boson peak in glasses / V. L. Gurevich, D. A. Parshin, and H. R. Schober // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67, № 9. – P. 094203-1 – 094203-10.
75. Buchenau V. Neutron Scattering Study of the Low-Frequency Vibrations in Vitreous Silica / V. Buchenau, N. Nücker, and A.J. Dianoux // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 53, № 24. – P. 2316 – 2319.

76. Ahmad N. Low-frequency vibrational states in As₂S₃ glasses / N. Ahmad, K.W. Hutt, and W.A. Phillips // *J. Phys. C.* – 1986. – V. 19, № 20. – P. 3765 – 3775.
77. Origin of the boson peak in a network glass B₂O₃ / [Engberg D., Wischnewski A., Buchenau U. et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59, № 6. – P. 4053 – 4058 (1999).
78. Elliott S. R. A Unified Model for the Low-Energy Vibrational Behaviour of Amorphous Solids / S.R. Elliott // *Europhys. Lett.* – 1992. – V. 19, № 3. – P. 201 – 207.
79. Klinger M. I. Soft-mode-dynamics model of acoustic-like high-frequency excitations in boson-peak spectra of glasses / M.I. Klinger and A.M. Kosevich // *Phys. Lett. A.* – 2001. – V. 280, № 5, 6. – P. 365 – 370.
80. Low-temperature properties of monoalcohol glasses and crystals / [Ramos M. A., Hassaine M., Kabtoul B. et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2013. – V. 39, № 5. – P. 468 – 473.
81. Kagan Yu. The Mössbauer Effect for an Impurity Nucleus in a Crystal. I / Yu. Kagan, Ya. A. Iosilevskii // *ЖЭТФ.* – 1962. – V. 16, № 1. – P. 259 – 273.
82. Kagan Yu. The Mössbauer Effect for an Impurity Nucleus in a Crystal. II / Yu. Kagan, Ya. A. Iosilevskii // *ЖЭТФ.* – 1963. – V. 17, № 1. – P. 284 – 303.
83. Лифшиц И. Динамика кристаллической решетки, заполняющей полупространство / И.М. Лифшиц // *ЖЭТФ.* – 1948. – Т. 18, № 3. – с. 1076 – 1086.
84. Лифшиц И. Об одной задаче теории возмущений, связанной с квантовой статистикой / И.М. Лифшиц // *Успехи математических наук.* – 1952. – Т. 7, № 6. – с. 171 – 184.
85. Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп / Ковалев О. В. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 154 с.
86. Ivanov M. A. Vibrational spectrum in the vicinity of a local mode in linear chains with isotopic impurities / M. A. Ivanov, Yu. V. Skripnik and V. S. Molodid // *Low Temp. Phys.* – 2004. – V. 30, № 2. – P. 159 – 166.
87. Lifshitz I. M. Introduction to the Theory of Disordered Systems / I. M. Lifshitz, S. A. Gredeskul, and L. A. Pastur. – New York: Wiley, 1988. – 360 с.

88. Stasyuk I. V. Phase transitions and phase separations in an $S=1$ pseudospin-electron model: Application of the model to the intercalated crystals / I.V. Stasyuk and Yu.I. Dublenych // *Phys. Rev. B* – 2005. – V. 72, № 22. – P. 224209 – 224301.
89. Structure, magnetization, and low-temperature impedance response of polycrystalline InSe intercalated with nickel / [Stakhira Y. M., Tovstyuk N.K., Fomenko V.L. et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2012. – V. 38, № 2. – P. 54 – 59.
90. *Modern Battery Technology* / [edited by Clive D. S. Tuck]. – New York: Ellis Horwood Series, 1991. – 632 p.
91. Voitovych S. A. Lateral Semiconductive and Polymer Conductive Nanolayered Structures: Preparation, Properties, and Application / S.A. Voitovych, I.I. Grygorchak, and O.I. Aksimentyeva // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – V. 497, № 6. – P. 55 – 64. (2008).
92. Superconductivity in Layered Structure Organometallic Crystals / [Gamble F. R., DiSalvo F.J., Klemm R.A., Geballe T.H.] // *Science*. – 1970. – V. 168, № 3913. – P. 568 – 570.
93. Zaghbi K. New trends in intercalation compounds for energy storage / K. Zaghbi and R. Kinoshita // *NATO Science Series*. – 2002. – V. 61, № 7. – P. 1 – 8.
94. Sobiesierski Z. Evidence for hydrogen accumulation at strained layer heterojunctions / Z. Sobiesierski and J.B. Clegg // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V. 63, № 6. – P. 926 – 929.
95. Neutron scattering evidence on the nature of the boson peak / [Buchenau U., Wischniewski A., Ohl M., Fabiani E.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2007. – V. 19, № 20. – P. 205105-1 – 205105-8.
96. Cang H. Boson peak in supercooled liquids: Time domain observations and mode coupling theory / [Cang H., Li J., Andersen H.C., Fayer M.D.] // *J. Chem. Phys.* – V. 123, № 8. – P. 064508-1 – 064508-8.
97. Scattering Investigation of Acoustic Localization in Fused Silica / [Foret M., Courtens E., Vacher R., Suck J.-B.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, № 18. – P. 3831 – 3835.

98. Sound Attenuation at Terahertz Frequencies and the Boson Peak of Vitreous Silica / [Baldi G., Giordano V.M., Monaco G., Ruta B.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 104, № 19. – P. 195501-1 – 195501-4.

99. Naftaly M. Terahertz time-domain spectroscopy: A new tool for the study of glasses in the far infrared / M. Naftaly and R.E. Miles // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2005. – V. 351, № 40 – 42. – P. 3341 – 3346.

100. Connection between Boson Peak and Elastic Properties in Silicate Glasses / [Baldi G., Fontana A., Monaco G. et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102, № 19. – P. 195502-1 – 195502-4.

101. Tang M. B. Tunneling states and localized mode in binary bulk metallic glass / M.B. Tang, H.Y. Bai, and W.H. Bang // *Phys. Rev. B* – 2005. – V. 72, № 1. – P. 012202-1 – 012202-4.

102. Low-temperature specific-heat anomalies associated with the boson peak in CuZr-based bulk metallic glasses / [Li Y., Bai H.Y., Wang W.H., Samwer K.] // *Phys. Rev. B* – 2006. – V. 74, № 5. – P. 052201-1 – 052201-4.

103. Low-temperature thermal and elastoacoustic properties of butanol glasses: Study of position isomerism effects around the boson peak / [Hassaine M., Ramos M.A., Krivchikov A.I. et al.] // *Phys. Rev. B* – 2012. – V. 85, № 10. – P. 104206-1 – 104206-11.

104. Laird B. B. Localized low-frequency vibrational modes in a simple model glass / B.B. Laird and H.R. Schober // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 66, № 5. – P. 636 – 639.

105. Schirmacher W. Harmonic Vibrational Excitations in Disordered Solids and the “Boson Peak” / W. Schirmacher, G. Diezemann, and C. Ganter // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81, № 1. – P. 136 – 139.

106. Schirmacher W. The boson peak / W. Schirmacher // *Phys. Status Solidi B.* – 2013. – V. 250, № 5. – P. 937 – 943.

107. Gurevich V. L. Anharmonicity, vibrational instability, and the Boson peak in glasses / V.L. Gurevich, D.A. Parshin, and H.R. Schober // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67. – P. 094203-1 – 094203-10.

108. To the theory of rare gas alloys: heat capacity / [Bagatskii M. I., Feodosyev S.B., Gospodarev I.A. et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2007. – V. 33, № 7. – P. 564 – 571.
109. Bryk T. Concentration fluctuations and boson peak in a binary metallic glass: A generalized collective modes study / T. Bryk and I. Mryglod // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82, № 17. – P. 174205-1 – 174205-12.
110. Товстюк К. Д. Полупроводниковое материаловедение / К. Д. Товстюк. – Киев: Наукова думка, 1984. – 264 с.
111. Neutron diffraction study of magnetic transformations in in-se layered semiconductor / [Dmitriev A.I., Lashkarev G.V., Butorin P.E. et al.] // *Ukr. J. Phys.* – 2008. – V. 53, № 6. – P. 562 – 568.
112. Einstein-like phonons in InSe / [Imai K., Kumazaki K., Seto S. et al.] // *J. Chem. Sci.* – V. 102, № 5. – P. 601 – 605.
113. Anderson P. W. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses / P.W. Anderson, B.I. Halperin, and C.M. Varma // *Philos. Mag.* – 1972. – V. 25, № 1. – P. 1 – 9.
114. Phillips W. A. Tunneling states in amorphous solids / W.A. Phillips // *J. Low Temp. Phys.* – 1972. – V. 7, № 3. – P. 351 – 360.
115. Vibrational characteristics of niobium diselenide and graphite nanofilms / [Gospodarev I. A., Eremenko V.V., Kravchenko K.V. et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2010. – V. 36, № 5. – P. 344 – 351.
116. Effect of defects on the quasiparticle spectra of graphite and graphene / [Feher A., Gospodarev I.A., Grishaev V.I. et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2009. – V. 35, № 12. – P. 679 – 687.
117. Kosevich A. M. The Crystal Lattice, Phonons, Solitons, Dislocations, Superlattices / Arnold M. Kosevich. –Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.,1999. –345 p.
118. Nicklow R. Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite / R. Nicklow, N. Wakabayashi, H.G. Smith // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 5, № 12. – P. 4951 – 4962.
119. Phonon Dispersion in graphite / [Maultzsch J., Reich S., Thomsen C. et al.] // *Physical Review Letters.* – 2004. – V. 92, № 7. – P. 075501-1 – 075501-4.

120. Квазидвумерные особенности в фононном спектре графита / [Господарев И.А., Кравченко К. В., Сыркин Е. С., Феодосьев С. Б.] // Физика низких температур. – 2009. – Т. 35, № 8. – С. 751- 758.

121. Квазидвумерные особенности в фононном спектре графита / [Сыркин Е. С., Феодосьев С. Б., Кравченко К. В. и др.] // Физика низких температур. – 2009. – Т. 35, № 2. – С. 208 – 217.

122. Thermodynamic properties of 4He. II. The bcc phase and the P-T and V-T phase diagrams below 2 K / [Hoffer J.K., Gardner W. R., Waterfield C. G., Phillips N. E.] // Journal of Low Temp. Phys. – 1976. – V. 23, № 8. – P. 63 – 102.

123. Leibfried G. Gittertheorie der Mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle / Leibfried G. – Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag, 1955. – 312 p.

124. Бондарев В. Н. Границы термодинамической устойчивости классических кристаллов благородных газов и проблема полиморфизма/ В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич // Физика низких температур. – 2011. – Т. 37, № 7. – С. 752 – 763.

125. Kechin V.V. “Comment on Molecular Dynamics Study of Melting and fcc-bcc Transitions in Xe” / V.V. Kechin // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89, № 11. – P. 119601-1.

126. Aziz R.A. Ab Initio Calculations for Helium: A Standard for Transport Property Measurements / R. A. Aziz, A. R. Janzen, M. R. Moldover // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 74, № 9. – P. 1586 – 1589.

127. Манжелей Е.В. Дисперсионные соотношения для кубических кристаллов с нецентральным взаимодействием. Криоокристаллы / Е.В. Манжелей // Физика низких температур. – 2003. – Т. 29, № 4. – С. 443 – 450.

128. Пересада В. И. О вычислении функции распределения одномагнитных возбуждений в ферромагнетиках / В. И. Пересада, В. Н. Афанасьев, В. С. Боровиков // Физика низких температур. – 1975. – Т. 1, № 4. – С. 461 – 472.

129. Haydock R. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands / R. Haydock, V. Heine, M. J. Kelly // Journ. of Phys. C. – 1972. – V. 5, № 12. – P. 2845-2858.

130. Кроссовер Иоффе-Регеля и бозонные пики в неупорядоченных твердых растворах и аналогичные им аномалии в гетерогенных кристаллических структурах / [Господарев И. А., Гришаев В.И., Котляр А.В. и др.] // Физика низких температур. – 2008. – Т. 34, № 8. – С. 829 – 841.

131. Ландау Л.Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Москва: Наука, 1964. – 567 с.

132. Hysteretic phenomena in Xe-doped C_{60} from X-ray diffraction / [Prokhvatilov A. I., Galtsov N.N., Legchenkova I.V. et al.] // Low Temp. Phys. – 2005. – V. 31, № 5. – P. 445 – 449.

133. Vidali G. Lateral variation of the physisorption potential for noble gases on graphite / G. Vidali, M.W. Cole // Phys. Rev. B. – 1984. – V. 29, № 12. – P. 6736 – 6738.

134. Orientational disorder and the intermolecular potential of FCC C_{60} / [Axe J. D., Chow P.C., Moss S.C., Wochner P.] // Physica B – 1996. – V. 219–220. – P. 121 – 124.

135. Elastic properties of a van der Waals solid: C_{60} / [Hoen S., Chopra N.G., Xiang X.-D. et al.] // Phys. Rev. B – 1992. – V. 46, № 19. – P. 12737 – 12740.

136. Temperature dependence of elastic moduli for solid C_{60} / [Kobelev N. P., Nikolaev R.K., Sidorov N.S., Soifer Ya. M.] // Phys. Solid State. – 2001. – V. 43, № 12. – P. 2344 – 2350.

137. Moshinsky M. The Harmonic Oscillator in Modern Physics: From Atoms to Quarks / M. Moshinsky. – New York-London-Paris: Gordon and Breach science publishers, 1969. – 152 p.

138. Bagatskii M. I. A simple low-temperature adiabatic calorimeter for small samples / M.I. Bagatskii, V.V. Sumarokov, and A.V. Dolbin // Low Temp. Phys. – 2011. – V. 37, № 12. – P. 424 – 427.

139. Barron T.H.K. Thermal expansion of solids at low temperatures / T. H. K. Barron, J.G. Collins, and G.K. White // Adv. Phys. – 1980. – V. 29, № 1. – P. 609 – 730.

140. Landau L. D. Theory of Elasticity / L.D. Landau, E.M. Lifshitz. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1986. – 195 p.

141. Пересада В. И. О вычислении функции распределения одномагнитных возбуждений в ферромагнетиках / В. И. Пересада, В. Н. Афанасьев, В. С. Боровиков // ФНТ. – 1975. – Т. 1, № 1. – С. 461 – 472.

142. Kosevich A. M. Generalized Rayleigh waves and the geometry of isofrequency surfaces of sound oscillation waves in crystals / A.M. Kosevich, Yu. A. Kosevich, E.S. Syrkin // ЖЭТФ. – 1985. – V. 88, № 3. – P. 1089 – 1098.

143. Гельфгат И.М. К теории скачка Капицы / И. М. Гельфгат, Е. С. Сыркин // ФНТ. – 1978, № 2. – Т.4. – С. 141 – 147

144. Марченко В. А. Обратные задачи теории малых колебаний / В. А. Марченко, В. В. Славин. – Киев: Наукова думка, 2015. – 219 с.