Д. И. ПУШКАРОВ*

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ДЕФЕКТОНОВ В КВАНТОВЫХ КРИСТАЛЛАХ

На основе микроскопической теории найден закон дисперсии дефектонов в кристаллах типа твердого гелия. Рассмотрение проведено в приближении сильной связи. Получены аналитические выражения для ширины энергетической зоны, эффективной массы и других энергетических характеристик дефектонов. Развит новый метод, позволяющий учитывать влияние фононного «облака» без использования теории возмущения. Конечные результаты выражены через макроскопические характеристики кристалла (температура Дебая, скорость звука и т. д.). Получена зависимость ширины энергетической зоны от давления. Вычисленные значения хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Характерной особенностью квантовых кристаллов являются относительно большие нулевые колебания их атомов, что приводит к конечному перекрытию волновых функций соседних частиц. Таким образом, появляется заметная вероятность туннельных переходов в ближайшие равновесные положения. Если принять во внимание также трансляционную симметрию решетки, то становится очевидным, что при низких температурах точечные дефекты (вакансии, примеси и др.) нельзя рассматривать как локализованные в определенных ячейках. Они превращаются в квазичастицы — дефектоны [1], характеризующиеся своим квазиимпульсом $\mathbf{p}$ и законом дисперсии $\varepsilon(\mathbf{p})$.

Поскольку вероятность туннелирования атомов относительно мала, для вычисления спектра квазичастиц можно использовать приближение сильной связи. В этом случае вид закона дисперсии определяется симметрией решетки, а ширина зоны пропорциональна амплитуде вероятности A перехода дефекта в соседнюю ячейку. Обычно ширину зоны вводят как некоторый феноменологический параметр, численное значение которого определяется из эксперимента. Его связь с динамическими характеристиками кристалла получена автором [2] на основе микроскопической теории.

Вообще говоря, для детального исследования закона дисперсии дефектона необходимо знать вид потенциальных ям, в которых находятся атомы, а также разделяющие их барьеры. Если дефект легкий (например, водород в металлах), то можно считать, что он мало деформирует решетку и, таким образом, находится в периодическом поле. Ситуация напоминает электрон в кристалле, но следует иметь в виду, что дефектонная зона очень узка и поэтому даже небольшие искажения решетки (например, коротковолновыми фононами) могут привести к ее разрушению, если энергетические уровни в соседних ямах окажутся сдвинутыми на величину, превышающую ширину их зоны. В случае тяжелых частиц, в частности вакансий, такой подход неприменим. Существование вакансиона обусловлено сильной поляриза-

* Институт физики твердого тела Болгарской Академии наук, г. София, НРБ

цией фононного спектра и перекрытием волновых функций, описывающих состояния всего кристалла при разных локализациях дефекта.

В связи с сильным ангармонизмом колебаний в квантовых кристаллах возникает вопрос о способе их описания. Эффективная потенциальная яма отдельного атома не только не является параболой, но даже может иметь отрицательную кривизну в центре, что приводит к мнимым фононным частотам. Однако в случае, когда первые энергетические уровни лежат достаточно высоко, можно попытаться аппроксимировать ее эффективным гармоническим потенциалом. Кривизна потенциала определяется самосогласованным образом, и ее можно считать плавно меняющейся функцией температуры и давления. Такой подход позволяет использовать гармоническую теорию твердого тела и ввести понятие о фононах.

В настоящей работе рассматривается закон дисперсии вакансионов. В этом случае основным оказывается упругое взаимодействие в кристалле и не приходится вводить дополнительные параметры, связанные с конкретным типом дефекта. В то же время это многофононная задача, к которой неприменима теория возмущений.

Рассмотрим решетку из одинаковых атомов с одной вакансией. Поскольку скорость вакансиона много меньше скорости звука, газ нулевых фононов успевает подстраиваться к нему, и в качестве нулевого приближения можно взять гамильтониан кристалла с локализованной в узле $\mathbf{r}$ вакансией [2]:

$$H_{\mathbf{r}} = 1/2\,(P,\ P) + U_{\mathbf{r}},\quad U_{\mathbf{r}} = 1/2\,(x - \mathring{x}(\mathbf{r}),\ \hat{\omega}_0^2(\mathbf{r})\,(x - \mathring{x}(\mathbf{r})),$$

где

$$(\omega_0^2)_{\mathbf{RR}'}^{\sigma\sigma'} = m_{\mathbf{R}}^{-1/2}\Phi_{\mathbf{RR}'}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})\,m_{\mathbf{R}}^{-1/2}$$

($m_{\mathbf{R}}$ — масса атомов кристалла; $\mathbf{R}$ нумерует атомы; x — $3N$-мерный вектор, связанный с координатами атомов $U_{\mathbf{R}}$ равенствами $x_i = \sqrt{m}\,U_{\mathbf{R}}^{\sigma}$; $\sigma = (x, y, z)$, $i = (\mathbf{R}, \sigma)$, $\mathring{x}(\mathbf{r})$ — соответствующие равновесные положения атомов, когда дефект находится в узле $\mathbf{r}$; $p_i = \dot{x}_i$; $\Phi_{\mathbf{RR}'}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$—«самосогласованная» матрица упругих коэффициентов; $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ — скалярное произведение векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$. Тогда собственную функцию основного состояния кристалла с локализованной вакансией можно записать в виде

$$\psi_{\mathbf{r}}(x) = \frac{(\det \hat{\omega}_0)^{1/4}}{(\pi\hbar)^{3N/4}} \exp\left\{-\frac{1}{2\hbar}(x - \mathring{x},\ \hat{\omega}_0(\mathbf{r})(x - \mathring{x}))\right\},\quad \mathring{x} \equiv \mathring{x}(\mathbf{r}),$$

а соответствующую ему энергию

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\,\mathrm{Sp}\,\hat{\omega}_0(\mathbf{r}).$$

Рассмотрим уравнение Шредингера

$$\frac{\hbar^2}{2}\tilde{\Delta}\Psi + (E - U)\Psi = 0,\quad \tilde{\Delta} \equiv \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}.$$

Здесь U — сложная функция $3N$ координат атомов, учитывающая возможность перехода дефекта из одного узла в другой. В той области конфигурационного пространства, которая соответствует хорошей локализации вакансии, $U = U_{\mathbf{r}}$. В этой области $\psi_{\mathbf{r}}$ существенно отлична от нуля, а все $\psi_{\mathbf{r}'}$, $\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}$, исчезающе малы. Предположим, что в любой точке конфигурационного пространства U совпадает с некоторой из функций $U_{\mathbf{r}}$. Такое приближение может оказать влияние только на предэкспоненциальный множитель в выражении для ширины зоны. После этого закон дисперсии вакансиона в простой кубической решетке принимает вид [2]

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = A\,(\cos p_x a + \cos p_y a + \cos p_z a),$$
$$A = \zeta_1\Theta\,(mc^2/\Theta)^{1/2}\exp\{-\zeta_0\,(mc^2/\Theta)\}$$

где a — постоянная решетки; c — скорость звука; Θ — температура Дебая; ζ_0, ζ_1 — безразмерные параметры, сложным образом зависящие от элементов матриц $\bar{\omega}$ (до перехода дефекта в новое равновесное положение) и $\overset{+}{\omega}$ (после перехода). Для упрощения записи приведем выражения для ζ_0 и ζ_1, пренебрегая их зависимостью от смещений равновесных положений атомов матрицы кристалла:

$$\zeta_0 = \left(\frac{3\pi^2}{32}\right)^{1/3} (\tilde{\omega}_{00} - \tilde{\Omega}_{00});$$

$$\zeta_1 = \frac{1}{(6\pi^5)^{1/6}} \left(\frac{\det \tilde{\overset{+}{\omega}}}{\det \tilde{\alpha}}\right)^{1/2} (\tilde{\omega}_{00} - \tilde{\Omega}_{00}),$$

где

$$\tilde{\omega} = \frac{a}{c} \frac{\overset{+}{\omega} + \bar{\omega}}{2}; \quad \tilde{\Omega} = \frac{a}{c} \frac{\overset{+}{\omega} - \bar{\omega}}{2} \alpha^{-1} \frac{\overset{+}{\omega} - \bar{\omega}}{2};$$

$\alpha = \frac{1}{2}\left\{ \text{Minor } \overset{+}{\omega}_{00} + \text{Minor } \omega_{00} \right\}$; $\tilde{\alpha} = \frac{a}{c} \alpha$ (индекс 0 соответствует атому, перемещающемуся на место вакансии).

Таким образом, числа ζ_0 и ζ_1 определяются только типом решетки. Их вычисление, однако, связано с извлечением квадратного корня из матрицы большой размерности ($\hat{\omega} = \sqrt{\hat{\omega}^2}$), что возможно только на больших ЭВМ. Для плоской квадратной решетки были получены значения $\zeta_0 \approx 1{,}6$; $\zeta_1 \approx \approx 0{,}4$, что приводит к $A \sim 1°$ К.

Для приблизительного вычисления ζ_0 в трехмерном случае заметим, что всегда $\Omega_{00} \ll \omega_{00}$, и следовательно, $\zeta_0 \approx \tilde{\omega}_{00}$. Рассмотрим структуру матрицы упругих коэффициентов идеального кристалла $\hat{\omega}^2_{\text{ид}}$, учитывая взаимодействие только в первой координационной сфере. Если через z обозначить число ближайших соседей, то она оказывается $(z+1)$-диагональной, причем элементы главной диагонали равны z, а элементы остальных z диагоналей равны -1. Чтобы получить матрицу $\hat{\omega}^2_0(\mathbf{r})$ для кристалла с вакансией, следует вычеркнуть строку и столбец, соответствующие вакантному узлу, а элементы по главной диагонали, соответствующие ближайшему окружению вакансии, заменить на $z-1$ (для выполнения условия $\sum_{\mathbf{R}} (\omega^2_0)^{\alpha\alpha'}_{\mathbf{RR}'} = 0$. Вообще говоря, матрица $\hat{\omega}_0$ не является $(z+1)$-диагональной. Однако элементы, расположенные вне этих диагоналей, малы, и ими можно пренебречь. Возводя $\hat{\omega}_0$ в квадрат и сравнивая с элементами матрицы $\hat{\omega}^2_0$, получаем систему уравнений

$$(z-2)\,\omega_1^2 + \omega_{00}^2 = z - 1;$$

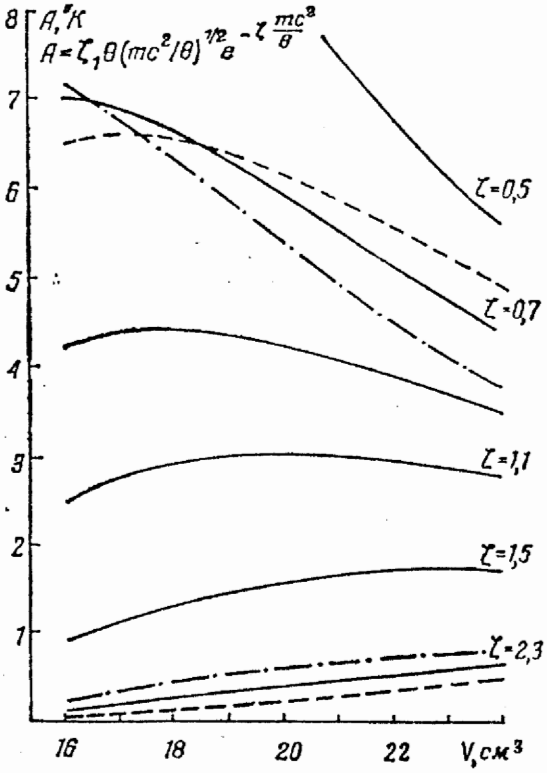
$$(z-3)\,\omega_1^2 + 2\omega_{00}\omega_1 = -1,$$

где ω_1 — элементы диагоналей, ответственных за взаимодействие с ближайшими соседями. Тогда $\omega_{00} = \sqrt{z} - 1/(\sqrt{z}+1)$; $\omega_1 = 1/(\sqrt{z}+1)$. При $z \gg 1$ $\zeta_0 \approx \sqrt{z}(1 - 1/z)$. В случае простой кубической решетки $z = 6$ и $\omega_{00} = 2{,}16$, а в случае гексагональной плотной упаковки $z = 12$ и $\omega_{00} \approx 3{,}2$. (Вычисления на ЭВМ для $z = 6$ дали $\omega_{00} = 2{,}17$.)

Таким образом, ширина зоны оказывается пропорциональной $\exp[(z^{-1/2} - z^{1/2})\, mc^2/\Theta]$. Следовательно, если при переходе от ГПУ к ОЦК решетке отношение mc^2/Θ меняется мало, то ширина зоны должна заметно увеличиться. Этот эффект можно было бы наблюдать при диффузии вакансий в He^4.

Мы выразили ширину зоны через основные характеристики кристалла. Однако ввиду сильного ангармонизма колебаний как температура Дебая,

так и скорость звука сильно зависят от молярного объема V и температуры. Выбранный нами способ описания квантового твердого тела позволяет учесть зависимость от давления через постоянную Грюнайзена $\gamma = -d\ln\theta/d\ln V$. Тогда $\Theta = \Theta_0/V^\gamma$, а $mc^2/\Theta = \alpha V^{2/3-\gamma}$, где $\alpha = mk\Theta_0/(6\pi^2)^{2/3}\hbar^2 N_A^{2/3}$ (k — постоянная Больцмана, N_A — число Авогадро, Θ_0 — константа, которая определяется экспериментально).



$\gamma = 2{,}60$ (———), $2{,}54$ (- - - - -), $2{,}67$ (·—·—·—); $\zeta_1 = 0{,}5$; $\Theta = 7{,}12 \times 10^4/V^\gamma$.

Окончательно получаем

$$A = \zeta_1 \frac{\alpha_1}{V^{p_1}} e^{-\zeta_0 \frac{\alpha}{V^{p_0}}},$$

где

$$p_1 = \frac{3}{2}\gamma - \frac{1}{3}; \qquad p_0 = \gamma - \frac{2}{3};$$

$$\alpha_1 = \Theta_0\sqrt{\alpha}.$$

Согласно экспериментам Эдвардса и Пандорфа [3] для ГПУ He^4, $\Theta_0 = 7{,}12 \cdot 10^4$, а $\gamma = 2{,}60 \pm 0{,}05$. Подставляя эти значения, получаем $p_1 = 3{,}57$; $p_0 = 1{,}94$; $\alpha_1 = 1{,}7 \cdot 10^6$; $\alpha = 560$.

Зависимость величины A от молярного объема при разных значениях параметра ζ_0 показана на рисунке. Видно, что начиная с некоторого значения $\zeta_0 > 1{,}5$ ширина зоны оказывается монотонной функцией молярного объема, крутизна которой растет с увеличением ζ_0 и ζ_1.

Наконец, приведем без вывода закон дисперсии для ГПУ решетки. Поскольку элементарная ячейка содержит два атома, в спектре появляются две ветви

$$\varepsilon_{\substack{\text{ак}\\ \text{оп}}}(k) = A\left\{7 - 4\cos\frac{\mathbf{ka}_1}{2}\cos\frac{\mathbf{ka}_2}{2}\cos\frac{\mathbf{ka}_3}{2} \mp \right.$$
$$\left. \mp \cos\frac{\mathbf{kc}}{2}\sqrt{1 + 8\cos\frac{\mathbf{ka}_1}{2}\cos\frac{\mathbf{ka}_2}{2}\cos\frac{\mathbf{ka}_3}{2}}\right\},$$

где $a_1 = (1,\ 0,\ 0)$; $a_2 = (-1/2,\ 3/2,\ 0)$; $a_3 = (-1/2,\ -3/2,\ 0)$; $c = (0,\ 0,\ \sqrt{8/3})$.

При $ka \ll 1$ акустическая ветвь имеет вид $\varepsilon_{\text{ак}}^{(k)} \sim A(ka)^2$, откуда для эффективной массы дефектона получаем $m^* = \hbar^2/2Aa^2$. Ширина акустической зоны $\varepsilon_{\text{ак}} = 7A$, а оптическая зона заключена в интервале $3A \leqslant \varepsilon_{\text{оп}}(k) \leqslant 8A$.

Автор благодарит И. М. Лифшица за обсуждение работы.

Литература

1. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц. ЖЭТФ, 56, 2057, 1969.
2. Д. И. Пушкаров. ЖЭТФ, 59, 1755, 1970.
3. D. O. Edwards, R. C. Pandorf. Phys. Rev., 140, A816, 1965.

D. I. PUSHKAROV

THE ENERGY SPECTRUM OF DEFECTONS IN QUANTUM CRYSTALS

The dispersion law for defectons in a crystal such as helium is derived on the basis of a microscopic theory. The analysis has been carried out in the strong coupling approximation. Analytical expressions are obtained for the energy band width, effective mass and other energy parameters of the defectons. A new method has been developed which allows the influence of the phonon "cloud" to be taken into account without resorting to a perturbation technique. The final results are expressed in terms of the crystal's macroscopic characteristics (Debye temperature, sound velocity, etc.). The pressure dependence of the energy band width is obtained. The calculated values agree with experimental results.