ВЕСТНИК
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 2 — 1970

УДК 548.571

В. Д. КАРАИВАНОВ

К ИССЛЕДОВАНИЮ НЕИДЕАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ МЕТОДОМ ДВУХВРЕМЕННЫХ ФУНКЦИЙ ГРИНА

Проведено исследование поляризационного оператора одночастичной фононной функции Грина. Учитывается взаимодействие фононов с точечными дефектами решетки изотопического типа. Обсуждаются изменения в законе дисперсии и плотности фононных состояний, а также возможность появления неаналитических зависимостей от константы связи.

В последнее время интерес к физике дефектных кристаллических решеток заметно возрос. Основные результаты в теории решеток с точечными дефектами принадлежат И. М. Лифшицу (см. обзор [1]). Большое количество исследований систематизировано в [2]. По-видимому, первое применение методики двухвременных функций Грина в теории неидеальных решеток принадлежит М. А. Кривоглазу [3]. Как известно [4], поляризационный оператор одночастичной фононной функции Грина определяет две физические характеристики системы фононов: плотность состояний и дисперсионный закон элементарных возбуждений. В настоящей работе проводится исследование поляризационного оператора на основании простой модели взаимодействия фононов с точечными дефектами решетки. Указываются случаи, когда обычное (линейное) по константе связи приближение не дает правильного результата и рассматривается его улучшение. При этом возможно появление неаналитической зависимости закона дисперсии и плотности фононных состояний от константы связи.

Будем рассматривать кристалл из атомов A, в котором созданы дефекты решетки типа замещения, т. е. в некоторых узлах атомы A замещены атомами B. Будем предполагать еще, что соответствующие изменения динамических характеристик решетки не приводят к появлению локальных колебаний (см. [1]). Для такого кристалла гамильтониан фононов в представлении вторичного квантования получен в [5]. Он имеет вид

$$H = \sum_{\vec{k}} \omega(\vec{k})\, b^{+}(\vec{k})\, b(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} Q(\vec{k}_1, \vec{k}_2)\, b^{+}(\vec{k}_1)\, b(\vec{k}_2) +$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} [R(\vec{k}_1, \vec{k}_2)\, b^{+}(\vec{k}_1)\, b^{+}(k_2) + R^{*}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)\, b(\vec{k}_1)\, b(\vec{k}_2)].$$

Будем предполагать, что дефекты являются изотопическими, т. е. в узлах, занятых атомами B, изменяются только массы. Ограничимся для простоты только продольными акустическими колебаниями. Тогда $\vec{k}$ обозначает квазиимпульс, а матричные элементы Q и R имеют вид

$$Q(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = h(\vec{k}_1, \vec{k}_2)\, c(\vec{k}_2 - \vec{k}_1), \quad R(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = h(\vec{k}_1, \vec{k}_2)\, c(\vec{k}_2 + \vec{k}_1), \tag{1}$$

где

$$h(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \frac{1}{2}\varepsilon\hbar\sqrt{\omega(\vec{k}_1)\,\omega(\vec{k}_2)}\,\vec{e}(\vec{k}_1)\vec{e}(\vec{k}_2).$$

Здесь $\vec{e}(\vec{k})$ — единичный вектор в направлении $\vec{k}$,

$$\varepsilon = \frac{M_A - M_B}{\overline{M}}; \quad \overline{M} = \left[\frac{1-c}{M_A} + \frac{c}{M_B}\right]^{-1}; \quad c = \frac{N_B}{N_A + N_B} = \frac{N_B}{N},$$

N_A, N_B — соответственно число атомов A и B в фундаментальном объеме V, $c(\vec{k})$ — фурье компоненты флуктуации концентрации (см. [6]). M_A, M_B — массы атомов A и B.

Как в [3] и [7], вводим функции Грина:

$$G(\vec{k}, \vec{k}'; t) = i\theta(t)\,\langle[b(\vec{k}; t);\, b^+(\vec{k}')]_-\rangle,$$

$$G'(\vec{k}, \vec{k}'; t) = i\theta(t)\,\langle[b^+(\vec{k}; t);\, b^+(\vec{k}')]_-\rangle.$$

Из-за пространственной неоднородности системы функция Грина G зависит от двух импульсов.

Дифференцируя и выполняя фурье-преобразование по времени, получаем

$$\begin{gathered}
[E - \omega(\vec{k})]\,G(\vec{k}, \vec{k}'; E) - \sum_{\vec{k}_1} Q(\vec{k}, \vec{k}_1)\,G(\vec{k}_1, \vec{k}'; E) - \\
- \sum_{\vec{k}_1} R(\vec{k}, \vec{k}_1)\,G'(\vec{k}_1, \vec{k}'; E) = -\frac{1}{2\pi}\Delta(\vec{k} - \vec{k}'), \\
[E + \omega(\vec{k})]\,G'(\vec{k}, \vec{k}'; E) + \sum_{\vec{k}_1} Q(\vec{k}_1, \vec{k})\,G'(\vec{k}_1, \vec{k}'; E) + \\
+ \sum_{\vec{k}_1} R^*(\vec{k}_1, \vec{k})\,G(\vec{k}_1, \vec{k}'; E) = 0.
\end{gathered} \tag{2}$$

Эта замкнутая система в принципе дает возможность вычислить точные функции Грина. Однако практически необходимы величины, усредненные по конфигурациям дефектов (их будем обозначать чертой сверху). Будем искать $\overline{G}$ и $\overline{G'}$ методом теории возмущений.

Удобно записать систему (2) в матричном виде. Введем однорядные матрицы

$$g = \left\|\begin{matrix} G(\vec{k}, \vec{k}'; E) \\ G'(\vec{k}, \vec{k}'; E) \end{matrix}\right\|; \quad I = \left\|\begin{matrix} -\frac{1}{2\pi}\Delta(\vec{k} - \vec{k}') \\ 0 \end{matrix}\right\| \tag{3}$$

и двухрядные матрицы

$$\alpha_0 = \left\| \begin{matrix} [E-\omega(\vec{k})]\,\Delta(\vec{k}-\vec{k}') & 0 \\ 0 & [E+\omega(\vec{k})]\,\Delta(\vec{k}-\vec{k}') \end{matrix} \right\|, \tag{4}$$

$$\lambda = \left\| \begin{matrix} -Q(\vec{k},\vec{k}') & -R(\vec{k},\vec{k}') \\ R^*(\vec{k},\vec{k}') & Q'(\vec{k},\vec{k}') \end{matrix} \right\|, \tag{5}$$

где $Q'(\vec{k},\vec{k}') = Q(\vec{k}',\vec{k})$.

Система (2) записывается в виде матричного уравнения $(\alpha_0+\lambda)g=I$.

В таком виде задача о нахождении $\overline{g}$ вполне аналогична соответствующей задаче о взаимодействии электронов с примесными атомами [8]. Матрица α_0 имеет смысл обратной функции Грина для невозмущенной системы. Матрица λ есть аналог потенциала примесей U. Отметим, что из соотношения $\overline{c(k)}=0$ получаем $\overline{\lambda}=0$ (аналог равенства $\overline{U}=0$ в примесной задаче). Поэтому для нахождения $\overline{g}$ применим метод, изложенный в § 7 [8]. Сущность его состоит в разложении в ряд по степеням концентрации не самой функции Грина, а обратной ей.

Вводим матричный поляризационный оператор φ, описывающий влияние дефектов $(\alpha_0+\varphi)\overline{g}=I$. Вычисления проводятся, как в [8]. Получаем

$$\varphi = -\overline{\lambda(\alpha_0+\varphi)^{-1}\lambda}. \tag{6}$$

Это уравнение вполне аналогично уравнению для массового оператора в примесной задаче.

Ограничимся приближением малой концентрации $c \ll 1$. При усреднении будем предполагать равновероятное распределение дефектов по узлам. Тогда

$$\overline{c(\vec{k}_1)\,c(\vec{k}_2)} = \frac{c}{N}\,\Delta(\vec{k}_1+\vec{k}_2).$$

После несложных алгебраических выкладок из (6), (1), (3), (4) и (5) получаем

$$\overline{G}(\vec{k},\vec{k}';E) = G(\vec{k};E)\,\Delta(\vec{k}-\vec{k}'),$$

где

$$G(\vec{k};E) = -\frac{1}{2\pi}\,\frac{1}{E-\omega(\vec{k})-P(\vec{k};E)}.$$

Здесь P определяется из интегрального уравнения

$$P(\vec{k};E) = \frac{1}{4}\varepsilon^2 c\,\frac{1}{N}\sum_{\vec{q}}\omega(\vec{k})\,\omega(\vec{q})\,\frac{(\vec{k}\cdot\vec{q})^2}{k^2q^2}\times$$

$$\times\left[\frac{1}{E-\omega(\vec{q})-P(\vec{q};E)}-\frac{1}{E+\omega(\vec{q})+P^*(\vec{q};E)}\right]. \tag{7}$$

Величина $\varepsilon^2 c$ есть малый параметр теории возмущений.

Попробуем получить приближенное выражение для $P(\vec{k};E)$, пренебрегая P в знаменателях. Будем аппроксимировать зону Бриллюэна сферой с радиусом k_l. Используя самый простой вид для дисперсионного закона

$$\omega(\vec{k}) = sk \tag{8}$$

(s — скорость звука), после несложного интегрирования получаем

$$\operatorname{Re} P(\vec{k};\, E) \equiv u(\vec{k};\, E) = -\frac{1}{4}\, \varepsilon^2 c\omega(\vec{k}) \times$$

$$\times \left[\frac{2}{3} + 2\left(\frac{E}{\omega_l}\right)^2 + \left(\frac{E}{\omega_l}\right)^3 \ln\left|\frac{E-\omega_l}{E+\omega_l}\right|\right],$$

$$\operatorname{Im} P(\vec{k};\, E) \equiv \gamma(\vec{k};\, E) = \begin{cases} 0, \text{ если } |E| > \omega_l, \\ -\dfrac{\pi}{4}\, \varepsilon^2 c\omega(\vec{k})\left(\dfrac{E}{\omega_l}\right)^3, \text{ если } |E| < \omega_l. \end{cases}$$

Здесь ω_l — частота фонона на границе зоны Бриллюэна. (Она не обязана совпадать с максимальной частотой.)

При $E \to \omega_l$ $u(\vec{k};\, E)$ имеет логарифмическую расходимость. Однако дисперсионный закон (8) применим только для малых $\vec{k}$ и именно вблизи границы зоны Бриллюэна не дает хорошего приближения.

Как известно [9], в точке максимальной частоты функция $\omega(\vec{k})$ имеет максимум. Тогда в приближении сферической зоны Бриллюэна возможны два случая.

Максимальная частота достигается на границе зоны Бриллюэна. Тогда вблизи k_l

$$\omega(k) = \omega_l - \chi(k_l - k)^{2n},$$

$\chi > 0$, n — целое число, $n \geqslant 1$. Возможность $n > 1$ маловероятна, так как осуществляется лишь при специальных значениях физических постоянных.

Максимальная частота достигается внутри зоны Бриллюэна. Предположим, как это обычно делается, что $\omega(\vec{k})$ аналитична вблизи k_l. Тогда вблизи k_l

$$\omega(k) = \omega_l + \chi(k_l - k) \quad (\chi > 0).$$

Предложенная сферически симметричная модель обладает одной особенностью: критические точки, например $\max \omega(\vec{k})$, суть неизолированные, а образуют непрерывное множество (сферу). Это приводит к появлению в плотности состояний $\rho_0(E)$ и $\gamma(\vec{k};\, E)$ (см. (10), (11)) расходимости типа $(E - \omega)^{-\frac{1}{2}}$. Такая возможность практически маловероятна, так как ведет к дополнительным условиям, накладываемым на физические постоянные решетки. Однако при исследовании вещественной части P существенно не наличие этой особенности, а только тот факт, что зона Бриллюэна ограничена замкнутой поверхностью.

Рассмотрим первый случай. Вещественную часть поляризационного оператора $u(\vec{k};\, E)$ можно записать в виде

$$u(\vec{k};\, E) = -\frac{1}{4}\, \varepsilon^2 c\omega(\vec{k}) f(a(E)),$$

где

$$f(a)=\int_0^1 dxx^2\eta(x)\left[\frac{1}{\eta(x)+a}+\frac{1}{\eta(x)-a}\right].$$

Здесь

$$a=\frac{E}{\omega_l};\quad x=\frac{q}{k_l};\quad \eta(x)=\frac{\omega(q(x))}{\omega_l}. \tag{9}$$

Интеграл понимается в смысле главного значения.

Выделяя ту часть $f(a)$, которая получается при интегрировании вблизи $x=1$, получаем, что исследование $u(\overline{k};\ E)$ сводится к исследованию интеграла

$$I(b)=\int_0^r dy(1-y)^2\frac{1-\varkappa y^2}{b-\varkappa y^2},$$

$$r<1;\quad b=1\pm a=\frac{\omega_l\pm E}{\omega_l};\quad \varkappa=\frac{\chi k_l}{\omega_l}>0.$$

При $b\to+0$, $I(b)$ содержит расходимость типа $\ln b$, при $b\to-0$ получаются расходимости типа $\ln|b|$ и $\frac{1}{\sqrt{|b|}}$.

При $n>1$ исследование показывает, что появляются расходимости следующих типов: $|b|^{-\frac{2n-i}{2n}}$ $(i=1,2,3,4)$ и $|b|^{-\frac{2n-j}{2n}}\ln|b|$ $(j=1,2,3)$.

Рассмотрение второго случая производится таким же образом. В $u(\overline{k};\ E)$ возникает расходимость типа $\ln|b|$.

Таким образом видно, что в вещественной части поляризационного оператора $u(\overline{k;\ E})$ появляется расходимость по E при E стремящееся к граничной частоте фононов. Она будет иметь место всегда, коль скоро есть спектр, ограниченный сверху.

Для мнимой части P из (7) в указанном приближении получаем

$$\gamma(\vec{k};\ E)=-\frac{\pi}{4}\varepsilon^2c\omega(\vec{k})\frac{1}{N}\sum_{\vec{q}}\omega(\vec{q})\frac{(\vec{k}\cdot\vec{q})^2}{k^2q^2}\{\delta[E-\omega(\vec{q})]-\delta[E+\omega(\vec{q})]\}. \tag{10}$$

Из этого выражения видно, что особенности $\gamma(\vec{k};\ E)$ получаются для тех точек $|E|=\omega(\vec{k})$, где $\operatorname{grad}\omega(\vec{k})=0$. При $E>0$ эти особенности совпадают с теми, которые получаются в плотности состояний для свободного фононного газа $\rho_0(E)$:

$$\rho_0(E)=\sum_{\vec{q}}\delta[E-\omega(\vec{q})]. \tag{11}$$

Уравнение $\operatorname{grad}\omega(\vec{k})=0$ определяет критические точки ([9] и [10]).

Используя известную связь плотности фононных состояний $\rho(E)$ с функцией Грина [11], получаем

$$\rho(E)=\frac{1}{\pi}\sum_{\vec{k}}\left[\frac{\gamma(\vec{k};\ E)}{[E-\omega(\vec{k})-u(\vec{k};\ E)]^2+\gamma^2(\vec{k};\ E)}+\right.$$

$$+\frac{|\gamma(\vec{k};\,-E)|}{[E+\omega(\vec{k})+u(\vec{k};\,-E)]^2+\gamma^2(\vec{k};\,-E)}\Bigg]. \qquad (12)$$

Следовательно, все конечные особенности $\rho_0(E)$ типа $(E-\omega)^{\frac{1}{2}}$, характерные для трехмерной решетки, переходят в $\gamma(\vec{k};\,E)$ и сохраняются в $\rho(E)$.

Из (10), (11) и (12) видим, что если функция $\rho_0(E)$ имеет узкий и высокий максимум для некоторого E, то этот максимум из-за наличия γ^2 в знаменателе (12) сильно размывается, а может быть и исчезает. Это приводит к выводу, что в таких точках рассматриваемое приближение для γ не дает правильного результата.

Отмеченные особенности в вещественной и мнимой части поляризационного оператора $P(\vec{k};\,E)$ указывают на то, что уравнение (7), хотя бы вблизи частоты $\omega_l=\omega(k_l)$ и точек узких и высоких максимумов в $\rho_0(E)$ надо решать, сохраняя P в подынтегральном выражении. По отношению к особенностям типа $(E-\omega)^{\frac{1}{2}}$ это приводит к их размытию [3].

В случае сферической симметрии решение уравнения (7) можно упростить, разделяя переменные k и E. Положим

$$u(\vec{k};\,E)=-\frac{1}{4}\,\varepsilon^2 c\omega(\vec{k})\,f_1(E),$$

$$\gamma(\vec{k};\,E)=-\frac{1}{4}\,\varepsilon^2 c\omega(\vec{k})\,f_2(E),$$

где f_1, f_2 — неизвестные безразмерные функции. Поставляя в (7) и вводя безразмерные переменные (9), получаем

$$f_1(a)=\int_0^1 dx x^2\eta(x)\left[\frac{[1-\alpha f_1(a)]\,\eta(x)+a}{[[1-\alpha f_1(a)]\,\eta(x)+a]^2+\alpha^2\eta^2(x)\,f_2^2(a)}+\right.$$
$$\left.+\frac{[1-\alpha f_1(a)]\,\eta(x)-a}{[[1-\alpha f_1(a)]\,\eta(x)-a]^2+\alpha^2\eta^2(x)\,f_2^2(a)}\right],$$
$$1=-\alpha\int_0^1 dx x^2\eta^2(x)\left[\frac{1}{[[1-\alpha f_1(a)]\,\eta(x)+a]^2+\alpha^2\eta^2(x)\,f_2^2(a)}-\right.$$
$$\left.-\frac{1}{[[1-\alpha f_1(a)]\,\eta(x)-a]^2+\alpha^2\eta^2(x)\,f_2^2(a)}\right]. \qquad (13)$$

Здесь $\alpha=\frac{1}{4}\,\varepsilon^2 c$.

Следовательно, в случае сферической симметрии решение интегрального уравнения (7) сводится к решению системы двух трансцендентных уравнений. Однако даже в случае простого вида дисперсионного закона получаются громоздкие уравнения, не сводящиеся к алгебраическим.

Для иллюстрации рассмотрим случай дисперсионного закона (8). Так как $f_2(a)$ не содержит особенностей, в уравнении для $f_1(a)$ можно пренебречь слагаемым $\alpha^2\eta^2(x)f_2^2(a)$. Производя интегрирование и сохраняя всюду, где это возможно, только первую степень α, получаем

$$-4\alpha f_1^2(a)+\left(1+2a+4a^2\alpha-\frac{a^3}{a+1}\alpha\right)f_1(a)-$$
$$-\frac{2}{3}-2a^2+a^3\ln(a+1)=a^3\ln|a-1+\alpha f_1(a)|. \qquad (14)$$

Из этого уравнения получаем, что функция $f_1(a)$ не имеет особенностей при $a\to 1$ и что $f_1(a)$ неаналитически зависит от α, что существенно когда энергия фонона близка к той, что отвечает границе зоны Бриллюэна ($a\sim 1$).

Для $|\ln\alpha|\gg 1$ из (14) получаем $f_1\sim\ln\alpha$. Соответственно аналогичной неаналитической зависимости можно ожидать и в законе дисперсии $\omega'(\vec{k})$, вычисленном с учетом влияния дефектов $\omega'(\vec{k})=\omega(\vec{k})+\omega_1(\vec{k})\alpha\ln\alpha$ вблизи границы зоны Бриллюэна.

В случае, когда максимум в $\rho_0(E)$, соответственно в $\gamma(\vec{k};\,E)$, не находится близко к частоте на границе зоны Бриллюэна, f_2 можно определить из второго уравнения системы (13), пренебрегая слагаемым αf_1. Для грубой оценки можно воспользоваться сферически симметричным дисперсионным законом

$$\omega(k)=\omega_0-\xi(k-k_0)^2,\quad \xi>0,\quad \omega_0=\xi k_0, \qquad (15)$$
$$k_0<k_l.$$

В этом случае $\rho_0(E)$ при $E=\omega_0$ имеет бесконечный максимум типа $(E-\omega_0)^{-\frac{1}{2}}$. Подставляя (15) во второе уравнение системы (13) и сохраняя только самые низкие степени α, получаем, что $f_2(E=\omega_0)\sim$ $\sim A_1+A_2\sqrt{\alpha}$ (A_1, A_2 — числа порядка единицы). Из (12) получаем, что плотность состояний $\rho(E)$ для значений E, близких к ω_0, имела бы такой же вид: $\rho(E)=\rho_0(E)+\rho_1(E)\,\alpha\sqrt{\alpha}$.

Таким образом, решение (7) с учетом P в знаменателях приводит к неаналитической зависимости от константы разложения $\varepsilon^2 c$. Эта неаналитическая зависимость в законе дисперсии существенна вблизи границы зоны Бриллюэна, а для плотности состояний — в точках острых максимумов. Экспериментально $\omega(\vec{k})$ и $\rho(E)$ определяются, например, по рассеянию нейтронов на колебаниях решетки [6]. Тогда в соответствующих сечениях рассеяния можно ожидать указанных выше неаналитических зависимостей от концентрации дефектов.

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. В. Л. Бонч-Бруевичу за стимулирование работы и многочисленные полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lifšic I. M. Nuovo cim, Suppl. al., 3, 716, 1956.
2. Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М., «Мир», 1968.
3. Кривоглаз М. А. ЖЭТФ, 40, 567, 1961.
4. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В. Метод функций Грина в статистической механике. М., Физматгиз, 1961.
5. Кривоглаз М. А. «Физика твердого тела», 2, 1200, 1960.

6. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., «Наука», 1967.
7. Кривоглаз М. А. «Физика твердого тела», 3, 1961; «Вопросы физики металлов и металловедения». Изд. АН УССР, № 15, 100, 1961.
8. Бонч-Бруевич В. Л. Вопросы электронной теории сильно легированных полупроводников. Сб. «Итоги науки», физика твердого тела. М., 1965.
9. Van Hove L. Phys. Rev., 89, 1189, 1953.
10. Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М., «Мир», 1965.
11. Bonch-Bruevich W. L. Fundamentals of Solid — State Optics. Proc. International School Enrico Fermi, Bologna, 1966.

Поступила в редакцию
25.6 1969 г.

Кафедра
физики полупроводников