ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 1 (1996) с. 106–109

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 1 (1996) p. 106–109

ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛИВАНЬ КРИСТАЛІЧНОЇ ҐРАТКИ ЗА ДОПОМОГОЮ КЛАСТЕРІВ З ЦИКЛІЧНИМИ ГРАНИЧНИМИ УМОВАМИ

І. І. Тальянський
Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра теоретичної фізики
Україна, 290005, Львів, вул. Драгоманова, 12
(Отримано 20 липня 1995)

Розглядається новий підхід до дослідження локальних коливань, пов'язаних з домішкою заміщення в кристалі. Він полягає у розрахунку коливань певної ґрупи атомів даного кристала (кластера) із використанням циклічних граничних умов. Тобто розглядаються циклічно замкнуті кластери. Перевага такого підходу полягає в тому, що в цьому випадку не виникають спотворення коливного спектра, які у звичайних кластерних розрахунках зумовлені границею кластера. Розглянуто одновимірні моделі кристалів з одним і двома різними атомами в елементарній комірці. Показано, що у випадку кристала без домішки одержуються точні значення для граничних частот акустичної та оптичної гілок коливань уже при мінімальних розмірах кластерів. У вказаних моделях розраховано також частоти локальних коливань, пов'язаних із атомом заміщення. Результати, одержані для кластера з 4-х атомів, порівнюються із відомою формулою для частоти локальних коливань у випадку нескінченного ланцюжка з одним атомом в елементарній комірці. Розклади цих формул за степенями малого параметра m_1/M, де m_1 — маса домішкового атома, M — маси основних атомів кристала, співпадають до квадратичних членів включно. Аналізується також можливість застосування даного підходу у тривимірному випадку. Розраховано граничні частоти поздовжніх і поперечних коливань у напрямку [100] в простій кубічній ґратці з урахуванням трьох координаційних ґруп, які співпадають з відомими результатами для нескінченної ґратки.

Ключові слова: коливання ґратки, локалізовані моди, кластери, циклічні граничні умови.

PACS number(s): 63.10.+a; 63.20.Pw.

Дослідження локальних коливань, пов'язаних з домішковими атомами, є одним із методів вивчення процесів, які відбуваються в кристалах при утворенні в них точкових дефектів. Така задача виникає, зокрема, при дослідженнях гідрогенізованого кремнію, якому приділяють останнім часом значну увагу у зв'язку з його практичним використанням [1]–[4].

Один з найбільш поширених методів розрахунку коливань атомів з точковими дефектами полягає в тому, що розглядається кластер, тобто ґрупа атомів, яка складається з домішкового атома і певної кількості атомів, що його оточують. Однак при цьому виникають відомі проблеми, пов'язані з тим, що атоми, які є на границі кластера, спотворюють характер коливного спектра. Для усунення цього недоліку застосовують різні способи. Можна, наприклад, збільшувати розміри кластера, який розглядають. Але це веде до різкого збільшення об'єму обчислювальної роботи, і все одно не приводить до точних результатів.

У даній праці пропонується для усунення впливу границі розглядати кластери з циклічними граничними умовами, які здійснюють замикання кластера. Такі граничні умови використано, зокрема, в працях [5]–[7] для розрахунку електронних домішкових станів і продемонстровано плідність цього підходу.

Зазначимо, що в підході, який використовується в [6] і в даній праці, не йдеться про кластер, який періодично повторюється. Тут весь кристал замінюється одним циклічно замкненим самим на себе кластером. Тому модель, в якій один з атомів кластера має відмінну масу, описує локальні коливання, а не делокалізовані стани, як це було б у випадку, коли домішка періодично повторювалась з невеликим періодом у кристалі. Зі сказаного зрозуміло також, що розгляд кластера з домішкою не можна трактувати як задачу про коливання більш складної ґратки.

Слід відзначити, що основна проблема, що виникає як у випадку електронної, так і коливної задачі, — це одержання точних значень границь енергетичних зон або граничних частот коливань для відповідних гілок. Це необхідно тому, що від цих значень відраховується відстань до енергії домішкового рівня або до частоти локальних коливань. Тому в обох випадках спочатку слід розглядати кластери, що моделюють ідеальний кристал без домішок з метою визначення вказаних вище граничних енергій чи частот.

Розглянемо спочатку одновимірний випадок. Аналіз коливань кластера з циклічними граничними умовами в цьому випадку можна виконати за допомогою розгляду такої механічної моделі. Є n кульок з певними масами, кожна з яких зв'язана двома пружинами зі своїми сусідами, і які можуть коливатися без тертя всередині тора. Ідеальному кристалу з однакових атомів у такій моделі відповідає однакова маса всіх кульок і однакова жорсткість k всіх пружин.

На початку розглянемо найпростіший випадок

$n = 2$. Динамічна матриця такої моделі має вигляд

$$D_2 = \frac{2k}{M} \begin{vmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{vmatrix}. \qquad (1)$$

Діагоналізація цієї матриці приводить до таких значень частот:

$$\omega_1 = 0, \quad \omega_2 = 2\sqrt{\frac{k}{M}} = \omega_m. \qquad (2)$$

Ці вирази відтворюють точні значення границь акустичної гілки коливань для нескінченного одновимірного ланцюжка.

Отже, правильні значення границь одержуються вже при мінімальних розмірах кластера, якщо він є циклічно замкнутим.

Можна перевірити (це буде зроблено нижче), що при $n = 4$ одержують ті ж самі граничні значення частот акустичної гілки, що і при $n = 2$. Однак при $n = 3$ одержується неправильне значення граничної частоти: $\sqrt{3k/m}$. Причину цього легко пояснити. Річ у тому, що максимальна частота відповідає хвильовому числу $q = \pm\frac{\pi}{a}$ (a — відстань між атомами), при якому всі сусідні атоми коливаються у протилежних фазах. Така ситуація може бути реалізована при $n = 2$ і $n = 4$, але не може бути при $n = 3$. Звідси випливає, що кількість атомів в одновимірному замкнутому кластері повинна бути парною. Подібна ситуація має місце і при розгляді електронних станів, про що зазначено в [6].

Розглянемо далі одновимірну модель кристала з двома атомами в елементарній комірці. Мінімальний розмір кластера, потрібний для цього, це $n = 4$. Позначимо коефіцієнт жорсткості квазіпружної сили між атомами в одній комірці через k_1, а між атомами в різних комірках — k_2. Маси атомів $m,\ M$.

Динамічна матриця такої моделі має вигляд

$$D_4 = \begin{vmatrix} \frac{k_1+k_2}{m} & -\frac{k_1}{\sqrt{mM}} & 0 & -\frac{k_2}{\sqrt{mM}} \\ -\frac{k_1}{\sqrt{mM}} & \frac{k_1+k_2}{M} & -\frac{k_2}{\sqrt{mM}} & 0 \\ 0 & -\frac{k_2}{\sqrt{mM}} & \frac{k_1+k_2}{m} & -\frac{k_1}{\sqrt{mM}} \\ -\frac{k_2}{\sqrt{mM}} & 0 & -\frac{k_1}{\sqrt{mM}} & \frac{k_1+k_2}{M} \end{vmatrix}. \qquad (3)$$

Зазначимо, що в моделі без циклічних граничних умов в цій матриці елементи $(D_4)_{14}$ і $(D_4)_{41}$ дорівнювали б нулю.

Діагоналізація цієї матриці приводить до таких виразів для квадратів власних частот $\varepsilon = \omega^2$:

$$\varepsilon_1 = 0, \quad \varepsilon_{2,3} = \frac{1}{2}\omega_0^2\{1 \mp \sqrt{1-\gamma^2}\}, \quad \varepsilon_4 = \omega_0^2, \qquad (4)$$

$$\omega_0^2 = (k_1 + k_2)\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right), \qquad (5)$$

де

$$\gamma^2 = 16\frac{k_1 k_2}{(k_1+k_2)^2}\frac{mM}{(m+M)^2}. \qquad (6)$$

Вирази (4) точно збігаються з тими значеннями граничних частот, які одержують для нескінченного одновимірного ланцюжка з двома атомами в елементарній комірці [8] . При цьому ε_1 і ε_2 дають границі акустичної гілки, а ε_3 і ε_4 — оптичної.

Відзначимо, що у частинному випадку $k_1 = k_2 = k$ і $m = M$ із (4) одержимо: $\omega_4 = \omega_m$, що збігається з результатом (2) для $n = 2$. При $M > m$ одержується $\varepsilon_2 = \frac{2k}{M}, \quad \varepsilon_3 = \frac{2k}{m}$.

Щоб дослідити в даному підході локальні коливання ізотопічної домішки, потрібно одну з мас, наприклад m, замінити на m_1. Тоді замість динамічної матриці D_4 одержимо таку матрицю:

$$\tilde{D}_4 = \begin{vmatrix} \frac{k_1+k_2}{m_1} & -\tilde{\kappa}_1 & 0 & -\tilde{\kappa}_2 \\ -\tilde{\kappa}_1 & \frac{k_1+k_2}{M} & -\kappa_2 & 0 \\ 0 & -\kappa_2 & \frac{k_1+k_2}{m} & -\kappa_1 \\ -\tilde{\kappa}_2 & 0 & -\kappa_1 & \frac{k_1+k_2}{M} \end{vmatrix}, \qquad (7)$$

де

$$\kappa_i = \frac{k_i}{\sqrt{mM}}, \quad \tilde{\kappa}_i = \frac{k_i}{\sqrt{m_1 M}}; \quad i = 1,\ 2.$$

Діагоналізація матриці (7) приводить до рівняння, яке можна аналітично розв'язати у випадку $k_1 = k_2 = k$.

У результаті для даної моделі одержують такі розв'язки (ми їх позначимо через $\tilde{\varepsilon}$, щоб відрізнити від розв'язків розглянутої вище моделі ідеального іонного кристала):

$$\tilde{\varepsilon}_1 = 0,\ \tilde{\varepsilon}_2 = \frac{2k}{M}, \ \ \tilde{\varepsilon}_{3,4} = \frac{\omega_0^2 + \tilde{\omega}_0^2}{2}$$
$$-\frac{k}{m}\left(1 \pm \sqrt{1 + M^2\left(\frac{\Delta m}{m m_1}\right)^2}\right), \qquad (8)$$

де

$$\omega_0^2 = 2k\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right), \ \ \tilde{\omega}_0^2 = 2k\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{M}\right), \qquad (9)$$

$$\Delta m = m - m_1.$$

Проаналізуємо одержані вирази. Перш за все слід відзначити, що у випадку $k_1 = k_2 = k$ і $m < M$ $\tilde{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2$. Це означає, що заміна легкого атома в даній моделі не впливає на акустичну гілку коливань. Далі, як можна перевірити, при $m_1 < m$ розв'язок $\tilde{\varepsilon}_3$ потрапляє в інтервал між ε_3 і ε_4, тобто в оптичну гілку коливань, а $\tilde{\varepsilon}_4 > \varepsilon_4$. Останній розв'язок відповідає локальним коливанням із частотою, більшою ніж ω_0.

Цікаво порівняти цей розв'язок з відомим точним розв'язком, який одержується для нескінченного ланцюжка атомів з однаковими масами M, якщо наявна одна домішка з масою m_1.

Він має вигляд [9]

$$\omega_l^2 = \frac{\omega_0^2}{1-(\Delta m/M)^2}, \tag{10}$$

де $\Delta m = M - m_1, \quad \omega_0^2 = 4k/M$.

З іншого боку, із (8) при $m = M$ одержимо:

$$\omega_l^2 = \tilde{\varepsilon}_4 = \omega_0^2 + k\frac{\Delta m}{Mm_1} - \frac{k}{M}\left(1-\sqrt{1+\left(\frac{\Delta m}{m_1}\right)^2}\right). \tag{11}$$

Хоча вирази (10) і (11) зовні суттєво відрізняються, виявляється, що розклади їх по степенях малого параметра m_1/M співпадають з точністю принаймні до квадратичних членів, і мають вигляд

$$\omega_l^2 \approx \omega_0^2\frac{M}{2m_1}\left[1+\frac{m_1}{2M}+\frac{1}{4}\left(\frac{m_1}{M}\right)^2\right]. \tag{12}$$

У другому граничному випадку, тобто коли $m_1 \approx M, \quad \frac{\Delta m}{m_1} \ll 1$, такого співпадіння виразів (10) і (11) немає.

Обидва ці результати легко зрозуміти. Річ у тому, що розрахунок кластерів з циклічними граничними умовами приводить до точного значення частоти локальних коливань ω_l тільки в тому випадку, коли розміри локалізованої моди коливань менші, ніж довжина циклічно замкнутого ланцюжка. Це реалізується при достатньо малих значеннях m_1/M. Якщо ж розміри локалізованої моди порівняльні або більші ніж довжина ланцюжка, то вона "не вміщається" в нього і це спотворює як її форму, так і частоту. Останній випадок якраз має місце при $m_1 \approx M$.

Зі сказаного видно, що коли йдеться про заміщення, наприклад, атома кремнію воднем, то $m_1/M \ll 1$ і тоді формула (11) дає практично точний результат.

Розглянемо тепер питання про поширення викладеного вище підходу на тривимірний випадок. У випадку кубічного кристала, якщо йдеться про хвилю, що розповсюджується в напрямку [100], тривимірна задача зводиться до двох одновимірних — для поздовжніх і поперечних коливань.

Задача буде відрізнятись від одновимірної лише тим, що замість коефіцієнта пружності k буде стояти певна сума констант, які відповідають різним координаційним ґрупам з урахуванням кількості атомів у цих ґрупах. При цьому слід також врахувати, що між деякими атомами, між якими виникають квазіпружні сили під час поздовжніх коливань, у випадку поперечних коливань ці сили не виникають за умови, що розглядаються малі коливання.

Наприклад, у випадку простої кубічної ґратки для поздовжніх коливань слід враховувати взаємодію кожного атома з атомами сусідніх площин, які належать до першої, другої і третьої координаційних ґруп. Якщо позначити відповідні пружні константи через $\alpha_1, \ \alpha_2$ і α_3, то з урахуванням розташування і кількості відповідних сусідів одержимо

$$k_{||} = \alpha_1 + 2\alpha_2 + \frac{4}{3}\alpha_3, \quad k_{\perp} = \alpha_2 + \frac{4}{3}\alpha_3.$$

Підставивши ці значення у формулу (2) для лінійного замкнутого ланцюжка, одержимо:

$$\omega_m^{||} = 2\sqrt{\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 + (4/3)\alpha_3}{m}}, \tag{13}$$

$$\omega_m^{\perp} = 2\sqrt{\frac{\alpha_2 + (4/3)\alpha_3}{m}}. \tag{14}$$

Якщо знехтувати взаємодією з третьою координаційною ґрупою, то з (13) і (14) одержимо значення граничних частот акустичних гілок, які співпадають з тими, що наведені в [8] (рис. III. 14), де розглядається взаємодія тільки з двома координаційними ґрупами.

Отже, розгляд кластерів з циклічними граничними умовами приводить до результатів, які добре узгоджуються із точними результатами для нескінченних кристалів як у одновимірному, так і в тривимірному випадках, принаймні для простої кубічної ґратки. Очевидно, такий підхід можна використати і для більш складних структур, наприклад, алмазу або цинкової обманки.

Ці структури привертають особливу увагу у зв'язку з тим, що їх мають такі важливі напівпровідники, як кремній і арсенід ґалію. Відомо, що домішки водню суттєво впливають на властивості цих матеріалів завдяки пасивації ними термодонорів [10] і підвищення дифузійної здатності міжвузлових атомів кисню [11]. Тому дослідження локальних коливань водню стає особливо актуальним як один з інструментів вивчення структури домішкових центрів.

Показана в даній роботі можливість розрахунку цих коливань за допомогою розгляду циклічно замкнених кластерів мінімальних розмірів може суттєво зменшити обсяг обчислювальної роботи в задачах подібного типу.

[1] T. A. Claxton, Dj. M. Maric, P. F. Meier, Phys. Rev. B **47**, 13314 (1993).
[2] B. Derrick, G. Deleo, Phys. Rev. B **50**, 5247 (1994).
[3] C. Manfredotti, F. Fizzotti, M. Boero, P. Pastorino, P. Polesello, E. Vittone, Phys. Rev. B **50**, 18046 (1994).
[4] Q. Li, R. Diswes, Phys. Rev. B **50**, 18090 (1994).
[5] P. Deak, Acta. Phys. Hung. B **50**, 247 (1981).
[6] И. И. Тальянский, Физ. электроника, вып. 28, 8 (1984).
[7] P. Deak, L. C. Snyder, Phys. Rev. B **36**, 9612 (1987).
[8] А. И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников* (Наука, Москва, 1978).
[9] М. Ланно, Ж. Бургуен, *Точечные дефекты в полупроводниках. Теория* (Мир, Москва, 1984).
[10] P. Deak, L. C. Snyder, J. W. Corbett, Phys. Rev. B **45**, 11612 (1992).
[11] R. C. Newman, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A **350**, 215 (1995).

INVESTIGATION OF LATTICE VIBRATION BY MEANS OF CLUSTERS WITH CYCLIC BOUNDARY CONDITIONS

I. I. Talyansky
Ivan Franko Lviv State University, Chair of Theoretical Physics
12 Drahomanov Str., Lviv UA–290005, Ukraine

The cluster method is often applied for the calculation of atoms vibrations in crystals. However, this method has a weak point which consists in the distortion of vibration frequencies caused by the boundaries of the cluster.

In this paper the cyclic boundary conditions are applied for the elimination of the abovementioned difficulty. They consist in locking the atoms which are at the boundaries of the cluster at opposite sides. In this way it is possible to eliminate the influence of cluster boundaries.

One–dimensional clusters consisting of two and four atoms have been investigated. They are considered for two cases: atoms of the same kind (a model of covalent crystal) and atoms of two different kinds with the masses m and M (a model of ionic crystal). The nearest neighbors approximation has been used in both cases. The quasi–elastic force coefficients k_1 and k_2 were expected to differ for the atoms in one and two neighboring cells. Limit values of the frequencies of acoustic and optical bands obtained coincided exactly with the well known results for a chain of atoms of infinite size. This makes it possible to obtain the correct value of frequency of local oscillation of the impurity atom present in the crystal relatively at the edge of the band. It coincides with the corresponding value for the infinite chain with the accuracy to $(m_1/M)^2$ where m_1 is the mass of impurity.

The cyclic boundary conditions cluster method has been applied also to a three–dimensional simple cubic lattice. In this case the interaction with three coordination groups was taken into account. The limit frequencies for the obtained longitudinal and transverse acoustic waves coincide exactly with the corresponding value for the infinite crystal.