

УДК 530.145

ТЕОРИЯ КОЛЕБАНИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, УЧИТЫВАЮЩАЯ КЛАСТЕРЫ И КОРРЕЛЯЦИИ

В. С. Виноградов

Рассчитывается функция Грина и диэлектрическая проницаемость твердого раствора с учетом многократного рассеяния фононов на кластерах, состоящих из 1, 2, 3 и 4 примесей. Учитываются межпримесные корреляции. С использованием представления о длине когерентности обсуждается вопрос о величине подлежащих учету кластеров.

В связи с интенсивными исследованиями наноструктур в настоящее время повысился интерес к внутреннему строению твердых растворов, являющихся для них основным строительным материалом. В наноструктурах, при наличии поверхностей раздела, градиентов концентрации и микронапряжений усиливаются, особенно в условиях интенсивного облучения, процессы диффузии, приводящие к размытию поверхностей раздела, образованию кластеров и другим изменениям, ухудшающим качество наноструктур. С другой стороны, корреляции и микронапряжения в твердых растворах играют положительную роль при формировании различных упорядоченных структур (квантовых точек, нитей и т.д.) путем механизма самоорганизации. Вышеперечисленные свойства и явления должны отражаться в динамике кристаллической решетки твердого раствора. Однако для извлечения информации о них из решеточных спектров нужна достаточно развитая микротеория.

До сих пор при анализе решеточных спектров твердых растворов использовались следующие подходы. Феноменологический, при котором экспериментальные спектры описывались совокупностью осцилляторов с подгоняемыми параметрами. Из характера зависимостей сил осцилляторов от состава твердого раствора делались заключения о наличии или отсутствии корреляций и о других свойствах [1, 2]. Методы численного моделирования с использованием достаточно большого кластера атомов [3 – 5].

УДК 530.145

ТЕОРИЯ КОЛЕБАНИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, УЧИТЫВАЮЩАЯ КЛАСТЕРЫ И КОРРЕЛЯЦИИ

В. С. Виноградов

Рассчитывается функция Грина и диэлектрическая проницаемость твердого раствора с учетом многократного рассеяния фононов на кластерах, состоящих из 1, 2, 3 и 4 примесей. Учитываются межпримесные корреляции. С использованием представления о длине когерентности обсуждается вопрос о величине подлежащих учету кластеров.

В связи с интенсивными исследованиями наноструктур в настоящее время повысился интерес к внутреннему строению твердых растворов, являющихся для них основным строительным материалом. В наноструктурах, при наличии поверхностей раздела, градиентов концентрации и микронапряжений усиливаются, особенно в условиях интенсивного облучения, процессы диффузии, приводящие к размытию поверхностей раздела, образованию кластеров и другим изменениям, ухудшающим качество наноструктур. С другой стороны, корреляции и микронапряжения в твердых растворах играют положительную роль при формировании различных упорядоченных структур (квантовых точек, нитей и т.д.) путем механизма самоорганизации. Вышеперечисленные свойства и явления должны отражаться в динамике кристаллической решетки твердого раствора. Однако для извлечения информации о них из решеточных спектров нужна достаточно развитая микротеория.

До сих пор при анализе решеточных спектров твердых растворов использовались следующие подходы. Феноменологический, при котором экспериментальные спектры описывались совокупностью осцилляторов с подгоняемыми параметрами. Из характера зависимостей сил осцилляторов от состава твердого раствора делались заключения о наличии или отсутствии корреляций и о других свойствах [1, 2]. Методы численного моделирования с использованием достаточно большого кластера атомов [3 – 5].

И, наконец, методы, применяющие диаграммную технику [6 – 7]. Наиболее физически информативным является, конечно, последний подход, однако используемая в нем диаграммная техника достаточно сложна. Сложности возникают из-за того, что при усреднении по положениям примесных атомов надо заботиться о том, чтобы в данном месте кристаллической решетки не находилось более одного примесного атома. Если это требование не учитывать должным образом, то нарушается симметрия между замещающим (примесным) и замещаемым атомом, а в функциях Грина появляются ложные полюса.

Чтобы объяснить тонкую структуру решеточных спектров, надо учитывать многократное рассеяние фононов на комплексах из одного, двух и более примесных атомов. Многократное рассеяние на одной примеси было корректно рассмотрено в работе [6], а рассеяние на паре – в работе [7]. Комплексы из трех и большего числа примесных атомов с применением диаграммного метода не рассматривались. Представляется, что для рассмотрения больших комплексов диаграммный метод оказался слишком сложным и непрактичным.

В данной работе для описания динамики решетки твердых растворов с учетом многократного рассеяния на комплексах будет применен более простой и экономный метод. Суть метода заключается в том, что вначале примеси располагаются периодически в простой или сложной решетке. Далее производится Фурье-преобразование функций Грина такой решетки. Преобразованные функции Грина содержат суммы по обратным волновым векторам примесной решетки. Из суммы выделяется член с интересующим нас волновым вектором, а оставшаяся часть заменяется на интеграл, что эквивалентно введению в систему хаоса. Содержащаяся в интеграле плотность состояний нормируется на единичный тензор; при этом перед интегралом возникает зависящий от состава множитель, который обеспечивает правильный предельный переход к крайним составам. Ранее этот метод использовался для учета многократного рассеяния фононов на одной примеси [8 – 10] и показал свою эквивалентность диаграммному. Теперь будем учитывать более сложные примесные комплексы (кластеры).

Будем считать, что при замещении атома решетки примесным атомом происходит лишь изменение массы. Изменение силовых констант менее существенно, и мы им будем пренебрегать. Уравнения для функций Грина решетки с примесями имеют вид

$$G_{\alpha\gamma} \begin{pmatrix} l' \\ kk' \end{pmatrix} = g_{\alpha\gamma} \begin{pmatrix} l' \\ kk' \end{pmatrix} + \lambda \sum_{\beta d} g_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} ld \\ k1 \end{pmatrix} G_{\beta\gamma} \begin{pmatrix} dl' \\ 1k' \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Функция Грина исходной решетки описывается выражением

$$g_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l' \\ kk' \end{pmatrix} = \frac{1}{N\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_{yj} \frac{w_\alpha \begin{pmatrix} k | y \\ j \end{pmatrix} w_\beta^* \begin{pmatrix} k' | y \\ j \end{pmatrix}}{\omega_j^2(y) - \omega^2} \exp \left[2\pi i y x \begin{pmatrix} l' \\ kk' \end{pmatrix} \right], \quad (2)$$

где l – номер ячейки; $k, m_{k'}$ – номер атома в ячейке и его масса, $\omega_j(y)$ – собственная частота моды с волновым вектором y и номером ветви j ; $N = L_1 L_2 L_3$ – число ячеек в периодически повторяющемся объеме. Векторы поляризации $w_\alpha \begin{pmatrix} k | y \\ j \end{pmatrix}$

($\alpha = x, y, z$) удовлетворяют условиям полноты $\sum_j w_\alpha \begin{pmatrix} k | y \\ j \end{pmatrix} w_\beta^* \begin{pmatrix} k' | y \\ j \end{pmatrix} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'}$ и

нормировки $\sum_{\alpha k} w_\alpha \begin{pmatrix} k | y \\ j \end{pmatrix} w_\beta^* \begin{pmatrix} k | y \\ j \end{pmatrix} = \delta_{jj'}$. Векторы $x \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ и y представляются,

соответственно, в виде разложения по базисным векторам $\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_i$ прямой и обратной решетки $x \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = x(l) + x(k) \equiv \sum_i l_i \mathbf{a}_i + x(k), y = \sum_i (h_i/L_i) \mathbf{b}_i$, где вектор $x(l)$ ха-

рактеризует положение ячейки, а $x(k)$ – положение атома в ячейке; h_i – целые числа, удовлетворяющие неравенствам $-1/2 \leq h_i/L_i < 1/2$, если y находится в первой зоне

Бриллюэна (ЗБ). В уравнениях (1) учитывается замещение атомов $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d \\ 1 \end{pmatrix}$ с

массой m_1 атомами с массой $m'_1 = m_1 + \Delta m, \lambda = \Delta m \omega^2$.

Будем теперь считать расположение примесных атомов периодическим. Тогда удобно ввести новую элементарную ячейку в соответствии с $x \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = x(d) + x \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} -$

$x(d) = x(d) + x(s) = x \begin{pmatrix} d \\ s \end{pmatrix}$, где $x(d) = \sum_i d_i \mathbf{a}'_i$ характеризует положение новой ячейки, а

$x(s)$ – положение атомов в ней. Далее, в новой ячейке индексами с цифрами s_1, s_2, \dots, s_n мы будем нумеровать примесные атомы, а индексами вида s', s'', \dots – любые содержащиеся в ней атомы. Волновой вектор в примесной решетке представляется в виде

$$\mathbf{q} = \sum_i (r_i/L'_i) \mathbf{b}'_i \quad (-1/2 \leq r_i/L'_i < 1/2). \quad (3)$$

Базисные вектора примесной прямой и обратной решетки связаны соотношениями $\mathbf{a}'_i = n_i \mathbf{a}_i, \mathbf{b}'_i = (1/n_i) \mathbf{b}_i$, причем $L_i = n_i L'_i, N_d = L'_1 L'_2 L'_3$ – число элементарных ячеек в периодически повторяющемся объеме примесной решетки.

Далее сделаем следующие операции. Рассмотрим сначала простую примесную решетку, в ячейке которой примесный атом занимает положение $\mathbf{x}(s_1) = 0$. Зная функцию Грина $g^{(0)} \equiv g$ исходной решетки, можно написать уравнение для функции Грина $g^{(1)}$ примесной решетки. Поместим теперь в ячейку второй примесный атом s_2 и, рассматривая $g^{(1)}$ как нулевую функцию Грина, получим уравнение для $g^{(2)}$ и т.д. Возникает бесконечная система зацепляющихся уравнений. Совершим в уравнениях Фурье-преобразование

$$g_{\alpha\beta}^{(n)} \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ ss' \end{array} \right) = \sum_{d-d'} g_{\alpha\beta}^{(n)} \left(\begin{array}{c} dd' \\ ss' \end{array} \right) \exp \left[-2\pi i \mathbf{v} \mathbf{x} \left(\begin{array}{c} dd' \\ ss' \end{array} \right) \right], \quad (4)$$

где $\mathbf{v} = \mathbf{q} + \mathbf{K}_p$ находится в первой ЗБ исходной решетки, а \mathbf{q} имеет вид (3), $\mathbf{K}_p = \sum_i p_i \mathbf{b}_i'$ – вектор примесной обратной решетки. После этого получим

$$g_{\alpha\gamma}^{(n)} \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ ss' \end{array} \right) = g_{\alpha\gamma}^{(n-1)} \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ ss' \end{array} \right) + \lambda \sum_{\beta} g_{\alpha\beta}^{(n-1)} \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ ss_n \end{array} \right) g_{\beta\gamma}^{(n)} \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ s_n s' \end{array} \right). \quad (5)$$

Решение системы (5) сильно упрощается, если пренебречь анизотропией, связанной с ориентацией кластеров и направлением волнового вектора, что означает $g_{\alpha\beta} \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ s_n s_{n'} \end{array} \right) = g \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ s_n s_{n'} \end{array} \right) \delta_{\alpha\beta}$. Такое упрощение оправдывается усреднением по направлениям, происходящим в макроскопическом объеме.

Решим теперь систему (5) для случая минимального кластера, состоящего из пары примесей. Подставив $g^{(1)}$, выраженное через g , в $g^{(2)}$ и разлагая $g^{(2)}$ по полюсам, получим

$$g^{(2)} \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ ss' \end{array} \right) = g \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ ss' \end{array} \right) + \frac{\lambda g \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ s\sigma_s \end{array} \right) g \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ \sigma_s s' \end{array} \right)}{1 - \lambda g \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ \sigma_s \end{array} \right)} + \frac{\lambda g \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ s\sigma_a \end{array} \right) g \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ \sigma_a s' \end{array} \right)}{1 - \lambda g \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ \sigma_a \end{array} \right)}, \quad (6)$$

где $g \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ \sigma_i \end{array} \right) \equiv g \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} \\ \sigma_i \sigma_i \end{array} \right)$, σ_s, σ_a означают симметричную и антисимметричную комбинацию волн решетки вида

$$\begin{aligned} \sigma_{s,a} \left(\begin{array}{c} \mathbf{v} + \mathbf{K}_p \\ j \end{array} \right) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|s_1\rangle \pm |s_2\rangle) \equiv \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} w \left(1 \left| \begin{array}{c} \mathbf{v} + \mathbf{K}_p \\ j \end{array} \right. \right) [\exp(2\pi i \mathbf{K}_p \mathbf{x}(s_1)) \pm \exp(2\pi i \mathbf{K}_p \mathbf{x}(s_2))]. \end{aligned}$$

Используя (6), рассчитаем диэлектрическую функцию твердого раствора. Со светом взаимодействует лишь мода σ_s с $\mathbf{v} \cong 0$, $\mathbf{K}_p = 0$. Выделим ее вклад из суммы по \mathbf{K}_p в выражении для $g \begin{pmatrix} \mathbf{v} \\ \sigma_s \end{pmatrix}$, а остальные члены запишем в виде интеграла с нормированной на единицу плотностью состояний. Получим

$$g \begin{pmatrix} \mathbf{v} \\ \sigma_s \end{pmatrix} = \frac{1}{m_1} \frac{N_d}{N} \left\{ 2 \sum_j \frac{w \begin{pmatrix} 1 | \mathbf{v} \\ j \end{pmatrix} w^* \begin{pmatrix} 1 | \mathbf{v} \\ j \end{pmatrix}}{\omega_j^2(\mathbf{v}) - \omega^2} + \left(\frac{N}{N_d} - 2 \right) \int dz \frac{C(\sigma_s, z)}{z - \omega^2} \right\}, \quad (7)$$

где

$$C(\sigma_s, z) = \left(\frac{N}{N_d} - 2 \right)^{-1} \sum_{j, \mathbf{K}_p \neq 0} \left| \sigma_s \begin{pmatrix} \mathbf{v} + \mathbf{K}_p \\ j \end{pmatrix} \right|^2 \delta(z - \omega_j^2(\mathbf{v} + \mathbf{K}_p)) \approx \\ \approx v_a \sum_j \int d\mathbf{y} \left| \sigma_s \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right|^2 \delta(z - \omega_j^2(\mathbf{y})), \quad \int dz C(\sigma_s, z) = 1,$$

v_a – объем элементарной ячейки.

В отличие от случая рассеяния на единичной примеси [8], в случае рассеяния на паре первый член в (7) содержит коэффициент 2. Это означает, что из суммы выделяется два состояния, и это должно быть учтено при нормировании плотности состояний. Так как отношение N_d/N в случае пар связано с составом x соотношением $N_d/N = x/2$, то двойки компенсируются, и для функции Грина получается такое же выражение, как и для случая единичной примеси. Единственное отличие состоит в замене $C(s_1)$ на $C(\sigma_s)$, которое с учетом симметрии может быть представлено в виде $C(\sigma_s) = C(s_1) + C(s_1, s_2)$. В последнем выражении явно выступает зависимость от расстояния между членами пары $|\mathbf{x}(s_1) - \mathbf{x}(s_2)| = R$. Рассмотрим теперь кристалл тетраэдрической или кубической симметрии с двумя атомами в элементарной ячейке.

Для длинноволновых акустических и оптических мод такого кристалла имеем

$$w \begin{pmatrix} k | \mathbf{v} \\ ac \end{pmatrix} = (m_k / (m_1 + m_2))^{1/2}, \quad w \begin{pmatrix} k | \mathbf{v} \\ opt \end{pmatrix} = -(-1)^k (m_{3-k} / (m_1 + m_2))^{1/2} \quad (k = 1, 2).$$

Используя эти соотношения, а также выражение

$$\alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{v}) = \frac{1}{v_a} \frac{N_d}{N} \sum_{ss'} e_k e_{k'} g^{(n)} \begin{pmatrix} \mathbf{v} \\ ss' \end{pmatrix} \delta_{\alpha\beta},$$

где e_k ($k = 1, 2$) – заряды ионов, можно рассчитать ионную часть поляризуемости твердого раствора. Учтя также электронную часть, получим для диэлектрической функции

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_\perp}\right)^2 \chi_2(x, \omega^2)}, \quad (8)$$

где

$$\chi_2(x, \omega^2) = \frac{(1-x)F_2(\omega^2) - \eta}{(1-x)F_2(\omega^2) - \eta - x(m_2/(m_1 + m_2))},$$

$$\eta = \frac{m'_1}{m_1 - m'_1}, \quad F_2(\omega^2) = \omega^2 \int dz \frac{C(\sigma_{2s}, z)}{\omega^2 - z} - 1,$$

ϵ_0 , ϵ_∞ – низкочастотная и высокочастотная части диэлектрической функции, ω_\perp – частота поперечных оптических колебаний, индексы 2 у функций χ , F и σ_{2s} означают, что учитываются парные кластеры.

Выражение (8) надо еще усреднить по расстояниям между членами пары R . Соответствующую функцию распределения $W(R)$ можно вывести, рассмотрев сферу радиуса R , в центре которой находится один из членов пары, и рассчитав вероятность того, что второй член присутствует только во внешнем слое сферы. Функция распределения имеет вид

$$W(R)dR = N_0^{-1} x(1-x)^{-1} 4\pi R^2 dR \exp[-(4\pi R^3/3v_a) \ln(1-x)^{-1} - V(R)/kT_{n\lambda}], \quad (9)$$

где N_0 – нормировочный множитель. В выражение введен также больцмановский множитель, учитывающий взаимодействие между примесными атомами, $T_{n\lambda}$ – порядка температуры плавления твердого раствора. Так как $V(R)$ короткодействующий потенциал, то для оценок можно принять $V(R) = V_0$ при $R < R_0$ и $V(R) = 0$ при $R > R_0$. Из (9) следует, что при $|V_0/kT_{n\lambda}| \ll 1$ среднее R порядка среднего расстояния между примесями, а при $|V_0/kT_{n\lambda}| \gg 1$ ($V_0 < 0$) имеем $R \approx R_0$.

Учет кластеров с тремя и более примесями произвольных размеров и формы представляется очень сложной задачей. В этом случае более удобен другой подход с использованием симметричных фигур с различным заполнением. Рассмотрим, к примеру, фигуру в виде элементарного тетраэдра с различным заполнением вершин примесями. В диэлектрическую проницаемость будут давать вклад симметричные моды вида $\sigma_{ns} = \frac{1}{\sqrt{n}}(|1\rangle + \dots + |n\rangle)$, где $n = 1, 2, \dots, 4$. Диэлектрическая функция запишется в виде

$$\epsilon(\omega) = \sum_{n=0}^4 W_n \epsilon_n, \quad (10)$$

где $\epsilon_n(\omega)$ имеет вид (8) с заменой $\chi_2 \rightarrow \chi_n$ и $C(\sigma_{2s}) \rightarrow C(\sigma_{ns}) = C(s_1) + (n-1)C(s_1s_2)$, причем $\chi_0 = 1$, а функция распределения представляется в виде

$$W_n = N_0^{-1} \binom{n}{4} x^n (1-x)^{4-n} \exp(-V_n/kT_{na}).$$

При данном подходе возникает вопрос о размере фигуры (кластера). Очевидно, что не имеет смысла рассматривать кластеры размера большего, нежели некоторая длина когерентности, на которой еще сохраняются фазовые соотношения между колеблющимися примесями. Эту длину можно оценить, подсчитав расщепление частоты колебаний пары примесей на симметричную и антисимметричную моды и сравнив его с величиной затухания γ . Относительная величина расщепления выражается формулой

$$\Delta\omega_i/\omega_i \approx (a/r_{12}) \exp(-\pi\tau_i r_{12}/a),$$

где для локального колебания ($i=1$) $\tau_1 = [(\omega_1^2 - \omega_0^2)/(\omega_0^2 - \omega_b^2)]^{1/2}$; ω_0, ω_b – частоты центра и границы ЗБ, ω_1 – частота локального колебания единичной примеси; для резонансного колебания ($i=r$) с частотой ω_r ($\omega_0 < \omega_r < \omega_b$) $\tau_r = \omega_r \gamma [(\omega_0^2 - \omega_r^2)(\omega_0^2 - \omega_b^2)]^{-1/2}$; r_{12} – расстояние между примесями, a – постоянная решетки. Для резонансного колебания $\tau_r \approx \gamma/\omega_0$. Полагая $\gamma/\omega_0 \approx 0.05$, из равенства $\Delta\omega_r/\omega_r \approx \gamma/\omega_0$ получим, что диаметр кластера должен быть $r_{12}/a \approx 7$. В случае сильно локализованного колебания $\tau_1 \approx 1$, и мы получили $r_{12}/a \approx 2$. Таким образом, подход, использованный при выводе формулы (10), получает обоснование.

Что касается антисимметричных мод парных комплексов, присутствующих в выражении (6), то они должны проявляться в экспериментах с коротковолновыми фононами (возможно, нейтронных), когда $y \approx r_{12}/2$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект N 97-02-16791).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Козырев S. P., Водорыанов L. K. Phys. Rev. B, **58**, 1374 (1998).
- [2] Козырев S. P., Водорыанов L. K. Semicond. Sci. Technol., **14**, 660 (1999).
- [3] Payton D. N., Visscher W. M. Phys. Rev., **154**, 802 (1967).

- [4] Козырев С. П., Пырков В. Н., Водопьянов Л. К. ФТТ, **37**, 1293 (1995).
- [5] Dow J. D., Paskard W. E., Blackstead H. A., Jenkins D. W. "Phonons in Semiconductor Alloys" in "Dynamical Properties of Solids" (ed. G. K. Horton and A. A. Maradudin, Elseviere Science B. V. 1995), pg. 349.
- [6] Yonezawa F. Progr. Theor. Phys., **40**, 734 (1968).
- [7] Aiyer R. N., Elliott R. J., Krumhansl J. A., Leath P. L. Phys. Rev., **181**, 1006 (1974).
- [8] Виноградов В. С. ФТТ, **11**, 2062 (1969).
- [9] Водопьянов Л. К., Виноградов Е. А., Виноградов В. С. ФТТ, **16**, 849 (1974).
- [10] Виноградов В. С. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5-6, 13 (1996).

Поступила в редакцию 12 января 2000 г.