

ВЫЧИСЛЕНИЕ КУЛОНОВСКОГО ПОЛЯ В ДИПОЛЬНОЙ РЕШЁТКЕ МЕТОДОМ ЭВАЛЬДА В ДОПОЛНЕНИЕ К МОДЕЛИ VFF ДЛЯ РАСЧЁТА КОЛЕБАНИЙ ИОННОГО КРИСТАЛЛА GaP

Дмитрий КРЫШМАРЬ, Евгений ПОКАТИЛОВ

Лаборатория физики многослойных структур и молекулярного магнетизма

În lucrare au fost calculate dispersiile în cristalul volumetric GaP în scopul utilizării ulterioare în practică a metodelor de calculare a spectrelor de oscilații pentru compușii ionici nanodimensionali ai fosfurii de galiu și ai altor materiale polare. La soluționarea problemei de convergență a sumei interacțiunilor Coulombiene a fost utilizată metoda Ewald. Sunt prezentați parametrii interacțiunilor interatomare, obținute prin minimalizarea discordanței dintre rezultatele teoretice și datele experimentale. Drept urmare, a fost stabilit câmpul forțelor de valență caracterizat de doisprezece parametri, în care energia potențială de deformare este compusă din șase tipuri de interacțiuni covalente (modelul VFF). De asemenea, au fost calculate dispersiile fononice de-a lungul axelor principale de simetrie a structurii cristaline cercetate (direcțiile $\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow K$ și $\Gamma \rightarrow L$ ale zonei Brillouin). Aplicarea modelului VFF și a metodei Ewald a permis reproducerea cu precizie înaltă a dependențelor dispersive experimentale și stabilirea setului de parametri ai interacțiunilor interatomare, care vor fi utilizate în continuare pentru determinarea spectrului energetic al diferitelor structuri nanodimensionale din materialul ionic ales (heterostraturi, heterofiruri etc.).

In the given work dispersions of bulk crystal GaP have been calculated with the purpose of the further application of methods in practice to calculate oscillatory spectra of various nanodimensional ionic compounds from gallium phosphide and other polar materials. For resolution of convergence problem of summation of Coulomb interactions Ewald’s method has been used. In the article are presented parameters of interatomic interactions, obtained by minimization of divergence of theoretical results and experimental data. As a result it has been established twelve-parameter valence force field, where potential energy of deformation consisted of six kinds of covalent interactions (model VFF). Phonon dispersions along the main symmetry lines of the investigated crystal structure have also been calculated (directions $\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow K$, and $\Gamma \rightarrow L$ in Brillouin zone). Application of model VFF and Ewald’s method has allowed with high accuracy to reproduce experimental dispersive dependences and to find a set of parameters of interatomic interactions, which can be used further for definition of energy spectrum of various nanodimensional structures from the chosen ionic material (heterolayers, heterowires, etc.).

Введение

Наноразмерные структуры (гетерослои, гетеронити, многослойные квантовые точки, квантовоточечные сверхрешётки) интенсивно изучаются в настоящее время в ведущих мировых научных центрах. На протяжении десятков лет в лаборатории физики многослойных структур Молдавского государственного университета ведутся исследования колебательных, электронных и оптических свойств наноструктур. Работы велись, в основном, в направлении исследования свойств атомарных соединений. В настоящее же время актуальным стало изучение наноструктур, включающих атомарные и ионные (полярные) соединения. Для исследования фоновых свойств таких соединений необходим более точный расчёт некулоновского взаимодействия с большим числом силовых параметров (2-, 3-, 4-частичные и т.д. межатомные взаимодействия).

Теоретический метод

Использованное атом-атомное силовое поле $V(\vec{r}_i) = V_{SR} + V_{LR}$ включает близкодействующую часть V_{SR} , описывающую ковалентную связь, и дальнедействующую часть V_{LR} , описывающую кулоновское взаимодействие между точно заряженными ионами [1]. Для атома i , связанного тетраэдрически с атомами j , k и l , близкодействующее взаимодействие

$$\begin{aligned}
 V_{SR}(\vec{r}_i) = & \frac{\kappa_r}{2} \sum_j \delta r_{ij}^2 + \frac{\kappa_\theta r_0^2}{2} \sum_{j,k} \delta \theta_{ijk}^2 + \kappa_{r\theta} r_0 \sum_{j,k} \delta r_{ij} \delta \theta_{ijk} + \kappa_{rr} \sum_{j,k} \delta r_{ij} \delta r_{jk} + \\
 & + \kappa_{1\theta\theta} r_0^2 \sum_{j,k,l} \delta \theta_{ijk} \delta \theta_{kjl} + \kappa_{2\theta\theta} r_0^2 \sum_{j,k,l} \delta \theta_{ijk} \delta \theta_{jkl},
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где $K_r, K_\theta, K_{r\theta}, K_{rr}, K_{1\theta\theta}, K_{2\theta\theta}$ – близкодствующие силовые постоянные; r_0 – равновесная длина связи. Первые два члена в уравнении (1) – это Stretching- и Bending-взаимодействия из модели VFF Китинга [2-6], следующие два члена – Stretching-Bending- и Stretching-Stretching-взаимодействия, а оставшиеся два члена описывают одно- и двуцентровые Bending-Bending-взаимодействия (рис.1). Для полярных полупроводников имеет место дополнительный кулоновский член взаимодействия между ионами, который вызван наличием точечных зарядов в ионных положениях:

$$V_{LR}(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon(\infty)} \sum_j \frac{Z_i^* Z_j^*}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2)$$

Здесь Z_i^* – эффективный заряд иона i , $\epsilon(\infty)$ – диэлектрическая постоянная при бесконечной частоте. Для вычисления суммы в уравнении (2) использован метод Эвальда [7] для периодических объёмных систем.

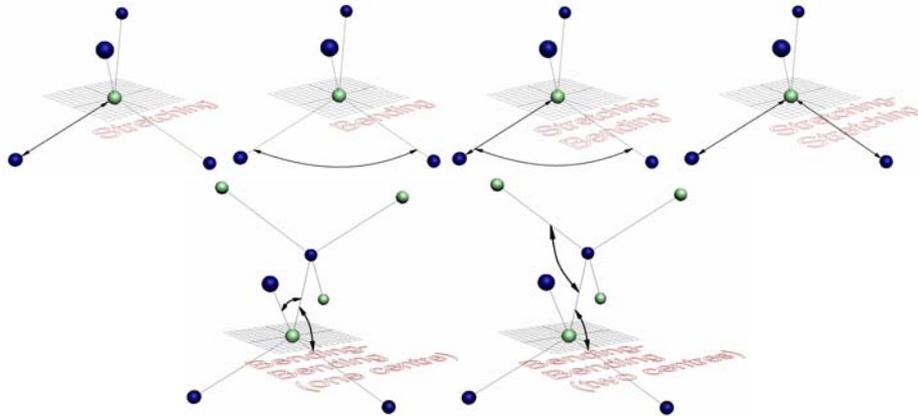


Рис.1. Виды межатомных взаимодействий в поле валентных сил (модель VFF).

Модель VFF описывает взаимодействия между беззарядовыми атомами, однако в случае ионного кристалла все атомы заряжены и возникает проблема сходимости суммирования кулоновских взаимодействий. Для разрешения этой проблемы был использован метод Эвальда. Суммирование по Эвальду – метод для вычисления энергий взаимодействия периодических систем (например, кристаллов), в частности – энергии электростатических взаимодействий. Суммирование по Эвальду является особым случаем формулы суммирования Пуассона, когда суммирование энергий взаимодействия в реальном пространстве заменяется эквивалентным суммированием в пространстве Фурье.

Преимуществом этого подхода является быстрая сходимость суммирования в пространстве Фурье, по сравнению с эквивалентным суммированием в реальном пространстве, в том случае, если реальные взаимодействия являются дальними. Поскольку энергия электростатических взаимодействий включает и близкие, и дальние взаимодействия, наиболее эффективным является разделение потенциала взаимодействий на компонент, включающий ближние взаимодействия (суммирование в реальном пространстве) и компонент, включающий дальние взаимодействия (суммирование в пространстве Фурье).

Истинное кулоновское поле в решётке отличается от макроскопического поля. Поле (точнее, его α -компонента) в точке \vec{x} , создаваемое одиночным диполем $\vec{p}(l)$, находящимся в точке $\vec{x}(l)$, имеет вид

$$\sum_{\beta} p_{\beta}(l) \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \left\{ \frac{1}{|\vec{x}(l) - \vec{x}|} \right\}. \quad (3)$$

Производя суммирование по всем диполям решётки, получаем для кулоновского поля в точке \vec{x} выражение

$$\sum_{\beta} p_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \sum_l \frac{e^{i\vec{q}\vec{x}(l)}}{|\vec{x}(l) - \vec{x}|}. \quad (4)$$

Здесь \vec{q} – вектор из первой зоны Бриллюэна. Наша цель – так преобразовать величину (4), чтобы она представляла собой сумму макроскопического поля $\vec{E}(\vec{x}) = \vec{E}e^{i\vec{q}\vec{x}}$ и внутреннего поля, а затем показать, что внутреннее поле как функция \vec{q} регулярно при $\vec{q} = 0$, в то время как макроскопическое поле нерегулярно.

Следуя Эвальду, введём тождество

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-|\vec{x}(l) - \vec{x}|^2 \rho^2} d\rho = \frac{1}{|\vec{x}(l) - \vec{x}|} \quad (5)$$

в качестве интегрального представления величины $1/|\vec{x}(l) - \vec{x}|$. Таким образом, используя (5), можно записать (4) в виде

$$\sum_\beta p_\beta \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \int_0^\infty \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l e^{-|\vec{x}(l) - \vec{x}|^2 \rho^2 + i\vec{q}(\vec{x}(l) - \vec{x})} \right\} e^{i\vec{q}\vec{x}} d\rho. \quad (6)$$

Выражение в фигурных скобках является периодической функцией \vec{x} , обладающей периодичностью решётки. В самом деле, заменяя \vec{x} на $\vec{x} + \vec{x}(l)$, можно свести эту функцию к её первоначальному виду просто введением $l - \bar{l}$ (т.е. $l^1 - \bar{l}^1$, $l^2 - \bar{l}^2$, $l^3 - \bar{l}^3$) вместо l в качестве индекса суммирования. Следовательно, это выражение можно представить в виде ряда Фурье.

Согласно $g(\vec{q}) = \frac{1}{v_a} \int_{\text{по ячейке}} f(\vec{x}) e^{-i\vec{q}\vec{x}} d\vec{x}$, соответствующие коэффициенты Фурье имеют вид

$$g(h_1, h_2, h_3) = \frac{1}{v_a} \int_{\text{по нулевой ячейке}} \sum_l \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{x}(l) - \vec{x}|^2 \rho^2 + i\vec{q}(\vec{x}(l) - \vec{x})} \right\} e^{-i\vec{K}(h)\vec{x}} d\vec{x}, \quad (7)$$

где интегрирование могло бы производиться по любой ячейке решётки, но мы выбрали для определённости нулевую ячейку. Здесь $\vec{K}(h) = \sum_{i=1}^3 h_i \vec{b}_i$; \vec{b}_i – векторы обратной решётки. После перемены порядка интегрирования и суммирования для некоторого члена l можно ввести $\vec{x}' = \vec{x} - \vec{x}(l)$ в качестве переменной интегрирования, причём интегрирование по \vec{x}' будет, очевидно, происходить по ячейке $-l$. Следовательно, (7) можно записать в виде

$$g(h_1, h_2, h_3) = \frac{1}{v_a} \sum_l \int_{\text{по } -l \text{ ячейке}} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{x}'|^2 \rho^2 - i(\vec{K}(h) + \vec{q})\vec{x}'} \right\} d\vec{x}', \quad (8)$$

где мы использовали равенство величины $\exp\{-i\vec{K}(h)\vec{x}(l)\}$ единице. Сумма в (8), очевидно, эквивалентна интегрированию по всему пространству. Получаемый интеграл легко вычисляется, и мы имеем

$$g(h_1, h_2, h_3) = \frac{1}{v_a} \int_{\text{по всему пространству}} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{x}'|^2 \rho^2 - i(\vec{K}(h) + \vec{q})\vec{x}'} \right\} d\vec{x}' = \frac{2\pi}{v_a} \frac{1}{\rho^3} \exp\left\{-\frac{1}{4\rho^2} |\vec{K}(h) + \vec{q}|^2\right\}. \quad (9)$$

Таким образом, разложение Фурье периодической функции, заключённой в фигурных скобках в (6), может быть записано в явном виде

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l e^{-|\vec{x}(l) - \vec{x}|^2 \rho^2 + i\vec{q}(\vec{x}(l) - \vec{x})} = \sum_h g(h_1, h_2, h_3) e^{i\vec{K}(h)\vec{x}} = \frac{2\pi}{v_a} \sum_h \frac{1}{\rho^3} e^{-\frac{1}{4\rho^2} |\vec{K}(h) + \vec{q}|^2 + i\vec{K}(h)\vec{x}}. \quad (10)$$

Равенство (10) называется *преобразованием тэта-функции*. Появлением этого важного преобразования в физике кристаллов мы целиком обязаны работе Эвальда. Очевидно, что ряды в обеих частях (10) быстро сходятся, при больших и малых значениях ρ соответственно. Если разбить интеграл в (6) на две части и использовать два альтернативных разложения (10) для соответствующих подынтегральных выражений

$$\sum_\beta p_\beta \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l \int_R e^{-|\vec{x}(l) - \vec{x}|^2 \rho^2 + i\vec{q}\vec{x}(l)} d\rho + \frac{2\pi}{v_a} \sum_h \int_0^R e^{-\frac{1}{4\rho^2} |\vec{K}(h) + \vec{q}|^2 + i(\vec{K}(h) + \vec{q})\vec{x}} \frac{1}{\rho^3} d\rho \right\}, \quad (11)$$

то можно путём должного выбора точки раздела R обеспечить в (11) быструю сходимость обоих рядов. Эта процедура даёт мощный метод расчёта колебаний решётки в ионных кристаллах и некоторых «решёточных» сумм вообще.

Результаты

В итоге установлено двенадцатипараметрическое поле, где потенциальная энергия деформации складывалась из шести видов межатомных взаимодействий. В ниже расположенной *таблице* представлены параметры взаимодействий, полученные посредством решения характеристического уравнения шестой степени путём минимизации неувязки теоретических результатов и экспериментальных данных. Радиальные и угловые параметры межатомных взаимодействий измеряются в различных величинах. Из табличных численных значений можно определить вклад того или иного взаимодействия в фоновые дисперсионные зависимости. В отличие от неионных соединений, большое число силовых параметров в сфалеритах обусловлено наличием 2-х конфигураций взаимодействий потенциальной энергии (например, P-Ga-P и Ga-P-Ga для фосфида галлия).

Таблица

Двенадцатипараметрическое поле валентных сил*

GaP					
	Наименование взаимодействия	Численное значение		Наименование взаимодействия	Численное значение
1	$\kappa_r(Ga-P) = \kappa_r(P-Ga)$	-1.12236764853776	7	$\kappa_{r\theta}(P-Ga-P)$	-0.128588427629315
2	$\kappa_r(Ga-Ga)$	0.665056672132452	8	$\kappa_{r\theta}(Ga-P-Ga)$	-0.300617649432701
3	$\kappa_r(P-P)$	0.23688394949892	9	$\kappa_{1\theta\theta}(P-Ga-P)$	0.00148050274944957
4	$\kappa_{rr}(P-Ga-P) =$ $= \kappa_{rr}(Ga-P-Ga)$	-0.238993354832685	10	$\kappa_{1\theta\theta}(Ga-P-Ga)$	-0.00235455431653151
5	$\kappa_{\theta}(P-Ga-P)$	-0.0342757200233429	11	$\kappa_{2\theta\theta}(P-Ga-P)$	0.00130322520382625
6	$\kappa_{\theta}(Ga-P-Ga)$	0.00115360939393744	12	$\kappa_{2\theta\theta}(Ga-P-Ga)$	-0.000269921832231158

* Заметим, что силовые константы простого и двойного растяжений выражены в мдин/Å, простого и двойного изгибов – в мдин·Å/рад², растяжения с изгибом – в мдин/рад.

Были рассчитаны (*рис.2-3*) фоновые дисперсии вдоль главных линий симметрии исследованной кристаллической структуры (направления $\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow K$ и $\Gamma \rightarrow L$ зоны Бриллюэна). Включение 4-частичных одно- и двуцентрового Bending-Bending-взаимодействий в дополнение к 2- и 3-частичным Stretching-, Bending-, Stretching-Bending- и Stretching-Stretching-взаимодействиям оказывается полезным, т.к. теоретически полученные фоновые дисперсионные зависимости стали точнее описывать экспериментальные результаты.

Учёт многих видов межатомных взаимодействий с большим числом силовых параметров позволит точнее описать фоновые свойства полярных гетероструктур, нитей и т.д., что характеризует это направление исследований соответствующей новизной.

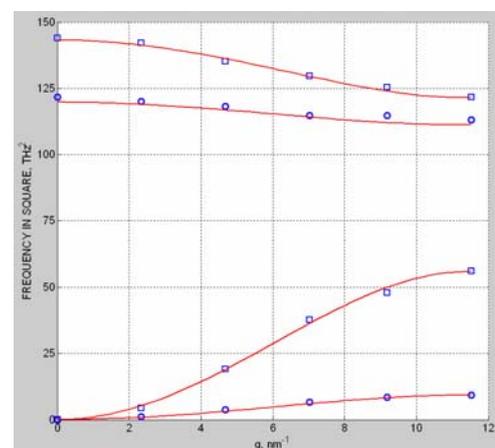


Рис.2. Экспериментальные и рассчитанные дисперсионные кривые вдоль направления $\Gamma \rightarrow X$ для объёмного кристалла GaP.

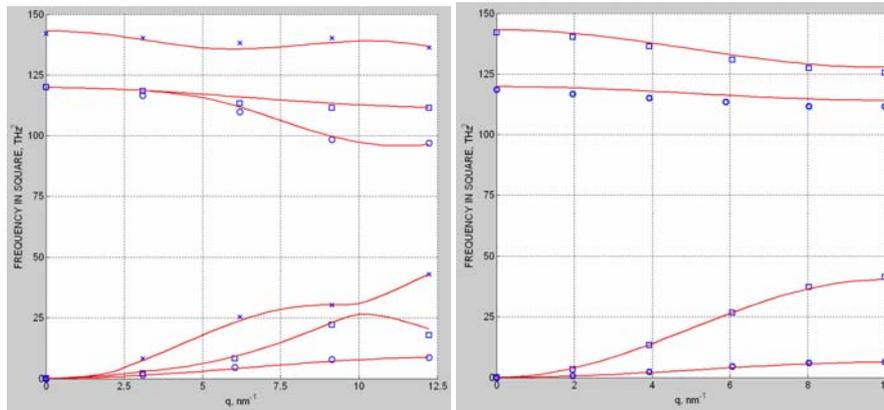


Рис.3. Экспериментальные и рассчитанные дисперсионные кривые вдоль направления $\Gamma \rightarrow K$ (слева) и $\Gamma \rightarrow L$ (справа) для объёмного кристалла GaP.

В заключение отметим, что применение модели VFF и метода Эвальда позволило с высокой точностью воспроизвести экспериментальные дисперсионные зависимости и найти набор параметров межатомных взаимодействий, которые в дальнейшем могут быть использованы для определения энергетического спектра различных наноразмерных структур из выбранного ионного материала (гетерослои, гетеронити и др.).

Литература:

1. Huaxiang Fu, Ozolins V. and Zunger A. Phonons in GaP quantum dots // Phys. Rev. B., 1999, vol.59, p.2881-2887.
2. Keating P. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure // Phys. Rev., 1966, vol.145, p.637-645.
3. Musgrave M.J.P. and Pople J.A. A general valence force field for diamond // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1962, vol.268, p.474-484.
4. Tubino R., Piseri L. and Zerbi G. Lattice dynamics and spectroscopic properties by a valence force potential of diamondlike crystals: C, Si, Ge, and Sn // J. Chem. Phys., 1972, vol.56, p.1022-1039.
5. McMurry H.L., Solbrig A.W., Boyter J.K. and Noble C. The use of valence force potentials in calculating crystal vibrations // J. Phys. Chem. Solids, 1967, vol.28, p.2359-2368.
6. Martin R.M. Dielectric screening model for lattice vibrations of diamond-structure crystals // Phys. Rev., 1969, vol.186, p.871-884.
7. Борн М. и Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решёток. - Москва: Издательство иностранной литературы, 1958. - 488 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук Молдовы (грант 10.819.05.02F), а также в рамках проекта 08.820.05.02GA.

Prezentat la 04.10.2010