

НЕЕКВІДИСТАНТНЕ НАБЛИЖЕННЯ В ДИНАМІЦІ ГРАТКИ СТРУКТУР ТИПУ AuCu_3

І.І. Небола, Е.П. Булеца, В.Я. Кіндрат, О.Ф. Іваняк

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина 54

Використовуючи надпросторовий підхід, досліджена структура динамічної матриці кристалів типу AuCu_3 . Багатократне виродження частот фононів у деяких точках на краю ЗБ виникає завдяки завищеній симетрії силового поля у еквідистантному наближенні [1], що вказує на його обмеження. В роботі проведено узагальнення в напрямку застосування нееквідистантного силового поля. Порівнюються фононні гілки модельного кристалу AuCu_3 , розраховані в обох наближеннях.

Динамічна матриця складних кристалів визначається композиційним складом елементарної комірки, характером моделей силових постійних та симетрією ґратки. Федорівська симетрія, у загальному випадку, не відображує максимальної симетрії системи взаємодіючих атомів у підґратках. В той час, врахування узагальнень надпросторової симетрії накладає цілий ряд фундаментальних обмежень на фононні спектри складних кристалів [2,3].

В ряді випадків для дослідження динаміки ґратки складних кристалів використовується еквідистантне наближення, яке базується на еквівалентності силових характеристик будь-якої позиції кристалічної ґратки [1-4]. Так для структур подібних до NaCl чи CsCl еквівалентність електростатичної складової взаємодії між різними іонами на однакових віддальх впливає автоматично з симетрії взаємодії відносно знаку заряду [2].

Складніша ситуація з структурами, де в межах одної координаційної групи зустрічаються атоми різних сортів. Наприклад у структурі AuCu_3 , яка буде об'єктом досліджень у даній роботі, в околі найближчих сусідів зустрічаються пари Cu-Cu та Au-Cu (див. мал. 1). Природно припустити, що їх взаємодія буде різною.

Очевидно, поряд з модуляцією масової характеристики вузлів у нашому випадку має місце також і модуляція характеристики силового околу.

Для того, щоб отримати узагальнення на випадок нееквідистантного наближення (Будемо так називати надпросторовий підхід, який в динаміці ґратки складних кристалів буде враховувати модуляцію силових постійних.) потрібно зрозуміти як саме відбувається ця модуляція.

Нагадаємо, що квадрати частот фононів є розв'язками задачі на власні значення:

$$|D^{\alpha}(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k})^2 M| = 0 \quad (1)$$

де M – діагональна матриця, елементи якої суть відповідні маси атомів, а динамічна матриця складного кристалу традиційно [5] записується у вигляді:

$$D_{\alpha\beta}^{\alpha}(k, k' | \mathbf{k}) = - \sum_l K_{\alpha\beta}(lk, l'k') \exp\{ik[\mathbf{x}(l') - \mathbf{x}(l)]\} \quad (2)$$

де lk - індекс k -того атома у l -товій комірни, $\mathbf{x}(l)$ – вектор початку l -тової комірки, \mathbf{k} – хвильовий вектор.

Аналогічно, у надпросторовому підході квадрати частот фононів є розв'язками

$$|D^{\beta}(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k})^2 \mathcal{M}| = 0 \quad (3)$$

де \mathcal{M} – матриця оператора дефекту маси [1,3].

Матриця у еквідистантному наближенні $D_E^{\beta}(\mathbf{k})$ має блочно-діагональний вигляд [1-4]:

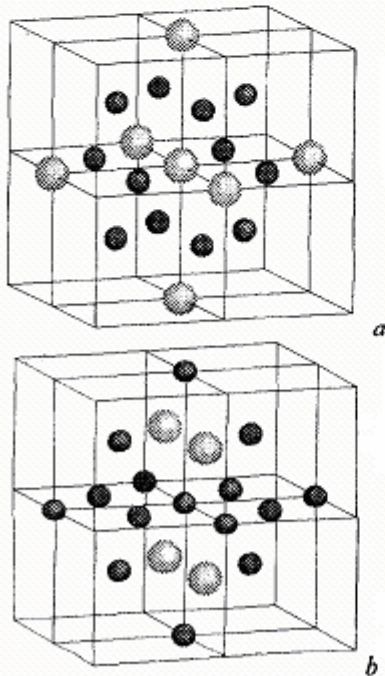
$$D_E^{sp}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} D_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}_2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}_3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}_4) \end{bmatrix} \quad (4)$$

де блоки $D_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ – динамічні матриці (порядку 3×3) базової структури, визначені у точках з векторами модуляції $[1,3,4] \mathbf{q}_i$ ($i=1,2,\dots,s$); s – кількість атомів у примітивній комірці.

AuCu_3 – це бездефектна композиційно модульована структура, в якості протокристалу якої можна вибрати ГЦК-гратку [1,4,6].

При переході з одного вузла протокристалу до іншого, подібно до того, як змінюється маса атома, змінюється і його силове оточення. Різниця полягає у тому, що у першому випадку ця зміна пов'язана із зміною значень скалярної величин (маси), а у другому – тензорної (силового тензору).

Детально розглянемо силовий окіл кожного з атомів, що входять у примітивну комірку AuCu_3 .



Мал. 1. Оточення атомів у структурі AuCu_3 двома першими координаційними групами
а) – атомів Au; б) – атомів Cu;

На малюнку 1 зображено композиційні особливості силового околу атома Au та одного з атомів Cu. (Інші нееквівалентні атоми Cu будуть відрізнятися розташуванням площини з атомами Au, тому їхні силові околи будуть різними).

Визначимо силову характеристику околу k -того атома $D(\mathbf{r}_k | \mathbf{k})$ ($k=1,2,3,4$), використовуючи вираз (2) та замінюючи в кожному випадку сумування по l на сумування по всім сусідам у межах двох координаційних груп.

Запишемо околи для всіх атомів у примітивній комірці:

Силова характеристика околу атома 1 (Au):

$$\begin{bmatrix} 8a_{12} \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) + 4a_{11} \sin^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) & 0 & 0 \\ 0 & 4a_{12} \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 4a_{12} \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) \end{bmatrix} \quad (5)$$

Силова характеристика околу атома 2 (Cu):

$$\begin{bmatrix} 8a_{23} \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) + 4a_{22} \sin^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) & 0 & 0 \\ 0 & 4a_{23} \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 4a_{23} \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) \end{bmatrix} \quad (6)$$

Силова характеристика околу атома 3 (Cu):

$$\begin{bmatrix} 4(a_{23} + a_{12}) \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) + 4a_{22} \sin^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) & 0 & 0 \\ 0 & 4a_{23} \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 4a_{12} \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) \end{bmatrix} \quad (7)$$

Силова характеристика околу атома 4 (Cu):

$$\begin{bmatrix} 4(a_{23} + a_{12}) \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) + 4a_{22} \sin^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) & 0 & 0 \\ 0 & 4a_{12} \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 4a_{23} \sin^2\left(\frac{k_x a}{4}\right) \end{bmatrix} \quad (8)$$

Тут a – параметр ГЦК-гратки протокристалла; $a_{12}=a_{Au-Cu}$ та $a_{23}=a_{Cu-Cu}$ – силові постійні перших сусідів; $a_{11}=a_{Au-Au}$ та $a_{22}=a_{Cu-Cu}$ – силові постійні других сусідів.

Легко бачити, що під час переходу від вузла з атомом Au до вузла з атомом Cu у другій координаційній групі відбувається повна заміна a_{11} на a_{22} , тому їх присутність у відповідному місті динамічної матриці D_N^{sp} буде така ж, як і мас у елементах матриці оператора дефекту маси M .

Трансляціями на вектори базової структури (невласні трансляції), силова характеристика околу першої координаційної групи змінюватиметься складнішим чином.

На малюнку 1а та 1б зображено оточення найближчими сусідами атомів 1 (Au) та 2 (Cu). Атом Au оточений 12 атомами Cu, очевидно, у матриці (5) буде присутня лише силова постійна a_{12} . На відміну від (5) у (8) не відбувається цілковита заміна a_{12} на a_{23} . Атом Cu оточений 8 атомами Cu, а у площині xz – 4 атомами Au. В силові характеристики $D(r_k | k)$ ($k=2,3,4$) в залежності від розміщення площини атомів Au крім силових постійних a_{23} будуть входити також і силові постійні a_{12} .

Врешті, з вищенаведеного вже зрозуміло, як знаходити модуляцію силових постійних. Подібно до скалярної модуляції маси, зміна силових характеристики околу атомів вимагає покомпонентного запису співвідношення відносно компонент амплітуд модуляції силових постійних $\gamma(\mathbf{q}_j | \mathbf{q}_i)_{\alpha\beta}$:

$$D_{\alpha\beta}(r_k | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i) = \sum_{j=1}^{s=4} \gamma(\mathbf{q}_j | \mathbf{q}_i)_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}_k)} \quad (9)$$

де $D_{\alpha\beta}(r_k | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ – компонента силової характеристики околу атома у вузлі $\mathbf{r}_k = \mathbf{r}(0, k)$, визначена у точці \mathbf{q}_i ; \mathbf{q}_j – вектори модуляції ($k, j, i=1,2, \dots, s$).

Розв'язками системи (9) будуть елементи матриці нееквідистантного наближення:

$$D_N^{sp}(\mathbf{k}) = (F \otimes E) D^cl(\mathbf{k}) (F^{-1} \otimes E) \quad (10)$$

де E – одинична матриця порядку 3×3 ; F – перетворення Фур'є, побудоване на відповідних позиційних та модуляційних векторах [1,4]:

$$F_{ij} = 1/2 \exp(i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_j) \quad (11)$$

Тобто, матриці $D_N^{sp}(\mathbf{k})$ та $D^cl(\mathbf{k})$ подібні. При однакових силових постійних власні значення цих матриць еквівалентні.

Покажемо на прикладі, як можна отримати елементи динамічної матриці на основі запису силових характеристик атомів $D_{\alpha\beta}(r_k | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ ($k, i=1,2, \dots, s$) у межах примітивної комірки. Для визначеності запишемо систему рівнянь (9) для $D_{xx}(r_k | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ відносно компонент амплітуд модуляції силових постійних $\gamma(\mathbf{q}_j | \mathbf{q}_i)_{xx}$. Беручи до уваги коефіцієнти з першої координаційної групи при $\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_1 = (0,0,0)$ та опускаючи функціональну залежність від \mathbf{k} маємо:

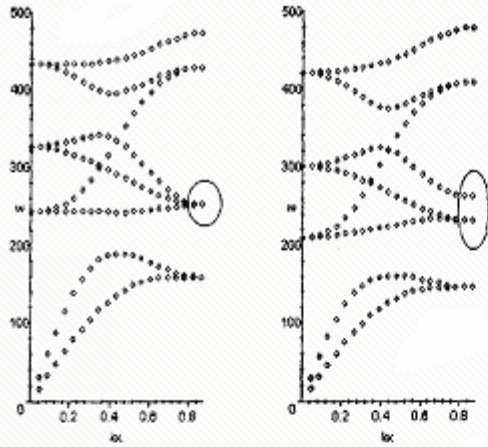
$$\begin{bmatrix} 8a_{12} \\ 8a_{23} \\ 4(a_{12}+a_{23}) \\ 4(a_{12}+a_{23}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \gamma(\mathbf{q}_1)_{xx} \\ \gamma(\mathbf{q}_2)_{xx} \\ \gamma(\mathbf{q}_3)_{xx} \\ \gamma(\mathbf{q}_4)_{xx} \end{bmatrix} \quad (12)$$

її розв'язки:

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{q}_1)_{xx} &= 4(a_{12}+a_{23}) \\ \gamma(\mathbf{q}_2)_{xx} &= 0 \\ \gamma(\mathbf{q}_3)_{xx} &= 2(a_{12}-a_{23}) \\ \gamma(\mathbf{q}_4)_{xx} &= 2(a_{12}-a_{23}) \end{aligned} \quad (13)$$

що співпадає з відповідними компонентами елементів матриці у правій частині (10).

Прораховуючи таким чином та сумуючи по кожній координаційній групі отримаємо всі елементи матриці $D_N^{sp}(\mathbf{k})$.



Мал. 2. Чисельні розрахунки фононів у модельному кристалі AuCu₃.
 а) еквідистантний підхід ($a_{12}=a_{23}=100\text{Н/м}$; $a_{11}=a_{22}=10\text{Н/м}$).
 б) нееквідистантний підхід ($a_{12}=70\text{Н/м}$; $a_{23}=100\text{Н/м}$; $a_{11}=10\text{Н/м}$; $a_{22}=15\text{Н/м}$).

Для порівняння проводились чисельні розрахунки фононів кристалу AuCu₃ у еквідистантному та нееквідистантному наближеннях. У напрямку Γ -R при еквідистантному наближенні на краю ЗБ спостерігалось нефізичне п'ятикратне виродження (див. мал. 2.), яке зникало при відмінних силових постійних в межах першої координаційної групи ($a_{12} \neq a_{23}$).

Тепер можна узагальнити запис динамічної матриці $D^{sp}(\mathbf{k})$ у надпросторовому підході. На відміну від виразу (4) динамічна матриця у нееквідистантному наближенні крім діагональних блоків міститиме і недиагональні, які будуть розраховуватися за допомогою перетворення Фур'є (11) та матимуть зв'язок з динамічними матрицями протокристалу, визначеними у різних точках ЗБ.

$$D_N^{sp}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} D_1^{q_1}(\mathbf{k}) & D_1^{q_2}(\mathbf{k}) & D_1^{q_3}(\mathbf{k}) & D_1^{q_4}(\mathbf{k}) \\ D_2^{q_1}(\mathbf{k}) & D_2^{q_2}(\mathbf{k}) & D_2^{q_3}(\mathbf{k}) & D_2^{q_4}(\mathbf{k}) \\ D_3^{q_1}(\mathbf{k}) & D_3^{q_2}(\mathbf{k}) & D_3^{q_3}(\mathbf{k}) & D_3^{q_4}(\mathbf{k}) \\ D_4^{q_1}(\mathbf{k}) & D_4^{q_2}(\mathbf{k}) & D_4^{q_3}(\mathbf{k}) & D_4^{q_4}(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \quad (14)$$

де блоки $D_i^{q_j}(\mathbf{k})$ утворені перетворенням Фур'є, вказаним вище чином, з елементів силових околів атомів примітивної комірки у точках \mathbf{q}_i ($i=1,2,3,4$) ЗБ відповідно.

Слід відмітити, що матриця $D_E^{sp}(\mathbf{k})$ є граничним випадком матриці $D_N^{sp}(\mathbf{k})$ при наближенні a_{12} до a_{23} та a_{11} до a_{22} .

$$D_E^{sp}(\mathbf{k}) = \lim_{\substack{a_{12} \rightarrow a_{23} \\ a_{11} \rightarrow a_{22}}} D_N^{sp}(\mathbf{k}) \quad (15)$$

Тобто, при $a_{12}=a_{23}$ та $a_{11}=a_{22}$ зникає модуляція силових постійних. Три з чотирьох розв'язків (13) будуть завжди рівні нулеві (Зануляються елементи недиагональних блоків $D_N^{sp}(\mathbf{k})$).

Отже, врахування модуляції силових постійних довершує надпросторовий підхід, щодо динаміки ґратки складних кристалів з еквідистантним розташуванням атомів. Встановлення внутрішніх зв'язків в структурі динамічної матриці складного кристалу розширює можливості дослідження динамічних властивостей кристалічних ґраток, пояснює генезис розщеплення енергетичних станів фононів обумовлених симетрією простих структур. Очевидні спрощення розрахунків фононів для кристалів з великою кількістю атомів в примітивній комірці також оправдовують застосування надпросторового підходу.

1. Е.П. Булеца, О.Ф. Іваняс, І.І. Небола. Вісник Ужгородського Університету, Серія Фізика №5, с.216, (1999)
2. И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, В.А. Копчик, ФТТ, т.29, №11, 3223. (1987).
3. И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, В.Я. Киндраг, ФТТ, 35, 1852. (1993).
4. E.P. Buletsa, I.I. Nebola, O.F. Ivanjas, Bulgarian Physic Journal, (2000).
5. J.L. Warren, Rev. Modern Phys., 40, 38, (1968).
6. De Wolff P.M., Janssen T., Janner A. Acta Cryst., A37, 625 (1981).

NOEQUIDISTANT APPROACH IN LATTICE DYNAMICS OF STRUCTURES AuCu₃ TYPE

I.I. Nebola, E.P. Buletsa, V.J. Kindrat, O.F. Ivanyas

Uzhgorod National University, 88000 Uzhgorod, Voloshin str. 54, Ukraine

It has been investigated the structure of dynamics matrixes for crystals AuCu₃ type using the superspace symmetry approach. The degeneracy multiplicity of phonon frequencies in some points in the edge of BZ, appearing thanks to too high symmetry force field is the shortcoming of the equidistant approach [1]. Present studies, therefore, in a direction of generalizing for the case of noequidistant force field is carried out. The phonon branches of AuCu₃ model crystal calculated in two approaches are compared.