

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

УДК 538.945

ГУСЄВ Олександр Анатолійович

ДИНАМІКА ГРАТ КОВАЛЕНТНИХ КРИСТАЛІВ

01.04.02 — «Теоретична фізика»

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ДОНЕЦЬК — 1993

НБ 27.997

Робота виконана в Донецькому фізико-технічному інституті
АН України

Науковий керівник: член-кор. АН України, доктор фізико-математичних наук, професор Толпиго К. Б.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук
Троїцька Є. П.

кандидат фізико-математичних наук
Катальніков В. В.

Провідна організація: Інститут напівпровідників АН України

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00815509 (S)

Захист відбудеться " " _____ 1993 року о 15 год на
засіданні спеціалізованої ради в Донецькому державному
університеті (вул. Університетська, 24, ДонДУ, головний корпус)

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Донецького
державного університету.

Автореферат розповсюджено " " _____ 1993 року

Вчений секретар
спеціалізованої ради
кандидат фізико-математичних наук

А 2 5 -

Зюбанов О.Є.

НБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Для розуміння та кількісного опису можливих властивостей твердих тіл та відбуваючихся в них процесів (енергія зв'язку, поведінка теплоємності, теплове розширення і плавлення, теплопровідність, поширення звуку, електропровідність та надпровідність, взаємодія з різного роду випромінюваннями) абсолютно необхідним є використання уявлень про коливання ґрат. До розглянутого типу кристалів відносяться широко застосовувані в сучасній електроніці напівпровідники, властивості яких во мноному залежать від процесів дефектоутворення та утворення комплексів власних дефектів з домішками. У всякому випадку при поясненні механізму цих процесів необхідно старанне обґрунтування адіабатичного потенціалу, побудова теорії поляризації, вивчення процесів взаємодії квазічастинок з коливаннями ґрат. Тому подальший розвиток динамічної теорії кристалічних ґрат уявляється однією з найважливіших задач теорії твердого тіла. З цією обставиною зв'язано існування великої кількості методів і моделей динаміки ґрат, починаючи з найпростішого наближення "точкових" іонів Борна - фон Кармана і оболонкових моделей до сучасних неемпіричних розрахунків. Застосовувані для мікроскопічних розрахунків фононних частот підходи: наближення "замороженого" фонона або "прямий" метод і наближення відгуку густини ("діелектричне" наближення) зв'язані з складнішими чисельними розрахунками, неспроможними без притягнення самих сучасних обчислювальних засобів, вимагаючи при цьому значних витрат машинного часу, що робить ці підходи малопридатними для конкретних застосувань, тобто для задач, в яких необхідно враховувати вплив фононної підсистеми. З цією обставиною зв'язана, як і раніше, велика привабливість для дослідників феноменологічних моделей. На жаль, наявність деякої довільності у визначенні параметрів феноменологічних моделей в значній мірі обмежує розуміння їх фізичного смислу. В динаміці ґрат неметалевих кристалів існує ще один неемпіричний підхід, оснований на виділенні тих чи інших структурних елементів (іонів, атомів). Такий метод з однієї сторони математично строгий, а з другої сторони має позитивні якості феноменологічних моделей -

наочність і відносна простота здобуття власних частот та векторів коливань, внаслідок параметризації динамічної матриці. Найбільш природним є такий опис ковалентних кристалів, коли як структурний елемент виступає валентний зв'язок, а явний вид його хвильової функції виявляється неістотним для побудови теорії. В рамках такого підходу, (квазімолекулярна модель) з єдиного погляду вивчалися різноманітні фізичні якості ковалентних кристалів: основний стан і розподіл електронної густини, діркові та електронні зони, збуджені стани типу екситонів Френкеля, що дозволяють пояснити особливості в спектрах власного поглинання. Все це робить актуальним розгляд в рамках такого підходу й динаміки ґрат цих кристалів.

Є Мета дисертації полягає в побудові динаміки ґрат гомеополарних кристалів, що мають структуру алмаза в рамках квазімолекулярної моделі.

Основні результати, які подаються до захисту:

1. Адиабатичний потенціал валентних кристалів побудован на основі наближеної електронної хвильової функції, зображаємої як антисиметризований добуток геміналей. Одержані рівняння коливань.
2. Варіаційна теорія збурень для валентних зв'язків в кристалах. На цій підставі виконані неемпіричні розрахунки ефектів поляризації, обчислені поляризованості σ -зв'язків та інші параметри, що обумовлюють їх взаємодію в кристалі. Тим самим, в рамках квазімолекулярної моделі побудована теорія поляризації ковалентних кристалів.
3. Класифікація дипольних збуджень валентних зв'язків по незводимим зображенням просторової групи кристала типу алмазу.
4. Метод і результати розв'язку зворотної спектроскопічної задачі.
5. Результати дослідження особливостей спектру власних частот та векторів коливань алмазу.

Вищеназвані результати одержано вперше, що й визначає наукову новизну роботи.

Наукова та практична значимість.

На основі методу геміналей побудован адиабатичний потенціал кристалів с решіткою типу алмазу, проаналізована симетрія міжструктурних взаємодій та одержані рівняння коливань.

Сформульована варіаційна теорія збурень для валентних зв'язків в кристалі і на її основі в дипольному наближенні одержана поправка до стану геміналі, що дозволило побудувати теорію поляризації розглянутих кристалів в рамках квазімолекулярної моделі. Ці результати дуже важливі при розгляданні властивостей численних точкових дефектів і можуть бути використані при побудові зонної теорії в рамках методу геміналей. Тут може бути корисною і подана в роботі класифікація дипольних збуджень валентних зв'язків по незведимим зображенням просторової групи кристала. Результати, одержані в роботі, можуть легко бути узагальнені на випадок кристалів, що мають структуру сфалериту.

Апробація роботи

Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на 2-й Всесоюзній школі і 15 семінарі "Моделювання на ЕОМ дефектів в кристалах" (Кривий Ріг, 1982), на III Республіканському семінарі "Енергетична структура кристалів с різним типом хімічного зв'язку" (Донецьк, 1984), на 23 семінарі "Моделювання на ЕОМ структурночутливих властивостей кристалічних матеріалів" (Одеса, 1986), на XIII Всесоюзній нараді по теорії напівпровідників (Єреван, 1987), на XIV Всесоюзній нараді по теорії напівпровідників (Донецьк, 1989) та на XV Міжнародній нараді по теорії напівпровідників (Львів, 1992).

Структура та обсяг дисертації

Дисертація складається з Вступу, чотирьох Глав, Висновків та Заключення, двох Додатків, списку літератури з 190 назв та містить 17 рисунків та 9 Таблиць. Повний обсяг роботи 140 сторінок друкованого тексту.

ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі та короткому огляді ґрунтується вибір теми, її актуальність, наукове та практичне значення, розглядається зміст дисертації по главах, сформульовані основні результати, що подаються до захисту.

ГЛАВА 1. МОДЕЛІ ДИНАМІКИ ГРАТ ГОМЕОПОЛЯРНИХ КРИСТАЛІВ.

В цій главі дається огляд основних методів та моделей, що застосовуються в динаміці ґрат валентних кристалів. Велику

кількість робіт, присвячених вивченню дисперсії фононів, можна умовно розбити на дві великі групи. До першої - відносяться, так звані, феноменологічні моделі, в яких динамічна матриця не виводиться з яких-небудь мікроскопічних співвідношень, а будується на основі простих модельних уявлень. При цьому кристал зображається як набір структурних елементів, зв'язаних друг з другом пружними силами. Особлива увага тут приділяється явному виду короткодійчого потенціалу. Для врахування же далекодійчого характеру сил застосовуються уявлення про кістяки та оболонки або заряди на зв'язках. Невідомі силові сталі в таких підходах виявляються підгоночними параметрами й знаходяться шляхом порівняння результатів теорії з експериментально вимірюваними частотами фононів.

До другої групи - належать роботи, в яких властивості динаміки ґрат одержують, походячи з "перших" принципів. Серед них виділяються три підходи: "діелектричне" наближення або метод відгуку густини, "прямий" метод або метод "замороженого" фонона й квантовомеханічний підхід, заснований на виділенні структурних елементів кристала. В главі дається порівняльна характеристика цих підходів, обговорюються їх позитивні якості та дефекти, наводиться критичний аналіз застосованих наближень, а також труднощі, що з'являються при їх конкретній реалізації.

В методі відгуку густини динаміческая матриця виражається через обернену матрицю діелектричної проникності і задача, таким чином, зводиться до обчислення діелектричної матриці, що уявляє собою досить складну задачу, оскільки вимагає полного зонного розрахунку в кожній точці \mathbf{k} зони Бріллюена (ЗБ), й наступного її обернення. Найважливішим моментом для цього підходу є виконання, так званого, акустичного правила сум, що зв'язує компоненти псевдопотенціалу з недиагональними елементами оберненої діелектричної матриці, яке пред'являє суворі вимоги до самоузгодженості усіх етапів розрахунку. Таким чином, задача стає надто складною, що вимагає великих обчислювальних затрат. Хоча безумовна позитивна якість діелектричного підходу, незважаючи на його обмеженість гармонічним наближенням, є його універсальність, тобто застосовність до речовин з різним типом хімічного зв'язку.

В методі "замороженого" фонона властивості динаміки ґрат одержуються з загальної енергії основного стану кристала як функції атомних координат. Цей підхід може бути реалізований, наприклад, в рамках теорії псевдопотенціалу й формалізму функціонала локальної густини. Фактично, цей метод дозволяє обчислювати частоти фононів тільки для високосиметричних точок ЗБ й лише спеціальні припущення про область дії сил дозволяють використовувати його для обчислення міжплощинних силових сталих й тим самим обчислювати дисперсію фононів в симетричних напрямках хвильового вектору.

Універсальність методу "замороженого фонона" дозволяє застосовувати його для вивчення коливань кристалів з різним типом хімічного зв'язку, крім того, на відміну від діелектричного підходу, він не обмежений тільки гармонічним наближенням, хоча обчислювальні труднощі, що виникають в ході його реалізації та практична обмеженість його лише небагатьма точками в ЗБ, роблять цей підхід фактично малопридатним для використання в конкретних застосуваннях.

В квантовомеханічному підході, заснованому на виділенні структурних елементів кристалу, адіабатичний потенціал будується на основі наближеної хвильової функції електронів, що зображується як антисиметризований добуток функцій окремих структурних елементів. При зміщенні ядер останні спотворюються й, таким чином, елементи кристалу виявляються деформованими та поляризованими. Виникають при цьому мультипольні моменти, розглядаються як додаткові динамічні змінні, а адіабатичний потенціал, таким чином, виявляється в гармонічному наближенні квадратичною функцією усіх зміщень й мультипольних моментів структурних одиниць. Параметри адіабатичного потенціалу (коефіцієнти при динамічних змінних) явно виражаються через мікроскопічні характеристики кристалу і в принципі можуть бути обчислені в рамках самої теорії. Динаміка ґрат ковалентних кристалів в рамках такого підходу, коли структурними елементами є атоми, розглядалась раніше. Головне припущення, що використовувалось при цьому було те, що атомні хвильові функції слабо перекриваються. Але саме таке припущення для ковалентних кристалів невірно. В данній роботі динаміка ґрат ковалентних кристалів, що мають структуру

алмазу вивчається на основі квазімолекулярної моделі, коли основним структурним елементом кристалу є валентний зв'язок - квазімолекула.

ГЛАВА 2. ОСНОВИ ДИНАМІКИ ГРАТ ВАЛЕНТНИХ КРИСТАЛІВ В РАМКАХ КВАЗІМОЛЕКУЛЯРНОЇ МОДЕЛІ.

Основне утвердження квазімолекулярної моделі полягає в тому, що хвильова функція валентних електронів може бути зображена як антисиметризований добуток двоелектронних функцій (геміналей), що описують валентні зв'язки між найближчими атомами двох підрешіток p і q :

$$\Psi = \tilde{A} \prod_{pq} \psi_{pq}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (1)$$

де індекс pq - нумерує валентні зв'язки.

Умовно відносячи четверті зарядів кістяків p і q до валентного зв'язку (потенціал такої нейтральної квазімолекули зменшується з відстанню як потенціал квадруполь), гамільтоніан валентних електронів зобразимо як:

$$\hat{H} = \sum_{pq} \left[\hat{h}_{pq}(1,2) + \frac{1}{2} \sum_{p'q'} \hat{h}_{pqp'q'}(1,2,3,4) \right] \quad (2)$$

де \hat{h}_{pq} - враховує одноелектронні оператори та всі взаємодії в межах зв'язку, а $\hat{h}_{pqp'q'}$ - оператор взаємодії різних квазімолекул. Вважаючи різні геміналі слабонеортогональними при усередненні гамільтоніана (2) на функціях (1), можна скористуватися розкладом Ляста⁴, а геміналі ψ_{pq} вважати задовольняючими рівнянням типу Хартрі. Оскільки при зміщенні кістяків геміналі повинні деформуватися, то будуватиметься модельний гамільтоніан, що відповідає такій ситуації, коли найближчі атоми p і q зміщенні з положення рівноваги: $\vec{p} = \vec{p}_0 + \vec{u}_p$ і $\vec{q} = \vec{q}_0 + \vec{u}_q$, а шість найближчих до них сусідів p' і q' зміщенні таким чином, що $\vec{u}_{p'} = \vec{u}_q$ і $\vec{u}_{q'} = \vec{u}_p$, тобто 6 зв'язків pq' та $p'q$ найближчих до pq залишаються недеформованими. При цьому впливом спотворення більш далеких квазімолекул будемо нехтувати і визначимо систему допо-

⁴Ляст И. С. Метод геміналей // Фізика молекул. - 1976. - т. 2, № 1. - С. 41-61.

міжних функцій ψ_{pq}^l ($l = 0, 1, 2, \dots$), що задовольняють відповідному рівнянню:

$$\left[\hat{h}_{pq} + \sum_p^3 \int \hat{h}_{pq p' q' u} |\psi_{p' q'}^0|^2 d\tau + \sum_q^3 \int \hat{h}_{pq p' q' u} |\psi_{p' q'}^0|^2 d\tau + \sum_{p' q'}^3 \int \hat{h}_{pq p' q' u} |\psi_{p' q'}^0|^2 d\tau \right] \psi_{pq}^l = K_{pq}^l \psi_{pq}^l \quad (3)$$

де подвійний штрих в сумі означає підсумування по всіх зв'язках за виключенням pq і 6 сусідніх до неї. Зобразимо деформовану геміналь як суперпозицію:

$$\psi_{pq} = C_{pq}^0 \psi_{pq}^0 + \sum_{l=1}^{\infty} C_{pq}^l \psi_{pq}^l \quad (4)$$

Застосовуючи мультипольне наближення для взаємодії далеких зв'язків і мінімізуя середній гамільтоніан по коефіцієнтах C_{pq}^l , можна виразити останні через середні мультипольні моменти валентних зв'язків:

$$\left. \begin{aligned} Q_{\alpha}^{pq} &= \int \rho_{pq}(\vec{r}) r_{\alpha} d\vec{r} = -4 \sum_l C_{pq}^l \langle \hat{P}_{\alpha}^l | \hat{P}_{pq} \rangle \\ Q_{\alpha\beta}^{pq} &= \int \rho_{pq}(\vec{r}) (3r_{\alpha} r_{\beta} - r^2 \delta_{\alpha\beta}) d\vec{r} = Q_{\alpha\beta}^{pq} - 4 \sum_l C_{pq}^l \langle \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | \hat{P}_{pq} \rangle \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Після розкладу відповідних доданків по зміщеннях ядер одержимо діабатичний потенціал в гармонічному наближенні як квадратичну функцію усіх зміщень ядер та мультипольних моментів зв'язків, а рівняння коливань при цьому будуть мати вид:

$$\left. \begin{aligned} m \ddot{u} &= \hat{A} u + \hat{B} \mathcal{P} + \hat{K} D \\ 0 &= \hat{B}^* u + \hat{C} \mathcal{P} + \hat{S} D \\ 0 &= \hat{K}^* u + \hat{S}^* \mathcal{P} + \hat{F} D \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

де $D_{\alpha\beta}^{pq} = Q_{\alpha\beta}^{pq} - Q_{\alpha\beta}^{pq}$ поляризаційна частина квадрупольного моменту.

ГЛАВА 3. ТЕОРІЯ ПОЛЯРИЗАЦІЇ ГОМЕОПОЛЯРНИХ КРИСТАЛІВ ТА ОЦІНКА ПАРАМЕТРІВ МОДЕЛІ.

В цій главі запропонована варіаційна теорія збурень для σ -зв'язків в кристалі, яка дозволяє одержати поправку I-го порядку до основного стану геміналі без детального знання спектру рівняння (3). Ця поправка зображалась як:

$$|1\rangle = (\hat{F} - \langle 0|\hat{F}|0\rangle)|0\rangle \quad (7)$$

де функція $F(\vec{r}, \vec{r}')$ знаходилася з варіаційного принципу, а саме умови мінімуму функціонала:

$$J[F] = \langle 0|\hat{K}\hat{V}-\langle 0|\hat{V}|0\rangle + (\hat{V}-\langle 0|\hat{V}|0\rangle)\hat{F} - \frac{1}{2}[\hat{F},[\hat{F},\hat{H}]]|0\rangle \quad (8)$$

значення якого в мінімумі є друга поправка до енергії. Тут \hat{H} - оператор Хартрі для геміналі, а \hat{V} - оператор збурення, який в дипольному наближенні, наприклад, має вид:

$$\hat{V} = -(\vec{r} + \vec{r}') \cdot \vec{\mathcal{E}} \quad (9)$$

де \vec{r} і \vec{r}' - координати електронів σ -зв'язу, $\vec{\mathcal{E}}$ - діюче поле, а для функцій основного стану використовувались геміналі, одержані Резником І.М.² Одержані таким чином поправки в дипольному та квадрупольному наближеннях до стану геміналі дозволяють обчислити відповідні поляризованості σ - зв'язків та інші величини, що визначають їх взаємодію в кристалі. Тим самим дана оцінка з "перших принципів" параметрів динамічних матриць в рівняннях коливань (6). При цьому одержані величини квадрупольної поляризованості дозволяють нехтувати поляризаційною частиною квадрупольного моменту зв'язку $D_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma}$ в порівнянні з $\alpha_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma}$, що значно спрощує вид рівнянь коливань.

Також розглянута задача про поляризацію кристала полем локалізованих на зв'язку "дірки" або "електрона". Транслюючи такі збудження разом з хмарою виникаючої при цьому поляризації можна побудувати в методі геміналей відповідні зони. Побудовані карти розподілу електронної густини відповідні таким збудженням.

ГЛАВА 4. ФОНОННІ СПЕКТРИ КОВАЛЕНТНИХ КРИСТАЛІВ.

В цій главі для дипольних збуджень валентних зв'язків побудовані навантажені зображення точкової групи хвильового вектору $Q_0(\vec{k})$, відповідної вимірності:

$$T_{\alpha\beta\gamma\sigma\sigma}(\vec{k}; \vec{R}) = R_{\alpha\beta\gamma} \delta_{\sigma\sigma}(\sigma', \sigma) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_\sigma - \vec{R} - \vec{r}_{\sigma'})} \quad (10)$$

² Резник І.М., Толпыго К.Б. Основное состояние электронной подсистемы кристаллов типа $A_N B_{N-N}$ в квазимолекулярной модели // ФТТ - 1978 - т. 20, № 11 - с. 3227-3236.

де $R_{\alpha\beta}$ - звичайна тривимірна матриця точкового перетворення, що не змінює (або переводить в еквівалентний) хвильовий вектор \vec{k} , а $\sigma'_0 = \sigma'_0(\sigma'; R)$ - означає той факт, що індекс зв'язку σ' переходить в σ під дією оператора просторової групи $(R|\vec{v}(R) + \vec{r}')$. З використанням стандартної проєкційної техніки будуються ортогональні перетворення, що зводять матриці рівнянь (6) до кліткового виду. Це дозволяє одержати аналітичні вирази для власних частот та векторів коливань в симетричних напрямках хвильового вектора.

Ці результати використовуються далі при уточненні значень параметрів динамічних матриць. Для цієї мети вирішується зворотна спектроскопічна задача:

$$\hat{S}_{\mu k} \cdot \vec{X} = \Omega_{\mu k} \quad (11)$$

де $\hat{S}_{\mu k}$ - деякий, загально кажучи, нелінійний оператор, що ставить в відповідність набору безрозмірних параметрів \vec{X} власні частоти коливань $\Omega_{\mu k}$, причому останні вимірюються експериментально з обумовленою точністю, тобто норма їх відхилення від деяких середніх значень Ω , задовольняє нерівності:

$$\|\Omega_{\sigma} - \Omega\|_{\Omega} < \delta \quad (12)$$

Ця задача, як і більшість зворотних задач, пов'язаних з вирішуванням узагальненого рівняння I-го роду типу (11), є некоректною. Розв'язок її слід шукати із умови мінімуму згладжуючого функціонала:

$$M^{\alpha}(\vec{X}) = \|\hat{S} \cdot \vec{X} - \Omega_{\sigma}\|_{\Omega}^2 + \alpha \|\vec{X} - \vec{X}_0\|_{\vec{X}}^2 \quad (13)$$

де величина $\alpha > 0$, називається параметром регуляризації, знаходиться із принципу узагальненої нев'язки, а саме із умови рівності нулю функціонала:

$$\rho_{\sigma}(\alpha) = \|\hat{S} \cdot \vec{X}^{\alpha} - \Omega_{\sigma}\|_{\Omega}^2 - \delta^2 - \mu_{\sigma}^2(\Omega_{\sigma}) \quad (14)$$

де

$$\mu_{\sigma}(\Omega_{\sigma}) = \inf \|\hat{S} \cdot \vec{X} - \Omega_{\sigma}\|_{\Omega} \quad (15)$$

а елемент \vec{X}^{α} - мінімізує згладжуючий функціонал (13).

Одержані так значення параметрів адіабатичного потенціалу та їх значення \vec{X}_0 , обчислені з "перших принципів" в попередній главі наведені в таблиці I. Криві фононної дисперсії для алмазу, Si, Ge та α -Sn на рисунках 1-4 відповідно. Для алмазу штриховими

лініями для порівняння показані частоти (зонів, що відповідають значенням параметрів з колонки 1 таблиці 1.

Таблиця 1. Порівняння значень параметрів динамічної матриці обчислених теоретично (1) і одержаних в результаті вирішення зворотної спектроскопічної задачі (2)

Кристал	C		Si		Ge		α -Sn	
	1	2	1	2 ³	1	2	1	2
G	14.05	14.28	17.94	17.97	18.02	18.07	19.25	19.30
H	2.414	2.387	1.973	1.992	1.814	1.931	1.879	2.193
F	1.849	1.538	1.344	1.302	1.415	1.348	1.550	1.164
K	-1.111	-0.9533	-0.8999	-0.8612	-0.9596	-0.9222	-1.030	-0.8143
J	.9916	.9147	1.009	1.015	1.069	1.081	1.053	1.183
Z	-.6395	-.6044	-.6304	-.6297	-.6275	-.6338	-.6244	-.6729
L	.1658	.1287	.1600	.1654	.1600	.1474	.1613	.1194
V_1	-1.049	-1.030	-1.307	-1.158	-1.448	-1.081	-1.356	-1.136
V_2	1.255	1.986	2.232	2.154	2.615	2.136	3.363	1.860
V_3	-2.011	-2.497	-2.297	-2.390	-2.190	-2.220	-1.653	-2.498
V_4	.2457	-.3260	1.046	.1275	.8814	.1917	1.339	.4229
V_5	1.091	1.624	1.145	1.331	1.092	1.588	1.077	1.345
$1/A_1$	11.47	11.64	9.601	9.584	9.473	9.475	8.926	8.833
$1/A_2$	2.072	1.550	2.140	1.774	2.230	1.782	2.185	1.667
C_1	-1.707	-1.992	-1.731	-1.946	-1.718	-1.940	-1.738	-1.913
C_2	-1.317	-1.310	-1.112	-.7443	-1.069	-.6665	-1.027	-.8810
C_3	1.691	1.288	1.712	1.190	1.714	1.099	1.698	1.114
C_4	-1.935	-1.946	-1.145	-.9574	-.9348	-.7507	-.8014	-.9527

Було проведено дослідження дисперсії власних векторів коливань, яке показало, що існує добра згода результатів, одержаних в рамках запропонованого підходу та експерименту³ по дисперсії різниці фаз коливань атомів двох підрешіток для

³ Strauch D., Mayer A. P., Dorner B. Phonon eigenvectors in Si determined by inelastic neutron scattering // Z. Phys. B. - 1990. - v. 76, № 3. - P. 405-410.

поздовжніх фононів в кремнії (рис.5) Дослідження дисперсії власних векторів дозволило вперше виявити ряд раніше не відзначаючихся особливостей фононного спектру алмаза (рис. 6, 7).

В заключному розділі проведено дослідження властивостей довгохвильових коливань. Обчисленні значення пружних сталей (в одиницях 10^{12} дін/см²), параметра внутрішніх деформацій та показника заломлення, наведені в таблиці 2, також добре згоджуються з експериментом.

Таблиця 2. Порівняння теоретичних (1) та експериментальних (2) значень характеристик довгохвильових коливань ковалентних кристалів.

Кристал	C ₁₁		C ₁₂		C ₄₄		ζ		n ²	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
C	10.52	10.76	1.293	1.250	5.649	5.758	1.06	1.08	5.88	5.85
Si	1.650	1.657	0.648	0.639	0.767	0.796	0.52	0.54	12.0	12.0
Ge	1.319	1.315	0.495	0.495	0.677	0.684	0.54	0.54	16.0	16.0
α-Sn	0.716	0.690	0.321	0.293	0.332	0.362	0.63	0.67	24.0	24.0

У кінці дисертації подано основні результати роботи, сформульовані у наступних висновках:

1. На відміну від феноменологічних моделей та інших неемпіричних підходів, квантовомеханічний підхід, заснований на виділенні тих чи інших структурних елементів уявляється найбільш прийнятним для конкретних застосувань в задачах, враховуючих вплив фононої підсистеми, оскільки з одного боку він математично сувор, а з другого, призводить до параметризації динамічної матриці, дозволяє досить легко одержувати власні частоти та вектори коливань.

2. Оскільки властивості валентних зв'язків практично не залежать від оточення, то найбільш адекватним для ковалентних кристалів виявляється такий опис, коли як основні структурні елементи виступають не окремі атоми, а валентні σ-зв'язки, котрі описуються двоелектронними хвильовими функціями - геміналами. Тоді, зображуючи хвильову функцію усіх електронів як антисиметризований добуток геміналей, можна в гармонічному наближенні

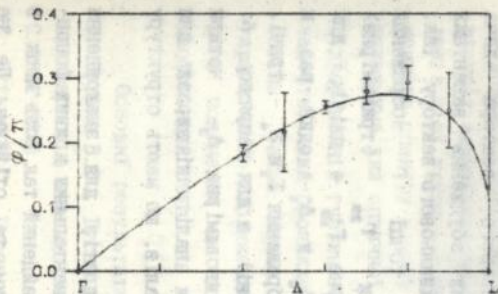


Рис. 5 Дисперсія різниці фаз коливань атомів двох підгруп для поздовжніх фононів в Si.

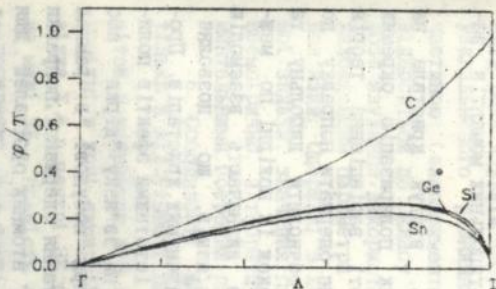


Рис. 6 Дисперсія $\varphi(\vec{k})$ для 4-х валентних кристалів.

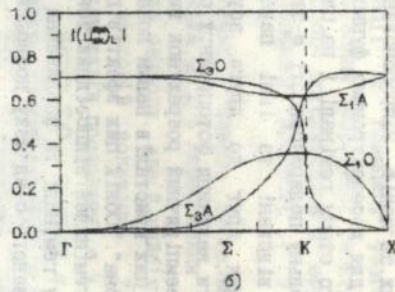
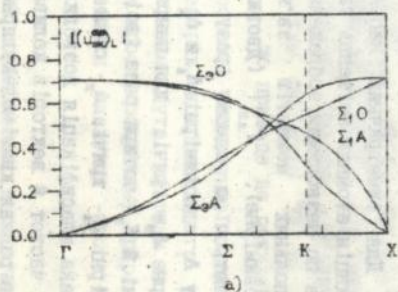


Рис. 7 Поздовжня складова власних векторів коливань Σ_3 та Σ_1 для Ge а) і алмазу б).

побудувати адиабатичний потенціал цих кристалів, як квадратичну функцію зміщення усіх ядер і середніх мультипольних моментів валентних зв'язків.

3. Відповідно до зроблених наближень, відгук кристала на зовнішнє збудження належить розглядати, як поляризацію окремих валентних зв'язків. Запропонована в роботі варіаційна теорія збурень для двоелектронних функцій дозволяє одержати поправку до основного стану геміналі і на цій основі обчислити дипольну та квадрупольну поляризованості σ -зв'язку, а також їх похідні по між-атомній відстані та інші параметри, що визначають взаємодію найближчих друг до друга збуджених зв'язків, що дозволяє оцінювати величини фотопружних сталих ковалентних кристалів. Проведен неемпіричний розрахунок виявившихся істотними ефектів поляризації цих кристалів полем локалізованих на зв'язку "дірки" або "електрона". Облік цих ефектів потрібен при побудові в рамках методу геміналей відповідних зон. Використання одержаної поправки до стану геміналі та наближення "жорстких" атомних орбіталей для деформованого σ -зв'язку дозволяють оцінити параметри динамічної матриці.

4. Для симетричних напрямків хвильового вектора дана класифікація атомних зміщень та дипольних збуджень валентних зв'язків по незводимим зображенням групи хвильового вектору. Так, для дипольних моментів зв'язків в точці Γ зображення Γ_2' (одновимірне), Γ_{12} (двовимірне) і Γ_{25} (тривимірне) зустрічаються по одному разу, а векторне Γ_{15} - двічі; для напрямку Δ : одновимірні Δ_1 і Δ_2' - двічі, Δ_2 і Δ_1' - один раз і двовимірне Δ_3 - тричі; для напрямку Σ : зображення Σ_1 і Σ_4 - тричі, Σ_2 - двічі, й Σ_3 - чотири рази (всі одновимірні); а для напрямку L : одновимірні L_1 - тричі, L_2 - один раз, а двовимірне L_3 - чотири рази. Така класифікація дозволила одержати аналітичні вирази для власних частот й векторів коливань кристалів, що мають структуру алмазу в рамках квазімолекулярної моделі.

5. Використання методу найменших квадратів для знаходження невідомих параметрів при підгонці експериментальних кривих фононної дисперсії не є коректною процедурою. Знайдений так розв'язок в загальному випадку не може вважатися єдиним та стійким. Це не дозволяє приписувати одержаним параметрам який-небудь фізичний

смысл. Для уточнения значений параметров динамической матрицы след решать обратную спектроскопическую задачу, яка має вигляд узагальненого рівняння I-го роду з неточно заданою правою частиною (експериментальні значення частот). Така задача відноситься до класу некоректних математичних задач. Для її розв'язування використовувався регуляризувальний алгоритм Тихонова з знаходженням параметра регуляризації по принципу узагальненої нев'язки. Одержані в ході розв'язування зворотної спектроскопичної задачі, значення параметрів добре погоджуються з обчисленими неемпірично, а теоретичні криві фононної дисперсії - з експериментальними (середня похибка -4%).

6. Особливості фононного спектру алмазу проявляються не тільки в відсутності плато на кривій $\Omega_{\Delta_2 O}$ і пересічення оптичних віток в напрямках Δ і Λ хвильового вектору, але й найбільш ядро помітні в ході дисперсії власних векторів коливань. Так, якщо вітка $\Sigma_1 A$ в центрі ЗБ для інших кристалів поздовжня, а в точці χ на межі ЗБ - повністю поперечна, і вітка $\Sigma_1 O$ - навпаки в точці Γ - поперечна, а в точці χ - поздовжня, то для алмазу і в центрі Γ на межі зони $\Sigma_1 A$ - поздовжня, а $\Sigma_1 O$ - поперечна. Далі, для поздовжніх (поперечних) коливань на межі ЗБ в точці L атоми обох підгруп алмазу коливаються у протифазі (у фазі), а у інших кристалів цієї групи - у фазі (у протифазі). Ще одна особливість фононного спектру алмазу зв'язана з тим, що центр ЗБ не є точка максимуму для оптичної вітки $\Omega_{\Delta_2 O}$, що приведе до появи піку в двофононній густині станів в області подвоєної рамановської частоти, який проявляється в спектрах комбінаційного розсіяння світла. Таким чином, цей пік може бути одержан в рамках гармонічного наближення - він має просту обертонову природу, і для його пояснення не потрібно вводити уявлення про зв'язаний двофононний стан.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Бутько В.Г., Гусев А.А. Основы динамики решетки валентных кристаллов в квазимолекулярной модели // ФТТ. - 1982. - т. 24. № 8. С. 2242-2248.
2. Бутько В.Г., Гусев А.А. Динамика решетки гомеополярных кри-

галлов с учетом квадрупольной деформации связей. - 1982. - 17с. - Деп. ВИНТИ 15.02.82, №1125-82.

3. Бутько В.Г., Гусев А.А. Динамика решетки валентных кристаллов и ее применение к расчетам локальных состояний // Моделирование на ЭВМ радиационных дефектов в кристаллах. - Л.: ФТИ АН СССР, 1983. - С. 59.

4. Бутько В.Г., Гусев А.А. Безынерционная поляризация гомеоплярного кристалла различными типами локализованных состояний. - Донецк, 1988. - 36с. - (Препринт / АН УССР, ДонФТИ, № 13(149)).

5. Гусев А.А. Поляризуемости валентных связей в кристаллах со структурой алмаза // ФТП. - 1987. - т. 21, № 7. - С. 1332-1334.

6. Бутько В.Г., Гусев А.А. Возбужденные состояния в алмазоподобных полупроводниках с учетом поляризации окружения // Моделирование на ЭВМ структурночувствительных свойств кристаллических материалов. - Л.: ФТИ АН СССР, 1986. - С. 141-142.

7. Гусев А.А., Румянцев В.В. Динамическая поляризуемость кристаллов со структурой алмаза // 1987. - 13с. - Деп. ВИНТИ 25.02.87, №1371-В87.

8. Бутько В.Г., Гусев А.А. Неэмпирический расчет поляризации валентного полупроводника локализованным электронным возбуждением // Тринадцатое Всесоюзное совещание по теории полупроводников. - Ереван: ЕГУ, 1987. - С. 66.

9. Бутько В.Г., Гусев А.А. Безынерционная поляризация валентного полупроводника локализованным электронным возбуждением // ФТП. - 1988. - т. 22, № 6. - С. 1139-1142.

10. Бутько В.Г., Гусев А.А. Эффекты поляризации валентного полупроводника в квазимолекулярной модели // Четырнадцатое Всесоюзное совещание по теории полупроводников. - Донецк: ДонФТИ АН УССР, 1989. - С. 48.

11. Гусев А.А. Дисперсия фононов в ковалентных кристаллах. - Донецк, 1992. - 51с. - (Препринт / АН Украины, ДонФТИ, № 5).

12. Гусев А.А. Динамика решетки валентных полупроводников в рамках квазимолекулярной модели // XV Международное совещание по теории полупроводников. - Донецк: ДонФТИ АН Украины, 1992. - С. 45.

Підп. до друку 03.06.93. Формат 60×84¹/₁₆. Папір друк. № 2. Офсетний друк.
Умовн. друк. арк. 0,93. Умовн. фарб.-відб. 4,16. Облік.-внд. арк. 40 Тираж 100 прим.
Замовлення № 4-1365.

Донецький⁶ державний університет,
Донецьк, вул.Університетська, 24

ДМОПП, 340050, Донецьк, вул. Артема, 96

AB 27.997

AB 27.997