

Расчет колебательных спектров кристаллов меди с вакансией

© А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, К.Н. Корзов

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: ank@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 4 сентября 2002 г.)

Проведены расчеты локальных колебательных спектров кристаллов Cu с вакансиями на основе парного межатомного потенциала взаимодействия, полученного из теории резонансного модельного псевдопотенциала. Расчеты выполнены рекурсивным методом с учетом симметрии дефектной области. Определены частоты резонансных колебаний различных типов симметрии, связанных с вакансиями.

Актуальность изучения физико-химических и механических свойств кристаллов меди с различными дефектами кристаллической структуры определяется их широким применением во многих областях техники. В практическом отношении представляет интерес исследование явлений, связанных с колебаниями атомов вблизи дефектов. Влияние вакансии, представляющей собой наиболее простейший структурный точечный дефект, на фононную подсистему кристаллов меди рассматривалось в ряде работ [1,2]. Эти работы, а также многочисленные публикации по исследованию влияния собственных дефектов на различные свойства меди [3–7] показывают, что результаты расчетов очень чувствительны к виду потенциала межатомного взаимодействия. В связи с этим корректное описание реального межатомного взаимодействия является одним из важных моментов при моделировании процессов с участием дефектов.

В большинстве ранних работ расчеты физических характеристик кристаллов Cu основывались на предположении о парном центральном взаимодействии. При этом для описания межатомных сил использовались эмпирические парные потенциалы типа Морзе [1,3,5–7], Борна–Майера [4] и др. [2,8]. Параметры этих потенциалов подгонялись под ряд известных экспериментальных данных. Кроме перечисленных потенциалов применялись физически более обоснованные парные потенциалы, для нахождения которых использовались различные подходы теории псевдопотенциала [9–15]. Например, потенциал для кристаллов Cu, представленный в работе [12], получен из теории резонансного модельного потенциала [13]. В работах [14,15] потенциал найден из теории локального псевдопотенциала. Относительно недавно стали рассматривать модели, учитывающие различные дополнительные вклады в парный потенциал межатомного взаимодействия [16–21].

Анализ литературных данных показал, что потенциал для кристаллов Cu из работы [12] является одним из наиболее надежных парных межатомных потенциалов. Его адекватность подтверждается хорошим согласием между экспериментальными данными и результатами расчетов дисперсионных кривых [22,23], а также разных энергетических характеристик собственных точечных дефектов [12].

Расчеты фононных спектров кристаллов Cu с вакансией выполнены в работах [1,2] с использованием потенциалов межатомного взаимодействия, плохо воспроизводящих колебательный спектр Cu с идеальной структурой. Поэтому количественные данные о дефектных колебаниях, представленные в этих работах, на наш взгляд, являются некорректными.

Целью настоящей работы является моделирование атомной структуры и колебательных спектров кристаллов Cu с вакансиями в гармоническом приближении на основе парного межатомного потенциала [12] с учетом симметрии дефектной области.

Используемый при моделировании динамики решетки межатомный потенциал $\varphi(r)$ [12] является дальнедействующим осциллирующим потенциалом. Из-за дальнедействующего характера данного потенциала его применение к расчету колебательного спектра Cu с вакансией связано с существенными вычислительными трудностями. Вопрос об ограничении радиуса действия для потенциала подобного типа рассматривался в работе [14] на примере расчета энергии образования вакансии. Результаты расчетов показали, что релаксация решетки к новым равновесным положениям определяется в основном короткодействующей частью межатомного потенциала. Обрыв его после примерно шести осцилляций не приводит к заметным ошибкам. При этом достигается достаточно хорошая точность в рассчитанных значениях энергий образования точечных дефектов.

Известно, что упругие постоянные и частоты фононов определяются первой и второй производной потенциальной энергии взаимодействия атомов по расстоянию r между ними. Для межатомного потенциала $\varphi(r)$, представленного в [12], его первая и вторая производные имеют значительно большее значение для близко расположенных друг к другу атомов, чем для атомов, расстояние r между которыми превышает 5.5 \AA . На основании этого факта можно утверждать, что динамические и упругие свойства можно с некоторой погрешностью описать, если учитывать взаимодействие каждого атома с окружающими его атомами из сферы радиуса 5.5 \AA . Учет дальнедействующих фриделевских осцилляций в потенциале приводит к уменьшению погрешности при расчете упругих постоянных и частот фононов.

С целью определения оптимального радиуса действия потенциала межатомного взаимодействия $\varphi(r)$ и выяснения степени его влияния на динамические и упругие характеристики нами были проведены расчеты дисперсионных кривых $\nu(\mathbf{q})$ для трех высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна и упругих постоянных идеального кристалла Cu.

Дисперсионные кривые, полученные с использованием потенциала $\varphi(r)$, радиус действия которого равен 15.0 и 5.5 Å, подобны и удовлетворительно согласуются со значениями частот фононов, найденными из эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов [24,25]. Для обоих случаев происходит небольшое отклонение поперечной фононной ветви на границе зоны Бриллюэна вблизи точки X от экспериментальных данных.

Вычисленными нами упругие постоянные имеют следующие значения: $C_{11} = 181$, $C_{12} = 143$, $C_{44} = 99$ GPa и $C_{11} = 183$, $C_{12} = 121$, $C_{44} = 75$ GPa при значениях радиуса действия потенциала 5.5 и 15.0 Å соответственно. Наблюдается некоторое отличие в численных значениях C_{12} и C_{44} . Экспериментальные значения упругих постоянных, найденные путем измерения скоростей распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн и экстраполированные к значениям при $T = 0$ K, равны $C_{11} = 177$, $C_{12} = 125$ и $C_{44} = 81$ GPa [26,27]. Видно, что лучше согласуются с экспериментальными данными значения упругих постоянных, рассчитанных с межатомным потенциалом, обрезанным при 15.0 Å. Причем, наибольшее отклонение от экспериментального значения, равное 8%, имеет упругая постоянная C_{44} . Однако и значения упругих постоянных, полученных с использованием потенциала, радиус действия которого равен 5.5 Å, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Наибольшее отличие, равное примерно 22% от экспериментального значения, имеет упругая постоянная C_{44} .

Таким образом, учитывая представленные выше результаты и принимая во внимание значительное увеличение сложности расчетов по динамике решетки Cu с вакансией при учете действующей части потенциала межатомного взаимодействия, моделирование колебательных спектров Cu с вакансией проведено с потенциалом, радиус которого ограничен 5.5 Å.

Появление вакансии в металле приводит к изменению состояний ионной и электронной подсистем металла. Этим состояниям соответствуют новые условия равновесия, поэтому атомы вокруг вакансии смещаются к новым равновесным положениям. Искажение кристаллической решетки около вакансии в объеме вычислено нами в приближении метода статики решетки [28] путем минимизации потенциальной энергии металла с вакансией. При этом для равновесной конфигурации в приближении постоянного объема [12,14,29] была рассчитана энергия образования вакансии. Ее значение, равное 1.36 eV, неплохо согласуется со значениями, полученными в аналогичных расчетах с тем же самым потенциалом взаимодействия: 1.42 [12] и 1.45 eV [29].

Отличие в численных значениях связано с тем, что в расчетах учитывался разный радиус действия потенциала межатомного взаимодействия. Кроме того, в работах [12,29] потенциал перед обрезанием заменялся на эффективный потенциал. Заметим, что экспериментальное значение энергии образования вакансии в Cu равно 1.31 eV [12].

Наши расчеты показывают, что наибольшие по величине смещения, направленные к вакансии, имеют ближайшие к ней атомы, лежащие в направлении [110]. Следует отметить, что атомы второй и третьей координационной сферы также релаксируют к вакансии. Величины смещений равны 0.031, 0.003 и 0.016 Å для атомов первой, второй и третьей координационной сферы соответственно. Изменение равновесного положения происходит и для атомов других координационных сфер. Однако, из-за малой величины их смещений в расчетах по динамике решетки они не учитывались.

Условия колебаний атомов в области деформации решетки металла изменяются. Это приводит к тому, что могут появиться резонансные, щелевые или локальные колебания, которые в реальных физических процессах с участием фононов часто играют существенную роль. Наиболее сильно вакансия возмущает колебания атомов ближайшего окружения. Для атомов следующих координационных сфер влияние вакансии уменьшается при удалении от нее. С учетом этого проводился расчет локальных плотностей состояний фононов в области, окружающей вакансию и состоящей из первых двух координационных сфер.

Известно, что в определенном физическом процессе с участием фононов активными могут быть колебания, разрешенные правилами отбора по симметрии для этого процесса. Следовательно, для того чтобы облегчить анализ экспериментальных данных, расчеты необходимо проводить с учетом симметрии колебаний. Поэтому нами, так же как и в работе [30], вычислялись симметризованные локальные плотности состояний (СЛПС) фононов, которые характеризуют зависимость квадрата амплитуды симметризованных смещений атомов от частоты нормальных колебаний. СЛПС фононов связана с мнимой частью диагонального элемента фурье-образа одночастичной функции Грина для смещений. Диагональный элемент в свою очередь определяется динамической матрицей, построенной в прямом пространстве для определенного кластера атомов. Использование рекурсивного метода [31] позволяет преобразовать динамическую матрицу к трехдиагональному виду. При этом диагональный элемент функции Грина будет иметь вид легко вычисляемой непрерывной дроби. Более подробно алгоритм расчета приведен в [30]. Отметим, что суммирование СЛПС фононов по всевозможным типам колебаний для металла с идеальной или дефектной структурой дает соответствующую полную плотность фоннных состояний $G(\nu)$. Для выделения колебаний, связанных с вакансией, сравнивались кривые СЛПС фононов в металле с идеальной структурой и с вакансией.

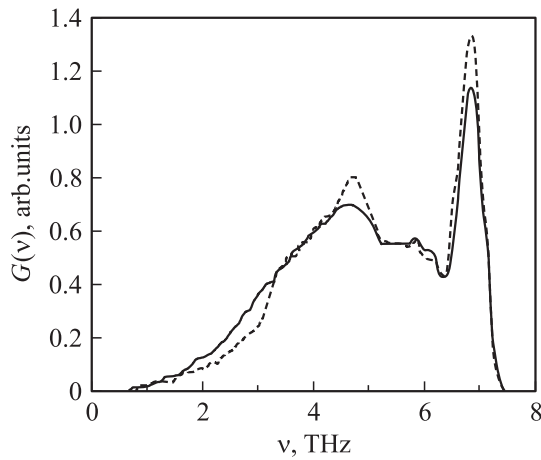


Рис. 1. Полные плотности фоновых состояний для меди с идеальной структурой (штриховая кривая) и с вакансиями (сплошная кривая), вычисленные с использованием рекурсивного метода.

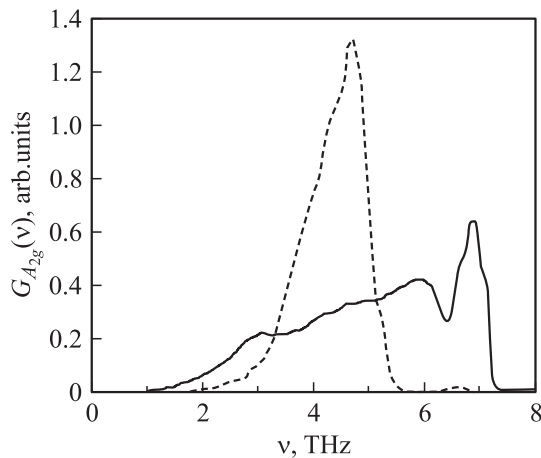


Рис. 2. Рассчитанные рекурсивным методом СЛПС фононов, спроектированные на A_{2g} -смещения атомов первой координационной сферы для меди с идеальной структурой (штриховая кривая) и меди с вакансией (сплошная кривая).

Максимумы в СЛПС фононов металла с вакансией, не совпадающие с максимумами СЛПС фононов идеального металла, определяют частоту локализованного колебания, индуцируемого вакансией.

При расчете рекурсивным методом СЛПС фононов начальными векторами были симметризованные смещения, являющиеся нормальными координатами области из двух координационных сфер около атома меди, на месте которого затем создавалась вакансия. Центр этой области занимает положение, характеризующееся точечной группой симметрии O_h . Согласно теоретико-групповому анализу колебательное представление $\Gamma(57 \times 57)$ для 19 атомов данной области разбивается на неприводимые представления точечной группы O_h следующим образом:

$$\Gamma(57 \times 57) = 2A_{1g} + A_{2g} + 3E_g + 3F_{1g} + 3F_{2g} + A_{2u} + E_u + 6F_{1u} + 3F_{2u}.$$

С использованием в качестве начального вектора базисного вектора неприводимого представления, рассчитанного стандартными методами теории групп, вычисляли для определенного типа симметрии Γ СЛПС фононов $G_{\Gamma}^0(v)$ для идеального кристалла Cu и $G_{\Gamma}(v)$ для кристалла Cu с вакансией.

Для точного вычисления плотности состояний фононов в объеме кристалла необходимо построить динамическую матрицу для кластера атомов достаточно большого размера. Наши расчеты показывают, что на сферически-симметричном кластере с размером примерно 77 \AA и содержащим около 20 000 атомов можно получить 18 пар точных рекурсивных коэффициентов, которые используются в расчетах плотности фоновых состояний. Проверкой корректности применения в расчетах рассматриваемого кластера и модели межатомного взаимодействия служит вычисленная в рамках рекурсивного метода для кристаллов Cu с идеальной структурой полная плотность фоновых состояний $G(v)$ (рис. 1). Сравнение результатов этого расчета и расчетов $G(v)$, выполненных интегрированием по зоне Бриллюэна [24,25], позволяет говорить о хорошем их согласии.

По методике, описанной выше, были рассчитаны СЛПС фононов для всех типов симметрии в кристалле Cu с вакансией. На рис. 2 в качестве примера для Cu с идеальной структурой и с вакансией представлены СЛПС фононов, спроектированные на смещения симметрии A_{2g} атомов первой координационной сферы относительно атома, на месте которого затем создавалась вакансия. Видно, что произошло перераспределение локальной плотности в низкочастотной и высокочастотной областях спектра. На частотах $\nu(A_{2g})$ со значениями 3.0, 5.9 и 6.8 THz возникли резонансные колебания. В таблице приведены рассчитанные нами значения частот, связанных с вакансией резонансных колебаний для различных типов симметрии.

Отметим, что в работе [1] также представлены данные по расчету локализованных колебаний с учетом симметрии в кристаллах Cu с вакансией, который проведен с использованием трех различных видов межатомного потенциала. Однако, полученные там количественные результаты, как уже было отмечено ранее, некорректны. И связано это с тем, что рассчитанные на основе этих потенциалов упругие постоянные и фононные спектры для кристаллов меди с идеальной структурой в отличие

Частоты (в THz) резонансных симметризованных колебаний атомов, индуцируемых вакансией в Cu

Координационная сфера	A_{1g}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u	F_{1g}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}
Первая	4.4	3.0	3.0	3.0	5.9	3.0	3.0	4.6	3.0
		5.9	4.8		6.8		4.3	6.8	
		6.8							
Вторая	6.8			5.9		5.9			4.6

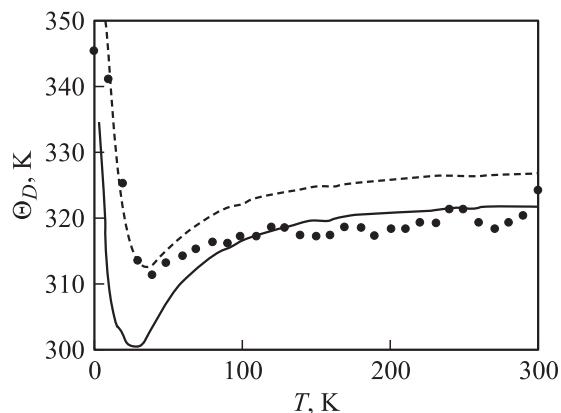


Рис. 3. Температура Дебая как функция температуры для меди с идеальной структурой (штриховая кривая) и с вакансией (сплошная кривая). Точки — экспериментальные данные для меди с идеальной структурой [32,33].

от наших расчетов существенно отличаются от экспериментальных значений.

На рис. 1 представлена полная плотность состояний фононов для Cu с вакансиями, вычисленная нами в приближении невзаимодействующих вакансий и их концентрации, равной приблизительно 2%. Из сравнения этой функции с полной плотностью состояний фононов идеального кристалла Cu, изображенной так же, видно, что при появлении вакансии происходит увеличение фоновой плотности в низкочастотной области до 3.0 THz и около 5.9 THz. Следовательно, можно ожидать, что это приведет к изменению термодинамических свойств кристаллов Cu при переходе от идеальной структуры к дефектной.

Особый интерес представляет вопрос об изменении температурной зависимости дебаевской температуры $\Theta_D(T)$ при создании вакансии. Как известно, расчет температуры Дебая $\Theta_D(T)$ подразумевает, во-первых, вычисление решеточной теплоемкости при постоянном объеме $C_V(T)$, которая, как и любая термодинамическая функция в гармоническом приближении, является аддитивной функцией собственных частот, т.е. зависит от полной плотности фононных состояний $G(\nu)$ [24], во-вторых, стандартный расчет $C_V(T)$ в дебаевском приближении [24].

На рис. 3, показана температурная зависимость дебаевской температуры $\Theta_D(T)$, которая рассчитана нами для кристаллов Cu с идеальной структурой в соответствии с подходом [24]. Здесь же для сравнения показаны ее значения, полученные из экспериментов по измерению решеточной теплоемкости $C_V(T)$ [32,33]. Отметим, что значения температуры Дебая $\Theta_D(T)$ при $T = 0$ К получены с использованием метода [34], который требует знания значений упругих постоянных. Рассчитанные нами значения $\Theta_D(T)$ почти на всем температурном интервале от 0 до 300 К лежат несколько выше экспериментальных значений. Это объясняется некоторой неточностью в вычислении функции рас-

пределения частот $G(\nu)$, обусловленной применяемыми в нашей модели приближениями.

Для кристаллов Cu с вакансиями с использованием вычисленной функции распределения частот $G(\nu)$ (рис. 1) также была определена температура Дебая $\Theta_D(T)$ (рис. 3). Во всем рассматриваемом температурном интервале рассчитанная для кристаллов Cu с вакансиями зависимость $\Theta_D(T)$ имеет меньшие значения, чем зависимость $\Theta_D(T)$, рассчитанная для кристаллов Cu с идеальной структурой. Поскольку температура Дебая $\Theta_D(T)$ отражает характер межатомных сил, полученный результат хорошо согласуется с тем фактором, что при образовании вакансии межатомное взаимодействие вблизи нее уменьшается.

Таким образом, с потенциалом межатомного взаимодействия [12] проведено изучение влияния объемной вакансии на колебательный спектр кристаллов Cu. С учетом смещения атомов около вакансии рассчитаны значения частот резонансных колебаний различной симметрии, индуцируемые вакансией в Cu. Экспериментальные данные по резонансным колебаниям, индуцируемым вакансией в Cu, нам неизвестны. Поэтому можно считать, что наши результаты имеют характер предсказания и могут быть положены в основу экспериментальной проверки воздействия вакансии на колебательный спектр Cu. Кроме того, были выполнены расчеты температурной зависимости температуры Дебая $\Theta_D(T)$ для кристаллов Cu без вакансий и при их наличии. Полученные данные могут быть использованы для интерпретации физических процессов, обусловленных присутствием в кристаллах Cu вакансий.

Список литературы

- [1] P.L. Land, B. Goodman. J. Phys. Chem. Solid. **28**, 2, 113 (1967).
- [2] R. Yamamoto, K. Haga, M. Doyama. J. Phys. Soc. Japan. **48**, 1, 341 (1980).
- [3] L.A. Girifalco, V.G. Weizer. J. Phys. Chem. Solid. **12**, 3/4, 260 (1960).
- [4] R.A. Jonson. Phys. Chem. Solid. **26**, 1, 75 (1965).
- [5] R.M.J. Cotterill, M. Doyama. Phys. Rev. **145**, 2, 465 (1966).
- [6] A. Sholz, C. Lehmann. Phys. Rev. B **6**, 3, 813 (1972).
- [7] H.R. Schober. J. Phys. **F7**, 7, 1127 (1977).
- [8] D.M. Esterling, A. Swaroop. Phys. Stat. Sol. (b) **96**, 1, 401 (1979).
- [9] J.A. Moriarty. Phys. Rev. B **6**, 4, 1239 (1972).
- [10] A.O.E. Animalu. Phys. Rev. B **8**, 8, 3542 (1973).
- [11] A.O.E. Animalu. Phys. Rev. B **8**, 8, 3555 (1973).
- [12] N.Q. Lam, L. Dagens, N.V. Doan. J. Phys. **F13**, 12, 2503 (1983).
- [13] L. Dagens. J. Phys. **F7**, 7, 1167 (1977).
- [14] В.Г. Вакс, В.Г. Капинос, Ю.Н. Осепкий, Г.Д. Самолук, А.В. Трефилов. ФТТ **31**, 3, 139 (1989).
- [15] V.N. Antonov, V.Yu. Milman, V.V. Nemoshkalenko, A.V. Zhalko-Titarenko. Z. Phys. **B79**, 2, 223 (1990).
- [16] M.I. Baskes, C.F. Melius. Phys. Rev. B **20**, 8, 3197 (1979).
- [17] K. Maeda, V. Vittek, A.P. Sutton. Acta. Met. **30**, 11, 2001 (1982).

- [18] R.H. Rautioaho. *Phys. Stat. Sol. (b)* **115**, 1, 95 (1983).
- [19] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw. *Phys. Rev. B* **33**, 12, 7983 (1986).
- [20] S. Erkoç. *Phys. Stat. Sol. (b)* **171**, 2, 317 (1992).
- [21] Jian-Yun Fang, R.L. Johnston, J.N. Murrell. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 11, 1659 (1993).
- [22] J.C. Upadhyaya, L. Dagens. *J. Phys.* **F8**, 2, L21 (1978).
- [23] J.C. Upadhyaya, L. Dagens. *J. Phys.* **F9**, 11, 2177 (1979).
- [24] E.C. Svensson, B.N. Brockhouse, J.M. Rowe. *Phys. Rev.* **155**, 3, 619 (1967).
- [25] R.M. Nicklow, G. Gilat, H.G. Smith, L.J. Raubenheimer, M.K. Wilkinson. *Phys. Rev.* **164**, 3, 922 (1967).
- [26] W.C. Overton, jr., J. Gaffney. *Phys. Rev.* **98**, 4, 969 (1955).
- [27] А.Г. Денисов, И.И. Новиков, В.Б. Проскурин. *ФММ* **39**, 2, 375 (1975).
- [28] D.D. Richardson. *Comp. Phys. Commun.* **28**, 1, 75 (1982).
- [29] В.Г. Капинос, Ю.Н. Осецкий, П.А. Платонов. *ФТТ* **28**, 12, 3603 (1986).
- [30] В.Г. Мазуренко, А.Н. Кислов. *ФТТ* **34**, 11, 3403 (1992).
- [31] R. Haydock, V. Heine, M.J. Kelly. *J. Phys.* **C5**, 20, 2845 (1972).
- [32] D.L. Martin. *Can. J. Phys.* **38**, 1/3, 17 (1960).
- [33] G. Ahlers. *J. Chem. Phys.* **41**, 1, 86 (1964).
- [34] Jules de Launay. *J. Chem. Phys.* **30**, 1, 91 (1959).