

ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ВТОРОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ НА ФОНОННУЮ ДИСПЕРСИЮ АЛМАЗА

В рамках феноменологической модели двухчастичного взаимодействия рассмотрено влияние на дисперсию фононов энергии взаимодействия атомов из второй координационной сферы. Данный подход позволяет варьировать рост частоты фонона относительно оптического фонона в центре зоны Бриллюэна. Обсуждаются эффекты вклада в спектры комбинационного рассеяния света от продольных оптических фононов с частотами большими, чем их частота в центре зоны Бриллюэна. Получен в явном виде вклад в частоту взаимодействия атомов из второй координационной сферы для некоторых фононов. Полученные формулы будут полезны для расчета спектров комбинационного рассеяния света на оптических фононах, локализованных в нанокристаллах алмаза.

Ключевые слова: фонон, алмаз, нанокристалл, модель Китинга.

Введение. Практический интерес в использовании полупроводниковых нанокристаллов вызывает их свойство проявлять квантоворазмерные эффекты, вплоть до комнатной температуры [1]. Нанокристаллы являются квантовыми точками, так как локализация электронных волновых функций в нанокристаллах приводит к дискретным электронным спектрам [2]. Динамика решетки нанокристаллов принципиально отличается от динамики объемного материала и зависит от их состава, формы, размера, механических напряжений. В нанокристаллах происходит сдвиг пика комбинационного рассеяния света (КРС) и его уширение частоты вследствие увеличения неопределенности по импульсу [3]. Предложенная модель продолжает совершенствоваться в настоящее время [4, 5].

Нанокристаллы алмаза вызывают интерес из-за использования нанопорошков ультрадисперсных алмазов. Вследствие достижений технологии роста, плёнки нанокристаллических алмазов находят всё более широкое применение, особенно в качестве прозрачных электродов [6]. В легированных нанокристаллах алмаза в спектрах КРС наблюдается эффект локализации фононов [7]. Поэтому для определения размеров нанокристаллов из анализа кривых КРС критически важна точность модели локализации фононов. Одной из главных задач для решения этого вопроса является учёт дисперсии оптических фононов, особенно эффект увеличения энергии продольных оптических фононов вдоль направления (001) с увеличением длины волнового вектора [8] на кривые КРС нанокристаллов алмаза. Настоящая работа посвящена исследованию данных вопросов.

Расчеты. Выбор модели и аппроксимация дисперсии фононов в алмазе. Расчёт дисперсии фононов в алмазе проводился на основе хорошо апробированной модели Китинга [9]. При учете взаимодействия только ближайших соседей в модели используется два подгоночных параметра k_i

и k_ϕ . Для кристаллической решетки типа алмаз упругая энергия равна:

$$E = \frac{3}{16} \sum_i \sum_j \frac{k_j}{a^2} \left((\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 - \frac{3a^2}{16} \right)^2 + \frac{3}{8} \sum_i \sum_{k,j>k} \frac{k_\phi}{a^2} \left((\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_k) + \frac{a^2}{16} \right)^2, \quad (1)$$

где a — постоянная решётки, r_i — координаты атомов первой координационной сферы.

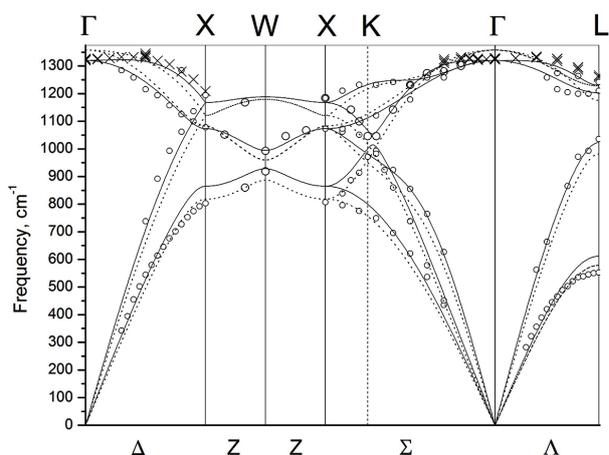


Рис. 1. Экспериментальные дисперсии фононов, полученные из неупругого рассеяния медленных нейтронов: вдоль направлений Δ и Z [11], вдоль направлений Σ и Λ [12] показаны кружками. Экспериментальные дисперсии фононов, полученные из неупругого рассеяния рентгеновских фотонов [14] показаны крестиками. Рассчитанные дисперсии фононов показаны: сплошная линия — модель Китинга с учетом второй координационной сферы; точечная линия — модель Китинга с учетом только ближайших соседей

Параметры модели были найдены путем аппроксимации расчетной дисперсии к экспериментальным данным: неупругого рассеяния медленных нейтронов [10–13] и неупругого рассеяния рентгеновских фотонов [8].

Результаты и обсуждение. На рис. 1 показаны рассчитанная дисперсия фононов и экспериментальные данные для алмаза вдоль высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна. Сплошная линия на рис. 1 — это дисперсия фононов, рассчитанная с использованием модели Китинга с учетом взаимодействия с атомами из второй координационной сферы. В такой модели используется три подгоночных параметра. Параметр жёсткости для трехчастичного потенциала Китинга [9], параметр жёсткости продольной связи с ближайшими соседями и параметр жёсткости для продольной связи с атомами из второй координационной сферы. Параметры модели были найдены методом наименьших квадратов, аппроксимацией рассчитанной дисперсии в высокосимметричных направлениях к экспериментальным данным рассеяния медленных нейтронов [10, 11].

Точечной линией показаны результаты расчетов дисперсии в модели Китинга с учётом взаимодействия только с атомами из первой координационной сферы. Как видно из рис. 1, максимальная частота дисперсии находится в точке Г для длинноволновых оптических фононов. Однако из экспериментальных данных следует, что максимальная частота дисперсии в алмазе соответствует продольному оптическому фонону с волновым вектором, значительно удаленным от центра зоны Бриллюэна вдоль направления (001) — Δ. Предположение, что с увеличением длины волнового вектора частота LO фононов в алмазе увеличивается, было сделано около сорока лет назад, так как частота двухфононного пика в алмазе больше удвоенной частоты длинноволнового оптического фонона. Экспериментальные данные неупругого рассеяния медленных нейтронов [13] и КРС с использованием рентгеновского излучения [8] это предположение подтвердили. Этот эффект может оказаться определяющим при формировании пика КРС в нанокристаллах алмаза, так как может возникнуть ситуация, при которой частота пика КРС для нанокристаллов алмаза может превышать частоту оптических фононов объемного алмаза в центре зоны Бриллюэна. Для расчета формы кривой КРС нанокристаллов алмаза необходимо провести интегрирование по всей зоне Бриллюэна. Однако процедура интегрирования по объёму — процедура очень ресурсоемкая. Значения подынтегральной функции вычисляются путем диагонализации матрицы размерностью 6×6, зависящей от трех параметров. Вследствие чего провести полноценное исследование методом численного моделирования, влияния эффекта роста фононной частоты с ростом длины волнового вектора вдоль направления Δ для нанокристаллов широкого спектра диаметров является весьма нетривиальной задачей. При расчете РСМ интегрирование вдоль трех высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна (Δ, Σ, и Λ) с хорошей точностью соответствует интегрированию по всему объёму зоны Бриллюэна. Также отметим, что при взаимодействии только ближайших соседей для кристаллической решетки типа алмаз максимальная частота фононов всегда будет в центре зоны Бриллюэна (в точке Г), независимо от соотношения подгоночных параметров. Следовательно, эффект роста фононной частоты

с ростом длины волнового вектора является следствием взаимодействия с атомами из второй координационной сферы. Сила взаимодействия с атомами второй координационной сферы уменьшается значительно быстрее с увеличением расстояния, чем взаимодействие с атомами первой координационной сферы из-за эффекта экранирования. Поэтому эффект роста фононной частоты с ростом длины волнового вектора проявляется в алмазе, постоянная решетка которого значительно меньше, чем у кремния и германия. Формула для фононной дисперсии для решетки алмаза для ближайших соседей в рамках модели Китинга для высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна Δ, Σ, и Λ приведена в явном виде в работе [4]. Вычислим добавочные члены для учета взаимодействия с атомами второй координационной сферы. Для кристаллической решетки типа алмаз аддитивная добавка упругой энергии взаимодействия с атомами второй координационной сферы равна:

$$E = \frac{1}{4} \sum_i \sum_j \frac{k_2}{a^2} \left((R_i - R_j)^2 - \frac{a^2}{4} \right)^2, \quad (2)$$

где k_2 — подгоночный параметр, a — постоянная решётки, R_i — координаты атомов второй координационной сферы. Пусть вклад в динамическую матрицу энергии взаимодействия ближайших соседей — D_1 , а вклад в энергии взаимодействия с атомами из второй координационной сферы — D_2 . Тогда совокупная динамическая матрица $D = D_1 + D_2$. Динамическая матрица D_2 построенная на основе формулы (2) в зависимости от волнового вектора $q = (x, y, z)$, равна

$$D_2 = 16k_2 \begin{pmatrix} a & d & e & 0 & 0 & 0 \\ d & b & f & 0 & 0 & 0 \\ e & f & c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a & d & e \\ 0 & 0 & 0 & d & b & f \\ 0 & 0 & 0 & e & f & c \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где

$$a = 2 - \cos(\pi \cdot x)(\cos(\pi \cdot y) + \cos(\pi \cdot z)),$$

$$b = 2 - \cos(\pi \cdot y)(\cos(\pi \cdot x) + \cos(\pi \cdot z)),$$

$$c = 2 - \cos(\pi \cdot z)(\cos(\pi \cdot x) + \cos(\pi \cdot y)),$$

$$d = \sin(\pi \cdot y) \cdot \sin(\pi \cdot z),$$

$$e = \sin(\pi \cdot x) \cdot \sin(\pi \cdot z),$$

$$f = \sin(\pi \cdot x) \cdot \sin(\pi \cdot y).$$

Как видно из формулы (3), динамическая матрица D_2 — квазидиагональная и диагональные блоки тождественны друг другу. Если её преобразовать с помощью проекторов, согласно [14], то получим аддитивный член для зависимости квадрата частоты продольного фонона в зависимости от длины волнового вектора x для направления Δ

$$\Delta\omega^2(00x) = \frac{2}{3} k_2 \cdot (1 - \cos(\pi \cdot x)). \quad (4)$$

Как видно из формулы (3), в центре зоны Бриллюэна взаимодействие с атомами второй координационной сферы не влияет на частоту продольных фононов. Однако с ростом длины волнового векто-

ра квадрат частоты продольного фонона увеличивается по закону косинуса и достигает максимума на краю зоны Бриллюэна. Как отмечалось выше, аддитивный вклад в квадрат частоты от взаимодействия между ближайшими атомами уменьшается с ростом длины волнового вектора. Поэтому частота продольного фонона с учетом обоих взаимодействий вначале растет, а потом падает. Так как аддитивный член, ответственный за увеличение частоты, имеет простой вид, то формула (4) может значительно упростить расчет РСМ. Заметим, что таким методом можно получить аддитивный член для квадрата частоты поперечного фонона для направления Σ

$$\Delta\omega^2(\chi\chi_0) = \frac{1}{3}k_2 \cdot (4 - 3 \cdot \cos(\pi \cdot \chi) - \cos(2\pi \cdot \chi)). \quad (5)$$

Для остальных фононов частота меняется более сложным образом. Для направлений Δ , Σ , и Λ , для фононов, за исключением вышеприведенных фононов, результирующая частота фононов получается путем решения квадратного уравнения. А так как выражения для частот фононов для взаимодействия ближайших соседей громоздки, то приводить здесь не будем.

Выводы. Рост частоты продольного оптического фонона, распространяющегося вдоль направления (001) в алмазе, с увеличением длины волнового вектора относительно частоты оптического фонона в центре зоны Бриллюэна является следствием взаимодействия атомов из второй координационной сферы.

Уникальность эффекта роста частоты оптического фонона относительно частоты оптического фонона в центре зоны Бриллюэна связана с малой величиной постоянной решетки алмаза.

Получены в явном виде аддитивные члены для квадрата частоты продольного фонона, распространяющегося вдоль направления (001), и поперечного фонона, распространяющегося вдоль направления (110), в результате учета взаимодействия атомов из второй координационной сферы.

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Библиографический список

1. Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications / Eds.: L. Pavesi, R. Tura. Berlin: Wiley-VCH, 2010. 652 p. ISBN 978-3-527-32160-5.
2. Sychugov I., Juhasz R., Valenta J. [et al.]. Narrow luminescence linewidth of a silicon quantum dot // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94. 087405. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.087405.
3. Richter H., Wang Z. P., Lay L. The One Phonon Raman Spectrum in Microcrystalline Silicon // Solid State

Communications. 1981. Vol. 39 (5). P. 625–629. DOI: 10.1016/0038-1098(81)90337-9.

4. Володин В. А., Сачков В. А. Улучшенная модель локализации оптических фононов в нанокристаллах кремния // ЖЭТФ. 2013. Т. 143. С. 100. DOI: 10.7868/S0044451013010100.
5. Falcão Bruno P., Leitão Joaquim P., Águas H. [et al.]. Raman spectrum of nanocrystals: Phonon dispersion splitting and anisotropy // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 98 (19). 195406. DOI: 10.1103/PhysRevB.98.195406.
6. Kumar A., Zhou C. W. The race to replace tin-doped indium oxide: which material will win? // ACS Nano. 2010. Vol. 4. P. 11–14. DOI: 10.1021/nn901903b.
7. Volodin V. A., Mortet V., Taylor A. [et al.]. Raman scattering in boron doped nanocrystalline diamond films: manifestation of fano interference and phonon confinement effect // Solid State Communications. 2018. Vol. 276. P. 33–36. DOI: 10.1016/j.ssc.2018.04.004.
8. Kulda J., Kainzmaier H., Strauch D. [et al.]. Overbending of the longitudinal optical phonon branch in diamond as evidenced by inelastic neutron and x-ray scattering // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. 241202. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.241202.
9. Keating P. N. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure // Phys. Rev. 1966. Vol. 145 (2). P. 637–645. DOI: 10.1103/PhysRev.145.637.
10. Yarnell J. L., Warren J. L., Wenzel R. G. Lattice vibrations in diamond // Phys. Rev. Lett. 1964. Vol. 13. 121037751. DOI: 10.1103/PhysRevLett.13.13.
11. Warren J. L., Yarnell J. L., Dolling G. [et al.]. Lattice Dynamics of Diamond // Phys. Rev. 1967. Vol. 158 (3). 120069940. DOI: 10.1103/PhysRev.158.805.
12. Warren J. L., Wenzel R. G., Yarnell J. L. Dispersion curves for phonons in diamond // Inelastic Scattering of Neutrons. Proceedings of a Symposium, Bombay, December 15–19. NY, 1964. P. 361–371. DOI: 10.2172/4669644.
13. Kulda J., Darner B., Roessli B. [et al.]. A neutron-scattering study of the overbending of the [100] lo phonon mode in diamond // Solid State Communications. 1996. Vol. 99 (11). P. 799–802. DOI: 10.1016/0038-1098(96)00323-7.
14. Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справочное руководство. М.: Наука, 1986. 368 с.

САЧКОВ Виктор Анатольевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 32742

AuthorID (SCOPUS): 7005883151

Адрес для переписки: vikansach@gmail.com

Для цитирования

Сачков В. А. Влияние атомов второй координационной сферы на фононную дисперсию алмаза // Омский научный вестник. 2020. № 5 (173). С. 111–113. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-173-111-113.

Статья поступила в редакцию 08.09.2020 г.

© В. А. Сачков