

ПРИБЛИЖЕНИЕ РЕШЕТОЧНЫХ СУММ В ДИНАМИКЕ КРИСТАЛЛОВ

Александр КЛЮКАНОВ, Александр КОЧЕМАСОВ, Денис НИКА

Молдавский государственный университет

Предложена модель рассмотрения электрон-фононной системы кристалла как системы новых квазичастиц, где учитываются как электронные, так и фононные свойства системы. Выведен гамильтониан, описывающий эти квазичастицы, и на его основе получены элементы динамической матрицы в случае одноатомного кристалла. В отличие от классической теории показано, что зависимость динамической матрицы от векторов решетки является интегральной.

Ключевые слова: решеточные суммы, динамика кристаллов, электроны, фононы, теория возмущений, уравнения движения Гейзенберга, динамическая матрица.

APROXIMAȚIA SUMELOR DE REȚEA ÎN DINAMICA CRISTALELOR

În articol este propus un model, care consideră sistemul electron-fofonic al cristalului drept un sistem de cvasiparticule noi, în care sunt luate în considerare atât proprietățile electronice, cât și fononice ale sistemului. Este dedus hamiltonianul ce descrie aceste cvasiparticule și, în baza lui, sunt obținute elementele matricei dinamice în cazul cristalului monoatomic. Este demonstrat că, spre deosebire de teoria clasică, dependența matricei dinamice de vectorii de rețea este integrală.

Cuvinte-cheie: sume de rețea, dinamica cristalelor, electroni, fononi, teoria perturbațiilor, ecuații de mișcare Heisenberg, matrice dinamică.

LATTICE SUMS APPROXIMATION IN CRYSTAL DYNAMICS

A model describing an electron-phonon system of a crystal as a system of new quasiparticles, that takes into account both electron and phonon properties of the system, is proposed in this article. The corresponding Hamiltonian of quasiparticles is deduced and on its basis the dynamical matrix elements for a monoatomic crystal are obtained. It is demonstrated that unlike the classical theory the dependence of the dynamical matrix on the lattice vectors is integral.

Keywords: lattice sums, crystal dynamics, electrons, phonons, perturbation theory, Heisenberg equations of motion, dynamical matrix.

Введение

Быстрая миниатюризация электронных наноразмерных чипов, необходимая для дальнейшего прогресса электронных устройств, требует развития и применения современных теоретических подходов для предсказательного описания электронных и фононных свойств наноструктур. Фонон – квант колебаний кристаллической решетки – является одной из основных квазичастиц, введенных в физику для удобства описания процессов, связанных с колебаниями кристаллической решетки материалов и переносом заряда или тепла [1-2]. Интенсивные исследования фононных свойств наноразмерных структур, проведенные в последнее десятилетие, показали, что энергетические спектры, плотности состояний и групповые скорости фононов в наноструктурах сильно зависят от их пространственных размеров и качества их границ [3-5]. Уменьшение размеров структуры ведет обычно к уменьшению их решеточной теплопроводности вследствие падения средней групповой скорости фононов и усиления их рассеяния на границах наноструктуры [4-5]. В то же время моноатомный слой атомов углерода в форме квазидвумерного листа (графен) или свернутый в квазиодномерную трубку (углеродная нанотрубка) демонстрирует рекордно высокие решеточные теплопроводности ввиду очень сильных ковалентных связей между атомами и слабого фонон-фононного рассеяния, обусловленного свойствами квазидвумерного (в случае графена) или квазиодномерного (в случае нанотрубки) фононного газа [6-7].

Для исследования фононных свойств наноструктур применяются различные теоретические модели, описывающие колебания кристаллической решетки: континуальная модель, классическая и неравновесная молекулярная динамика, модели Борна-Кармана и полей валентных сил, теория функционала плотности и функций Грина [7-9]. Большинство этих моделей в той или иной мере зависят от набора параметров, определяемых из сравнения рассчитанных в моделях величин (энергий фононов, средних скоростей фононов, теплоемкости, теплопроводности, ангармонических параметров решетки) со значениями, наблюдаемыми в эксперименте. В некоторых случаях это приводит как к количественному,

так и к качественному различию предсказываемых фоновых и кинетических свойств. Дальнейшее развитие теоретических моделей, описывающих колебания кристаллической решетки материалов, является поэтому важным и актуальным направлением.

В данной статье мы развиваем одну из таких моделей, в которой искомым гамильтониан электрон-фононной системы рассматриваем как гамильтониан, описывающий некоторые новые квазичастицы, учитывающие как электронные, так и фоновые свойства системы. Мы выводим этот гамильтониан в рамках теории возмущений, используя в качестве невозмущенного базиса собственные функции гамильтониана «нулевого приближения», включающего в себя невзаимодействующие электроны и фононы. Мы применяем развитую модель для описания одноатомного кристалла и выводим соответствующие элементы динамической матрицы.

Теоретическая модель

Рассмотрим систему взаимодействующих электронов и ядер кристаллического твердого тела в нерелятивистском приближении. В качестве базиса вторичного квантования выберем полный набор ортонормированных функций $|l\rangle|n_{qj}\rangle$,

где $|l\rangle$ – набор блоховских волновых функций;

$|n_{qj}\rangle$ – волновые функции фононов в гармоническом приближении;

n_{qj} – квантовое число фононов в состоянии q, j ,

где q – волновой вектор фонона, а индекс j нумерует ветви колебаний решетки;

$l = \{k_l, l, \sigma_z\}$ символизирует набор квантовых чисел, включающий квазиимпульс k_l , номер зоны l и проекцию спина σ_z электрона.

Оператор нулевого приближения имеет вид:

$$H_q = \sum_l \varepsilon_l a_l^+ a_l + \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} \left(b_{qj}^+ b_{qj} + \frac{1}{2} \right). \quad (1)$$

К гамильтониану (1), описывающему квазичастицы в нулевом приближении, необходимо модельно добавить оператор кулоновского взаимодействия зонных электронов и дырок, а также их взаимодействие с фононами. Гамильтониан (1) с исправленными собственными значениями выберем в качестве нулевого приближения и составим систему уравнений для самосогласованного определения энергетического спектра кристалла. Зависимость от времени операторов рождения a_l^+, b_{qj}^+ и уничтожения a_l, b_{qj} электронов и фононов, соответственно, определяется из уравнений Гейзенберга с оператором Гамильтона системы H . Для решения задачи о собственных значениях $\varepsilon_l, \omega_{qj}$ необходимо определить гамильтониан H , который, как известно, включает кулоновское взаимодействие, выражающееся через плотность заряда. В представлении вторичного квантования [10-11]

$$\rho_q = \sum_{nk} z_k e^{-iqR_n^k} - \sum_{lm} \langle l | e^{-iqr} | m \rangle a_l^+ a_m, R_n^k = n + k + U_n^k, U_n^k = \sum_{qj} \left(\frac{\hbar \omega_{qj}^{-1}}{2Nm_k} \right)^{1/2} e^{iqn} e_{qj}^k (b_{qj} + b_{-qj}^+), \quad (2)$$

где ρ_q – Фурье-образ оператора плотности заряда в единицах $|e|/V$;

z_k – заряд k -го ядра;

R_n^k – радиус-вектор, определяющий положение k -го ядра, смещение которого в n -ой ячейке определяется вектором смещения U_n^k ;

e_{qj}^k – вектор поляризации фонона.

Остальные обозначения стандартны. Компоненты оператора смещения коммутируют друг с другом, $[U_{n\alpha}^k, U_{n'\beta}^{k'}] = 0$. Как следует из уравнения (2), оператор плотности заряда, а следовательно, и оператор

кулоновского взаимодействия электронов в представлении вторичного квантования зависят от матричных элементов $\langle l | e^{-iqr} | m \rangle$, $|m\rangle = V^{-1/2} e^{ik_m r} u_m(r)$, $V = N\Omega$, которые преобразуем, используя свойство периодичности блоховских амплитуд $u_m(r)$:

$$\langle l | e^{-iqr} | m \rangle = \sum_n e^{iQn} e_{lm}^{-iqr}, \quad e_{lm}^{-iqr} = \frac{1}{\Omega N} \int_{\Omega} u_l^*(r) e^{iQr} u_m(r) dr, \quad Q = k_m - k_l - q, \quad (3)$$

где N – число ячеек, каждая из которых содержит s ядер и имеет объем Ω .

Интегрирование в уравнении (3) необходимо выполнить по объему ячейки. Сумма по n в уравнении (3) $\sum_n e^{iQn} = N\delta_{Q, b_s}$ выражает закон сохранения квазиимпульса. Плотность заряда ядер $\sum_{nk} z_k e^{-iq \cdot R_n^k}$ в уравнении (2) зависит от их смещений, тогда как электронная плотность определена в нулевом адиабатическом приближении без учета колебаний решетки. Если в решении проблемы энергетического спектра электронов адиабатическое приближение дает приемлемые результаты, то при расчете электропроводности и других кинетических явлений учет колебаний решетки только в первом слабом $\sum_{nk} z_k e^{-iq \cdot R_n^k}$ в операторе плотности заряда (2) нельзя считать достаточным. Для того чтобы

учесть экранирование ядер электронами, необходимо найти зависимость от смещений ядер U_n^k электронной плотности заряда в уравнении (2). Без учета колебаний кристалл обладает трансляционной симметрией, благодаря чему выполняется закон сохранения квазиимпульса. Учет колебаний должен привести прежде всего к нарушению этого закона. Учетом смещения ядер в геометрическом структурном факторе в уравнениях (2)-(3) по аналогии с тем, как это делается в задаче о рассеянии электромагнитного или нейтронного излучения при вычислении фактора Дебая-Уоллера и фононных спутников [10-12]. Матричный элемент (3) с учетом колебаний решетки представим в виде:

$$\langle l | e^{-iqr} | m \rangle = S(k_m - k_l - q) e_{lm}^{-iq \cdot r}, \quad S(Q) = \frac{1}{s} \sum_{nk} e^{i(Q \cdot n + U_n^k)}. \quad (4)$$

Здесь решеточная сумма $S(Q)$ определена с учетом смещений ядер. Отметим, что матричный элемент $\langle l | e^{-iqr} | m \rangle$ в виде, определяемом уравнением (4), обеспечивает выполнение условия $\rho_q^+ = \rho_{-q}$. Используем приближение (4) для определения гамильтониана системы H :

$$H = \sum_{lm} S(k_m - k_l) h_{lm} a_l^+ a_m + \frac{1}{4} \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} (b_{qj}^+ - b_{-qj}^-) (b_{qj} - b_{-qj}^+) + \frac{1}{2} \sum_q V_q \left\{ \sum_{nk} z_k e^{iq \cdot R_n^k} \rho_q - \sum_{lm} e_{lm}^{iqr} S(q + k_m - k_l) a_l^+ \rho_q a_m \right\}. \quad (5)$$

Здесь матричный элемент оператора кинетической энергии электронов $h = -(\hbar^2/2m)\nabla^2$ определяется выражением:

$$\langle l | h | m \rangle = S(Q) h_{lm}; \quad h_{lm} = \frac{1}{\Omega N} \int_{\Omega} u_l^*(r) e^{-ik_l \cdot r} h u_m(r) e^{ik_m \cdot r} dr; \quad Q = k_m - k_l. \quad (6)$$

Известно, что фактор Дебая-Уоллера не является в общем случае малой величиной, следовательно, оператор Гамильтона (5) можно рассматривать как модельный и использовать при произвольных смещениях ядер. Гамильтониан (5) является эрмитовым, двухчастичным по электронам и многочастичным по фононам. Полученные уравнения (1-6) составляют систему, которую используем для самосогласованного определения спектра гамильтониана квазичастиц $\varepsilon_l, \omega_{qj}$.

Динамическую матрицу кристалла определим с помощью уравнения движения Гейзенберга для оператора обобщенного импульса фонона $b_{qj}^+ - b_{-qj}^-$:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} (b_{qj}^+ - b_{-qj}^-) = & 2 \sum_{lm} [S(k_m - k_l), b_{qj}^+] h_{lm} a_l^+ a_m + \\ & + 2 \sum_{q'} V_{q'} \left\{ \rho_{q'} \sum_{nk} z_k \left[e^{iq' \cdot R_n^k}, b_{qj}^+ \right] - \sum_{lm} e_{lm}^{iq'r} a_l^+ \rho_{q'} a_m [S(q' + k_m - k_l), b_{qj}^+] \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Коммутаторы, входящие в уравнение (7), вычислим с помощью общей формулы:

$$\left[e^{iQ \cdot R_n^k}, b_{qj}^+ \right] = i e^{iQ \cdot R_n^k} \left(\frac{\hbar \omega_{qj}^{-1}}{2Nm_k} \right)^{1/2} e^{iqn} (Q \cdot e_{qj}^k). \quad (8)$$

Левую часть уравнения (7) определим, предполагая, что зависимость от времени операторов рождения и уничтожения фононов имеет вид $b_{qj}^+ \propto \exp[i\omega_{qj}t]$, $b_{-qj} \propto \exp[-i\omega_{qj}t]$. При этом получим:

$$\left\langle \frac{\hbar}{i} (\dot{b}_{qj}^+ - \dot{b}_{-qj}) \right\rangle = \hbar \omega_{qj} \sum_j \delta_{jj'} \langle (b_{qj'}^+ + b_{-qj'}) \rangle = \hbar \omega_{qj} \delta_{jj'} = \hbar \omega_{qj} \sum_j \sum_{k\alpha} e_{qj\alpha}^k e_{-qj'\alpha}^k \langle (b_{qj'}^+ + b_{-qj'}) \rangle. \quad (9)$$

Здесь мы использовали свойство ортогональности векторов поляризации. Вычисляя вклады всех входящих в правую часть уравнения (7) слагаемых, приходим к системе нелинейных уравнений для векторов поляризации

$$\omega_{qj}^2 e_{qj\alpha}^k = \sum_{k'\beta} \langle D_{\alpha\beta}^{kk'}(q) \rangle e_{qj\beta}^{k'}. \quad (10)$$

В представлении квазичастиц все средние в уравнении (10) легко вычислить точно аналитически и мы получим:

$$\langle D_{\alpha\beta}^{kk'} \rangle_{qp} = \sum_{q'} \frac{V_{q'}}{m_k m_{k_1}} \sum_{n_1} \left\{ \left(q'_\alpha q'_\beta e^{-W_{q'n_1}^{kk_1}} \operatorname{Re} \left\{ \tilde{z}_{q'k} \tilde{z}_{q'k_1}^* e^{iq'n_1+k_1-k} \right\} - \sum_{l'} |e_{l'q'}^{jq'r}|^2 n_l n_{l'} Q_\alpha Q_\beta \cos(Q \cdot n_1 + k_1 - k) e^{-W_{Qn_1}^{kk_1}} \left(e^{iq'n_1} \sqrt{\frac{m_k}{m_{k'}}} \delta_{kk_1} - \delta_{kk} \right) \right) \right\}, \quad (11)$$

где экранированный заряд k -го ядра

$$\tilde{z}_{qk} = z_k - \sum_l e_{ll}^{jq'r} n_l. \quad (12)$$

Динамическая матрица в нулевом приближении (11) является эрмитовой, но не вещественной, за исключением предела длинных волн $q \rightarrow 0$. Здесь

$$W_{Qn_1}^{kk_1} = \sum_{qj} \frac{\hbar Cth(\lambda \hbar \omega_{qj} / 2)}{4N\omega_{qj} m_k} \left| (Q \cdot e_{qj}^k) - e^{iq \cdot n_1} (Q \cdot e_{qj}^{k'}) \sqrt{\frac{m_k}{m_{k'}}} \right|^2 = Q^2 P_{n_1}^{kk_1}. \quad (13)$$

Уже в этом приближении уравнения для различных ветвей колебаний необходимо решать самоогласованно, поскольку функция $W_{Qn_1}^{kk_1}$ определяется как сумма по ветвям колебаний. Отметим, что полученный результат не изменится, если смещения ядер учесть не до, а после использования нулевого адиабатического приближения.

Динамическая матрица одноатомного кристалла

В качестве конкретного примера выведем динамическую матрицу одномерного кристалла, используя представление квазичастиц. Интегрируя уравнение (11) по q' , получим:

$$\langle D_{\alpha\beta}(q) \rangle_{qp} = \frac{3e^2 \alpha_1}{16\pi^{3/2} m} \sum_n \int d\Omega \frac{e_\alpha e_\beta}{P_n^{5/2}} e^{-\frac{(n \cdot e)^2}{4P_n}} \left(1 - \frac{(n \cdot e)^2}{P_n} + \frac{(n \cdot e)^4}{12P_n^2} \right) (1 - e^{i(q \cdot n)}), \quad (14)$$

$$\alpha_1 = \frac{(3Z/\pi)^{4/3}}{16} \Omega^{2/3},$$

считая, что выполняется неравенство

$$\left(\frac{3\pi^2 Z}{\Omega} \right)^{2/3} P_n \gg 1. \quad (15)$$

Как видно из формулы (14), динамическая матрица в приближении решеточных сумм не содержит подгоночных параметров. Наличие множителя

$$\exp\left(-\frac{(n \cdot e)^2}{4P_n}\right) \quad (16)$$

означает, что ряд по n сходится и позволяет провести суммирование по n в уравнении (14) с высокой, наперед заданной точностью. Интегрирование по углам не приводит к однозначной замене $e_\alpha e_\beta$ на $n_\alpha n_\beta$. Согласно уравнению (14), зависимость динамической матрицы от вектора решетки n является интегральной в отличие от классической теории колебаний кристалла. Как следует из (14), константа α_1 для кубического кристалла зависит от заряда ядра Z и параметра решетки a .

Выводы

Предложена модель, рассматривающая электрон-фононную систему кристалла как систему новых квазичастиц, в которой учитываются как электронные, так и фононные свойства системы. Выведен гамильтониан, описывающий эти квазичастицы, и на его основе получены элементы динамической матрицы в конкретном случае одноатомного кристалла. Показано, в отличие от классической теории, что зависимость динамической матрицы от векторов решетки должна быть интегральной.

Литература:

1. ZIMAN, J. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. New York: Oxford University Press, 2001. 554 p. ISBN 978-0198507796.
2. ANSEL'M, A. *Introduction to semiconductor theory*. Moscow: Mir Publishers, 1981. 645 p. ISBN 978-0134960340.
3. BALANDIN, A. Nanophononics: Phonon Engineering in Nanostructures and Nanodevices. In: *J. Nanosci. Nanotech*, 2005, vol.5, p.1015-1022. ISSN 1533-4899.
4. BALANDIN, A., NIKA, D., POKATILOV, E. Phonon engineering in hetero- and nanostructures. In: *J. Nanoelect. Optoelect*, 2007, vol.2, p.140-170. ISSN 1555-1318.
5. BALANDIN, A., NIKA, D. Phononics in low-dimensional materials. *Materials Today*. 2012. vol.15, p.266-275. ISSN 1369-7021.
6. BALANDIN, A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. In: *Nature Mat.*, 2011, vol.10, p.569-581. ISSN 1476-4660.
7. NIKA, D., BALANDIN, A. Two-dimensional phonon transport in graphene. In: *J. Phys.: Cond. Matter.*, 2012, vol.24, p.233203. ISSN 1361-648X.
8. YU, P., CARDONA, M. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 4th edition, 2010. 795 p. ISBN 978-3642007095.
9. BALANDIN, A., NIKA, D. Thermal properties of graphene – Applications in thermal management. In: *Innovative graphene technologies: evaluation and applications*, Smithers Rapra, 2013, vol.2, p.265-292.
10. McMAHON, D. *Quantum field theory*. McGraw-Hill, 2008. 299 p. ISBN 978-0071543828.
11. SIMON, S., *The Oxford Solid State Basics*. Oxford: Oxford University Press, 2013. 304 p. ISBN 978-0199680771.
12. ASHCROFT, N., MERMIN, N. *Solid State Physics*. Orlando: Harcourt, 1976. 848 p. ISBN 978-0030839931

Авторы выражают благодарность за частичную финансовую поддержку проведенных исследований в рамках институционального проекта 11.817.05.10F.

Prezentat la 08.04.2014