

М. И. КУЛАК, В. С. ВИХРЕНКО

ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ ИМПУЛЬСОВ ЧАСТИЦ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА

Исследование временных корреляционных функций позволяет получить обширную информацию о динамических свойствах как жидкостей [1], так и твердых тел [2]. В настоящей работе представлены результаты теоретического вычисления временных корреляционных функций импульсов частиц молекулярного кристалла. Вычисления выполнены в рамках метода условных распределений [3].

Ранее [4] была получена замкнутая система интегро-дифференциальных уравнений для частичных функций динамических переменных $\beta_1(k; t) \equiv \beta_1(q_h, p_h; t)$ и $\beta_2(k, j; t)$, решение которой при соответствующих начальных условиях позволяет определить некоторые временные корреляционные функции. В частности, на примере модельной одномерной системы были получены временные корреляционные функции координат q и импульсов p ее частиц.

Вычисление временных корреляционных функций реальной системы, в качестве которой выберем молекулярный кристалл с гранецентрированной кубической решеткой, требует преодоления специфических трудностей, обусловленных 6-мерностью фазового пространства частиц. Эти трудности, связанные с резким увеличением объема вычислительной работы при интегрировании упомянутой системы уравнений, могут быть преодолены использованием разложения функции β_1 и β_2 в ряды по ортогональным полиномам. Отметим, что функция β_2 представляет собой неприводимую часть (в смысле предложенного в [5] группового разложения) двухчастичной функции.

В равновесном состоянии распределение по импульсам имеет максвелловский вид, так что импульсные части функции β_1 и β_2 представим в виде разложения по тензорным полиномам Эрмита (координаты, импульсы и другие величины используются в безразмерной форме (см. [3], гл. VIII))

$$\beta_1(k; t) = [\beta_1^{(0)}(q_h; t) + p_h \cdot \hat{\beta}_1^{(1)}(q_h; t) + \dots] A^{-1} \exp\{-p_h^2/2\theta\}, \quad (1)$$

$$\beta_2(k, j; t) = [\beta_2^{(0)}(q_h, q_j; t) + \dots] A^{-2} \exp[-(p_h^2 + p_j^2)/2\theta],$$

A — нормировочная постоянная максвелловского распределения; θ — температура.

Подставляя разложения (1) в определяющие уравнения [4] для β_1 и β_2 , получим

$$\dot{\beta}_1^{(0)}(k; t) = -\sqrt{\theta} \frac{\partial}{\partial q_h} \cdot \hat{\beta}_1^{(1)}(k; t),$$

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\beta}}_1^{(1)}(k; t) = & -\sqrt{\theta} F_{11}(q_h) \frac{\partial}{\partial q_h} \left[\frac{\beta_1^{(0)}(k; t)}{F_{11}(q_h)} \right] + \\ & + \frac{1}{\sqrt{\theta}} \sum_{j=k}^N \int_{\vec{q}_j} G_{hj} [\beta_1^{(0)}(j; t) F_{11}^{(1)}(k/j) + \beta_2^{(0)}(k, j; t)] dq_j, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\dot{\beta}_2^{(0)}(k, j; t) = -\frac{1}{\sqrt{\theta}} [\Delta G_{hj} \cdot \hat{\beta}_1^{(1)}(k; t) F_{11}^{(1)}(j/k) + \Delta G_{jk} \cdot \hat{\beta}_1^{(1)}(j; t) F_{11}^{(1)}(k/j)],$$

где $G_{hj} = -\partial\Phi(q_h - q_j)/\partial q_h$ — точечная сила, действующая со стороны

частицы j на частицу k ; $\Delta G_{kj} = G_{hj} - F_{kj}$; $F_{kj}(q_k) = \int_{v_j} G_{hj} F_{11}^{(1)}(j/k) dq_j$ — средняя сила, действующая на частицу k со стороны частицы, распределенной в ячейке j ; $F_{11}^{(1)}(q_k)$, $F_{11}^{(1)}(j/k) \equiv F_{11}^{(1)}(q_j/q_k)$ — одночастичная и дважды условная двухчастичная равновесные функции распределения [3]; $v_j = V/N$ — молекулярный объем; V и N — объем и число частиц системы.

Дифференцируя уравнение для $\hat{\beta}_1^{(1)}$ по времени и используя уравнения для $\hat{\beta}_1^{(0)}$ и $\hat{\beta}_2^{(0)}$, получим вместо (2) систему интегриродифференциальных уравнений, в которую входят только функции $\hat{\beta}_1^{(1)}(q_k; t)$. Разложим далее координатную часть функций $\hat{\beta}_1^{(1)}$ в ряд по ортогональным полиномам. В качестве производящей принимаем равновесную одночастичную функцию $F_{11}(q_k)$, имеющую резкий максимум около узла кристаллической решетки. Ограничиваясь первым членом разложения, запишем

$$\hat{\beta}_1^{(1)}(q_k; t) = [\hat{\beta}_k(t) + \dots] F_{11}(q_k). \quad (3)$$

Система уравнений для $\hat{\beta}_k(t)$ имеет вид [6]

$$\ddot{\beta}_k + \kappa^2 \hat{\beta}_k = \sum_{j \neq k}^N \hat{C}_{jk} \cdot \hat{\beta}_j, \quad (4)$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{3} \sum_{j \neq k}^N \hat{C}_{jk} : \hat{E},$$

$$\hat{C}_{jk} = \frac{1}{\theta} [\langle \Delta G_{jk} \Delta G_{jk} \rangle + \langle F_{jk} F_j \rangle].$$

Здесь $F_k(q_k) = \sum_{j \neq k}^N F_{kj}(q_k)$ — средняя сила, действующая на частицу со стороны ее равновесного окружения; угловые скобки означают равновесное усреднение. Имея в виду высокую степень симметрии границиентрированной кубической решетки, представим тензоры второго ранга суммами их сферически симметричных и бесшпуровых частей:

$$\begin{aligned} \hat{\beta}_k &= \beta_k^E \hat{E} + \beta_k^n \hat{n}_{0k}, \\ \hat{C}_{jk} &= C_{jk}^E \hat{E} + C_{jk}^n \hat{n}_{jk}, \\ \hat{n}_{jk} &= n_{jk} n_{jk} - \frac{1}{3} \hat{E}, \end{aligned} \quad (5)$$

n_{jk} — единичный вектор вдоль направления, соединяющего центры j -й и k -й ячеек; \hat{E} — единичный тензор.

В приближении ближайших соседей коэффициенты β_k^E и β_k^n ($k \neq 0$) удовлетворяют [6] системе дифференциальных уравнений второго порядка:

$$\ddot{\beta}_k^E + \kappa^2 \beta_k^E = C^E \sum_{j \neq k}^{12} \beta_j^E + C_k^{nE}, \quad \ddot{\beta}_k^n + \kappa^2 \beta_k^n = C_k^n + C_k^{nn} + C_k^{En}, \quad (6)$$

$$\kappa^2 = 12C^E = \frac{4}{\theta} [\langle \Delta G_{jk} \cdot \Delta G_{jk} \rangle + \langle F_{jk} \cdot F_j \rangle],$$

$$C_k^{nE} = \frac{C^n}{9} \sum_{j \neq k}^{12} [3(n_{kj} \cdot n_{0j})^2 - 1] \beta_j^n,$$

$$C_k^n = \frac{C^n}{2} \sum_{j \neq k}^{12} [3(n_{kj} \cdot n_{0k})^2 - 1] \beta_j^E,$$

$$C_k^{nn} = \frac{C^n}{6} \sum_{j \neq k}^{12} \{9(n_{0j} \cdot n_{kj})(n_{0k} \cdot n_{kj})(n_{0j} \cdot n_{0k}) - 3[(n_{0j} \cdot n_{0k})^2 + (n_{0j} \cdot n_{kj})^2 + (n_{0k} \cdot n_{kj})^2] + 2\} \beta_j^n,$$

$$C_k^{En} = \frac{C^E}{2} \sum_{j \neq k}^{12} [3(n_{0j} \cdot n_{0k})^2 - 1] \beta_j^n.$$

Для центральной ячейки $\beta_0^n = 0$, $\beta_0^E = \beta_0$,

$$\beta_0 + \kappa^2 \beta_0 = \kappa^2 \beta_1^E + \frac{8}{3} C^n \beta_1^n, \quad (7)$$

$$C^n = \frac{3}{2\theta} \langle (\Delta G_{kj} \cdot n_{kj})(\Delta G_{kj} \cdot n_{kj}) + (F_{kj} \cdot n_{kj})(F_{kj} \cdot n_{kj}) \rangle - \frac{3}{2} C^E.$$

Для выполнения суммирования в (6) приведем некоторые сведения о геометрии гранцентрированной кубической решетки. Пусть расстояние между ближайшими соседями равно $r\sqrt{2}$. Тогда радиус-вектор произвольного узла решетки по отношению к центральному определяется выражением

$$\mathbf{r}_{0k} = r(m_1 \mathbf{i}_1 + m_2 \mathbf{i}_2 + m_3 \mathbf{i}_3), \quad (8)$$

где $\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3$ — направляющие орты, а целые числа m_1, m_2 и m_3 удовлетворяют соотношениям

$$m_1 + m_2 + m_3 = 2m, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

При наложении условия (9) сумма квадратов трех чисел m_1, m_2 и m_3 также является четным числом, так что расстояние k -го узла от центрального может быть представлено в виде

$$|\mathbf{r}_{0k}| = r\sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2} = r\sqrt{2z}, \quad (10)$$

причем целое число z определяет номер координационной сферы, описанной вокруг центральной ячейки. При конкретных вычислениях на ЭВМ максимальное z было принято равным 200.

Начиная с $z=14$ на некоторых координационных сферах нет узлов, т. е. не существует набора целых чисел m_1, m_2, m_3 , которые удовлетворяли бы соотношениям (9) и (10) для соответствующих z . На каждой координационной сфере, если она не пуста, находится не менее 6 узлов. Узлы, лежащие на одной и той же координационной сфере и переходящие друг в друга при преобразованиях точечной группы симметрии кристаллов ($\bar{6}/4$), являются эквивалентными. Уравнения движения частиц вблизи этих узлов имеют одинаковый вид, и все эти частицы в системе (6) будут представлены всего двумя уравнениями. Поэтому достаточно рассмотреть движение частиц вблизи узлов, положение которых определяется набором чисел, удовлетворяющих неравенствам $0 \leq m_1 \leq m_2 \leq m_3$. При $0 = m_1 = m_2 < m_3$ имеется 6 эквивалентных узлов, $0 < m_1 = m_2 = m_3 - 8$, $0 = m_1 < m_2 = m_3 - 12$, при $0 = m_1 < m_2 < m_3$, $0 < m_1 = m_2 < m_3$, $0 < m_1 < m_2 = m_3$ — по 24 и при $0 < m_1 < m_2 < m_3$ — 48. Вместе с тем начиная с $z=9$ встречается достаточно большое количество сфер, на которые попадают узлы с различающимися наборами чисел $0 \leq m_1 \leq m_2 \leq m_3$ и, следовательно, не переходящие друг в друга при преобразованиях симметрии. Максимальное число различных типов узлов, равное 8, было обнаружено на 187-й координационной сфере. Частицы, движущиеся вблизи узлов разных типов, подчиняются различным уравнениям движения. Всего на двухстах координационных сферах расположено 16756 узлов 453 различных видов. Поэтому для описания дви-

намки частиц в пределах двухсот сфер достаточно ограничиться решением системы 907 дифференциальных уравнений второго порядка. Для ближайших соседей

$$r_{kj} = r_{0j} - r_{0k} = r(\Delta m_1 \mathbf{i}_1 + \Delta m_2 \mathbf{i}_2 + \Delta m_3 \mathbf{i}_3); \quad (11)$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1; \quad \sum_{l=1}^3 \Delta m_l = 0, \pm 2; \quad \sum_{l=1}^3 (\Delta m_l)^2 = 2;$$

$$z_j = z_k + 1 + \sum_{l=1}^3 m_l \Delta m_l. \quad (12)$$

Перебирая различные комбинации Δm_l , определяем набор чисел m , характеризующих каждый из 12 ближайших соседей k -й частицы, а также номер z_j координационной сферы, на которой он расположен. По этим данным ЭВМ находит значения величин β_j^E и β_j^n и выполняет суммирование в (6). Косинусы углов при этом определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_{0j} \cdot \mathbf{n}_{0k} &= \frac{\mathbf{r}_{0j} \cdot \mathbf{r}_{0k}}{|\mathbf{r}_{0j}| |\mathbf{r}_{0k}|} = \frac{z_k + z_j - 1}{2 \sqrt{z_k z_j}}, \\ \mathbf{n}_{0k} \cdot \mathbf{n}_{kj} &= \frac{z_j - z_k - 1}{2 \sqrt{z_k}}, \quad \mathbf{n}_{0j} \cdot \mathbf{n}_{kj} = \frac{z_j - z_k + 1}{2 \sqrt{z_j}}. \end{aligned} \quad (13)$$

Решение системы уравнений (6), (7) осуществлялось численным методом с помощью разностной схемы Верле [7]:

$$\beta^{n+1} = 2\beta^n - \beta^{n-1} + \ddot{\beta}^n h_t^2 + \beta^{(IV)n} \frac{h_t^4}{12}. \quad (14)$$

Схема Верле явная трехслойная, [в данном случае четвертого порядка. Сеточная функция $\beta^n \in \Omega_t = \{t_n = h_t n, n = 0, 1, \dots\}$ аппроксимирует функции β_k^E и β_k^n на сетке Ω_t . Производные $\ddot{\beta}^n$ и $\beta^{(IV)n}$ на n -временном слое вычислялись по (6), (7). Шаг временной сетки был принят $h_t = 0,02\tau$ (τ — характерный временной параметр; для аргона $\tau = 2,16 \cdot 10^{-12}$ с, криптона $\tau = 2,88 \cdot 10^{-12}$ с).

Для трехслойных разностных схем важным является вопрос о выборе метода, с помощью которого выполняется первый шаг по времени, так как решение очень чувствительно к точности, с которой вычислено β^1 [8]. Поскольку из (2) следует, что $\dot{\beta}(0) = 0$ и $\ddot{\beta}(0) = 0$, то для выполнения первого шага по t можно построить схему одинаковой с (13) точности

$$\beta^1 = 2\beta^0 + \ddot{\beta}^0 \frac{h_t^2}{2} + \beta^{(IV)0} \frac{h_t^4}{24}. \quad (15)$$

Для вычисления корреляционных функций импульсов начальные условия системы (6), (7) в соответствии с [4] и (1), (3), (5) необходимо выбрать в виде

$$\beta_0(0) = 1, \quad \beta_k^E(0) = 0, \quad \beta_k^n(0) = 0 \quad \text{при } k = 2, 3, \dots, N. \quad (16)$$

Автокорреляционная функция импульса центральной частицы

$$\frac{1}{\theta} \langle p_0(0) p_0(t) \rangle = \beta_0(t) \hat{E}. \quad (17)$$

Временные корреляционные функции импульсов различных частиц представляются ввиду (5) суммой сферически симметричной и бесшумовой частей:

$$\frac{1}{\theta} \langle p_0(0) p_k(t) \rangle = \beta_k^E(t) \hat{E} + \beta_k^n(t) \hat{p}_{0k}. \quad (18)$$

Расчеты были выполнены на ЭВМ ЕС-1022 для кристалла при $\theta=1$ и $v=0,98$ (в единицах ε/k_B и σ^3 соответственно; ε и σ — параметры потенциала Леннард-Джонса, k_B — постоянная Больцмана). Усреднение с помощью равновесных функций позволило определить коэффициенты

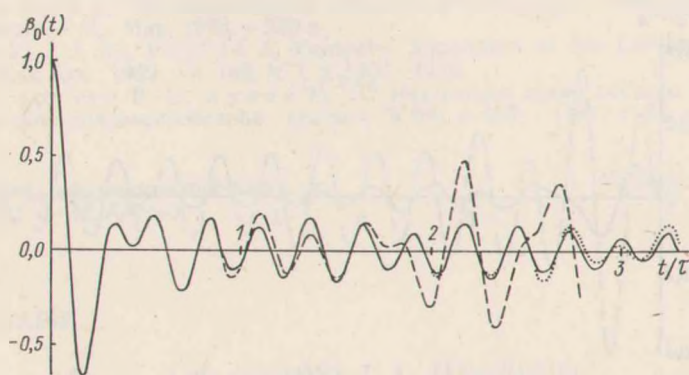


Рис. 1. Автокорреляционная функция импульса

$C^E=24,4$ и $C^n=76,6$. Для получения решения системы на отрезке времени $[0; 3\tau]$ требуется 60 мин машинного времени.

На рис. 1 показано поведение автокорреляционной функции импульса (в единицах $\langle p^2 \rangle$) в зависимости от времени. Сплошная линия соответствует максимальному количеству учитываемых координационных сфер $z_m=200$ и находится в соответствии с данными, полученными методом молекулярной динамики [9]. Точками показано решение для $z_m=100$. Различие в решениях, которое становится заметным начиная с $t_p \approx 2\tau$, связано с влиянием граничных условий. Значения β_k^E и β_k^n при $k > z_m$ полагались равными нулю на любом временном шаге, и при $z_m=100$ отраженная от границы волна достигает центральной ячейки за время, примерно равное 2τ , но на протяжении еще примерно $1-2\tau$ не очень существенно меняет вид автокорреляционной функции импульса. Для $z_m=50$ влияние границ на центральную ячейку начинает сказываться при $t_p \approx 1,6\tau$.

Штриховая кривая на рис. 1 получена в предположении, что все частицы, лежащие на одной и той же координационной сфере, подчиняются одинаковым уравнениям движения, что соответствовало бы сферически симметричному распространению возмущения от центральной ячейки. Решение системы уравнений (6), (7) в этом случае становится неустойчивым. Для подтверждения того факта, что неустойчивость является свойством системы уравнений, а не следствием численных погрешностей их решения, варьировался шаг временной сетки h_t . При уменьшении h_t в 2 раза вид решения практически не

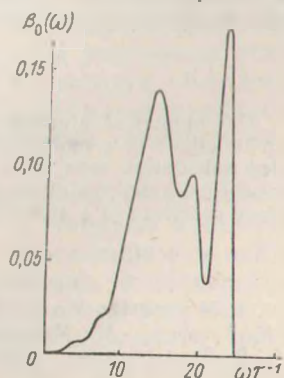


Рис. 2. Частотный спектр автокорреляционной функции импульса

менялся. Отсюда следует, что анизотропия кристалла играет важную роль в обеспечении его устойчивости.

Частотный спектр автокорреляционной функции импульса показан на рис. 2. Преобразование Фурье функции $\beta_0(t)$ выполнялось на отрезке времени $[0; 2,02\tau]$. Спектр имеет характерные для кристалла пики на частотах $14\tau^{-1}$ и $23\tau^{-1}$, соответствующие поперечным и продольным волнам; некоторая немонотонность спектра при малых частотах связана с ограниченностью рассматриваемого отрезка времени и, следовательно, погрешностями в описании распространения длинных волн.

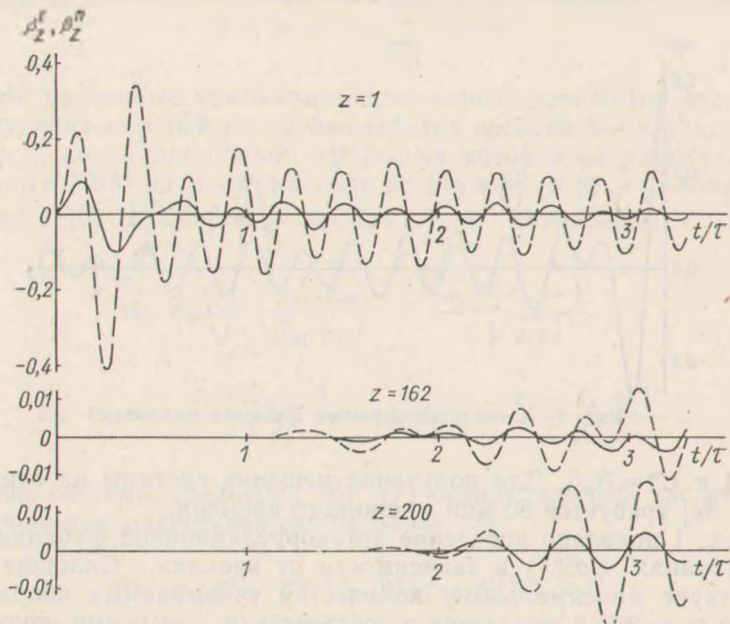


Рис. 3. Временные корреляционные функции импульсов различных частиц

Рис. 3 иллюстрирует распространение возбуждения по системе. На нем приведены сферически симметричные (сплошные линии) и бесшпуровые (штриховые линии) части корреляционных функций импульсов частиц на координационных сферах $z=1, 162, 200$ с центральной частицей. Бесшпуровая часть возбуждается несколько ранее сферически симметричной и с большей амплитудой. Возбуждение доходит до границы системы за время $t_r \approx 2\tau$. Интенсивное возбуждение β^E и β^n на шестидесяти второй и двухсотой сферах при $t \approx (2,6-3,2)\tau$ связано с влиянием границ. Это влияние подробно исследовалось в модельной одномерной задаче [10]. Для рассмотрения поведения корреляционных функций на более поздних временах нужно последовательно увеличивать количество учитываемых координационных сфер.

Summary

The numerical algorithm is proposed for determining the momentum time correlation functions of a molecular crystal in terms of kinetic particle functions. The computer-aided calculation results of these functions are presented. A frequency spectrum of the momentum autocorrelation function contains all the characteristic features of the frequency spectrum of a molecular crystal.

Литература

1. Марч Н., Тоси М. Движение атомов жидкости / Пер. с англ., под ред. В. М. Глазова.— М.: Металлургия, 1980.— 296 с.
2. Динамические свойства твердых тел и жидкостей / Под ред. С. Лавси и Т. Шпрингера; Пер. с англ., под ред. Н. М. Плакиды.— М.: Мир, 1980.— 487 с.

3. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем.— М.: Наука, 1979.— 280 с.

4. Кулак М. И., Вихренко В. С. Исследование временных корреляционных функций с помощью кинетического уравнения.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. науки, 1980, № 6, с. 90—95.

5. Вихренко В. С., Кулак М. И. Метод приведенных динамических функций в теории временных корреляционных функций.— ДАН БССР, 1980, т. 24, № 2, с. 129—132.

6. Вихренко В. С., Кулак М. И. Исследование динамического поведения системы многих частиц.— В сб.: Теорет. и прикл. механика. Мн., 1982, вып. 9, с. 106—112.

7. Verlet L. Computer «Experiments» on Classical Fluids.— Phys. Rev., 1968, vol. 159, N 1, p. 98—103.

8. Поттер Д. Вычислительные методы в физике / Пер. с англ., под ред. Ю. И. Днестровского.— М.: Мир, 1975.— 329 с.

9. Dikey J. M., Paskin A. Computer Simulation of the Lattice Dynamics of Solids.— Phys. Rev., 1969, vol. 188, N 3, p. 1407—1418.

10. Вихренко В. С., Кулак М. И. Разностная схема системы микроскопических уравнений конденсированной среды.— ЖВМ и МФ, 1981, т. 21, № 5, с. 1249—1256.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
18.02.81

УДК 621.315.592

П. Ф. ЛУГАКОВ, Т. А. ЛУКАШЕВИЧ

О ПОЛОЖЕНИИ УРОВНЯ ФЕРМИ В ОБЛУЧЕННОМ КРЕМНИИ

При облучении кристаллов кремния *n*-типа, выращенных методом зонной плавки в вакууме (зонные), обычно имеет место *n* — *p* конверсия типа проводимости, смещение уровня Ферми (E_F) в нижнюю половину запрещенной зоны и стабилизация его в некотором интервале потоков бомбардирующих частиц у так называемого «предельного» положения $E_F = E_v + 0,39$ эВ, которое определяется, как предполагалось [1, 2], преимущественным накоплением дивакансий с донорным ($E_v + 0,27$ эВ) и акцепторным ($E_c - 0,54$ эВ) уровнями. Однако результаты исследований последних лет [3—5] свидетельствуют в пользу того, что уровень $E_c - 0,54$ эВ не принадлежит дивакансии, а переходу ее из нейтрального состояния в однократно отрицательное соответствует уровень $E_c - 0,40$ эВ. Поэтому требуются дополнительные исследования по выяснению природы радиационных дефектов (РД), ответственных за *n* — *p* конверсию типа проводимости и стабилизацию уровня Ферми, что и определило цель данной работы.

Использовались зонные кристаллы кремния *n*- и *p*-типа с исходным удельным сопротивлением $\rho = 200$ — 500 Ом·см и 700 — 40000 Ом·см соответственно. Сравнительные эксперименты были выполнены также на образцах *n*-кремния ($\rho = 200$ Ом·см), полученных вытягиванием из расплава по методу Чохральского (тянутые). Анализировались температурные зависимости коэффициента Холла (R_x) на различных этапах облучения или высокотемпературного (50 — 800 °С) отжига облученных кристаллов. Облучение ($t \leq 50$ °С) производилось гамма-квантами Co^{60} , электронами $2,5$; $3,8$; 10 МэВ, быстрыми реакторными нейтронами и протонами 640 МэВ.

Результаты эксперимента. На рис. 1, 2 приведены измеренные при $T = 300$ К дозовые зависимости R_x для зонных и тянутых кристаллов кремния, облученных электронами $3,8$ МэВ (1) и реакторными нейтронами и протонами 640 МэВ (2). Отметим следующие особенности: 1. При всех видах облучения тянутые кристаллы *n*-Si сохраняют исходный тип проводимости, а уровень Ферми при длительном облучении стремится к середине запрещенной зоны. 2. В зонном кремнии *n*-типа независи-