

# 半无限超晶格的原子均方位移

邢定钰 袁 俭<sup>1)</sup>

(南京大学固体物理研究所)

1985 年 9 月 6 日收到

## 提 要

本文在简立方晶体的简单模型下,应用格林函数方法计算了半无限超晶格中的原子均方位移,并讨论了表面和界面对晶格振动的效应。

## 一、引 言

晶体原子的均方位移是反映晶格振动的热力学性质的重要参量<sup>[1]</sup>。它与晶体的有效德拜温度、热膨胀系数以及晶格原子力常数的自洽谐振修正都有密切关系。固体熔化理论中的 Lindemann 假说<sup>[2]</sup>把原子均方位移与晶格常数的比值达到某一临界值( $\sim 10\%$ )作为晶格不稳定和熔化的起点,这一假说容易定性解释晶体表面熔点降低的现象<sup>[3]</sup>。晶体原子的均方位移在低能电子衍射的理论计算中占重要地位。它们在实验上可由低能电子衍射和穆斯堡尔效应来测定。

近年来人工合成的各种超晶格材料已引起人们广泛兴趣。这种材料是用溅射等技术在适当衬底上交替生长两种不同晶体的薄层而合成的,在晶体生长方向形成了新的超晶格周期结构。作者之一及其合作者曾讨论由超导体和正常导体组成的金属超晶格的电子谱<sup>[4]</sup>和超导临界温度<sup>[5]</sup>。本文推广应用文献[4]的方法计算半无限超晶格结构的原子均方位移。半无限超晶格结构可视为具有多个界面和一个自由表面的系统,因而它是研究表面和界面对晶格振动影响的理想结构。

为得到计算原子均方位移的解析公式,我们采用十分简化的晶格模型——Montroll-Potts 模型<sup>[6]</sup>(以下简称 M-P 模型),即只考虑最近邻原子相互作用的简立方结构,且中心和非中心力常数相同。M-P 模型对研究晶格振动的表面和界面效应是有效的,文献[6]用这一模型研究了晶体薄膜的原子均方位移,文献[7]用同一模型讨论了超晶格结构的表面声子色散关系。

## 二、模型和公式

假定超晶格结构是这样形成的:把晶体 A 薄层(含  $l_a$  个原子层)和晶体 B 薄层(含

1) 南京大学物理系 85 届毕业生。

$l_b$  个原子层) 沿 (001) 表面紧密接触, 形成一个有界面耦合的混合单元, 然后把这一混合单元作为基元, 沿垂直于界面方向重复无限排列, 得到半无限超晶格系统. 我们假定两种晶体是具有相同晶格常数的简立方结构, 它们的原子质量分别为  $M_a$  和  $M_b$ , 互作用力常数分别为  $\gamma_a$  和  $\gamma_b$ , 界面处两种不同原子的互作用力常数为  $\gamma'$ . 这样的模型系统在平行于界面的二维方向保持原来晶格的平移周期性, 但表面的存在破坏了垂直于界面方向的超晶格平移对称性, 故我们采用混合 Bloch-Wannier 表象.

半无限超晶格的原子均方位移  $\langle u_a(m)^2 \rangle$  和混合 Bloch-Wannier 表象中的声子格林函数矩阵元有如下关系<sup>[6]</sup>:

$$\langle u_a(m)^2 \rangle = (-k_B T/N^2) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{k_{\parallel}} G_{aa}(m, m, \mathbf{k}_{\parallel}, -\Omega_n^2). \quad (1)$$

这里  $m$  是平行于表面的各原子平面的指数,  $N$  是这一平面中包含的原子数目,  $\mathbf{k}_{\parallel}$  是平面布里渊区中的波矢,  $\Omega_n = 2\pi n k_B T/\hbar$  是 Matsubara 频率. 我们讨论温度高于德拜温度的经典极限, 在 [1] 式中对频率的求和只保留  $n = 0$  的项

$$\langle u_a(m)^2 \rangle = (-k_B T/N^2) \sum_{k_{\parallel}} G_{aa}(m, m, \mathbf{k}_{\parallel}, 0). \quad (2)$$

下面我们从晶体 A(B) 薄层格林函数  $U_{aa}(m, m, \mathbf{k}_{\parallel}, 0)$  出发, 先求出由两种晶体薄层组成的混合基元的格林函数  $D_{aa}(m, m, \mathbf{k}_{\parallel}, 0)$ , 然后再应用我们在文献[4]中发展的方法计算半无限超晶格的各原子平面层的声子格林函数  $G_{aa}(m, m, \mathbf{k}_{\parallel}, 0)$ , 最后用(2)式得到原子均方位移. 为书写方便, 在下面各个格林函数表达式中, 我们略去宗量  $\mathbf{k}_{\parallel}$  和  $\omega = 0$ , 以及下标  $a$ , 注意在 M-P 模型近似下, 对于原子偏振方向  $\alpha$ , 格林函数只有对角矩阵元.

### 1. 超晶格基元的格林函数

含有  $L$  个原子平面的晶体薄层的声子格林函数在 Bloch-Wannier 表象下的矩阵元是<sup>[6]</sup>

$$U(l, l') = \frac{1}{\gamma} \frac{1}{t^2 - 1} \left\{ t^{|l-l'+1|} + t^{l+l'} + \frac{t^{2L-1}}{1 - t^{2L-1}} (t^{-l} + t^{l-1})(t^{l'} + t^{-l'+1}) \right\}. \quad (3)$$

在  $\omega = 0$  情况下,  $t = \xi - (\xi^2 - 1)^{1/2}$ ,  $\xi = 3 - \cos k_x a - \cos k_y a$ .

把晶体 A 薄层(原子平面指数从 1 到  $l_a$ ) 和晶体 B 薄层(平面指数从  $l_a + 1$  到  $l_a + l_b$ ) 沿(001)表面紧密接触, 构成超晶格基元. 设  $\hat{D}_0$  和  $\hat{D}$  分别为没有界面耦合和有界面耦合的基元格林函数, 它们由 Dyson 方程相联系

$$D(l, l') = D_0(l, l') + \sum_{m, n} D_0(l, m) V(m, n) D(n, l'). \quad (4)$$

这里  $V(m, n)$  是界面耦合矩阵元.

$$V(m, n) = \gamma' (\delta_{m, l_a} - \delta_{m, l_a+1}) (\delta_{n, l_a} - \delta_{n, l_a+1}). \quad (5)$$

没有界面耦合的基元实际上是两个独立的晶体薄层, 故其格林函数是

$$D_0(l, l') = \begin{cases} U(l, l'; \gamma \rightarrow \gamma_a, L \rightarrow l_a) & 1 \leq l, l' \leq l_a, \\ U(l - l_a, l' - l_a; \gamma \rightarrow \gamma_b, L \rightarrow l_b) & l_a + 1 \leq l, l' \leq l_a + l_b, \\ 0 & \text{其它情况.} \end{cases} \quad (6)$$

由已知的  $D_0(l, l')$  和  $V(m, n)$ , 应用 Dyson 方程(4), 容易得到超晶格基元的格林函数  $D(l, l')$ .

对于  $1 \leq l, l' \leq l_a$ ,

$$D(l, l') = D_0(l, l') + D_0(l, l_a)[V(l_a, l_a)D(l_a, l') + V(l_a, l_a + 1)D(l_a + 1, l')],$$

$$D(l_a, l') = D_0(l_a, l') + D_0(l_a, l_a)[V(l_a, l_a)D(l_a, l') + V(l_a, l_a + 1)D(l_a + 1, l')],$$

$$D(l_a + 1, l') = D_0(l_a + 1, l_a + 1)[V(l_a + 1, l_a + 1)D(l_a + 1, l') + V(l_a + 1, l_a)D(l_a, l')].$$

联立上述方程, 可以得到

$$D(l, l') = D_0(l, l') + \gamma' D_0(l, l_a) D_0(l_a, l') / z. \quad (7a)$$

其中  $z = 1 - \gamma' D_0(1, 1) - \gamma' D_0(l_a + 1, l_a + 1)$ . 同理可求得在  $l_a + 1 \leq l, l' \leq l_a + l_b$  的情况下

$$D(l, l') = D_0(l, l') + \gamma' D_0(l, l_a + 1) D_0(l_a + 1, l') / z \quad (7b)$$

以及在  $1 \leq l \leq l_a, l_a + 1 \leq l' \leq l_a + l_b$  情况下

$$D(l, l') = -\gamma' D_0(l, l_a) D_0(l_a + 1, l') / z. \quad (7c)$$

并且有  $D(l, l') = D(l', l)$ . 把(3)式  $\hat{D}_0$  的具体表式代入(6)式, 可得到超晶格基元格林函数  $D(l, l')$  的解析表达式.

## 2. 半无限超晶格系统的格林函数

如图 1 所示, 在半无限超晶格的表面增加一个混合基元, 所得的系统应该和原来的超晶格系统恒同. 设  $G'$  为原来超晶格的声子格林函数,  $G$  为增加一个混合基元后的系统声子格林函数, 它们有关系式<sup>[4]</sup>

$$G(m, n) = G'(l_a + l_b + m, l_a + l_b + m). \quad (8)$$

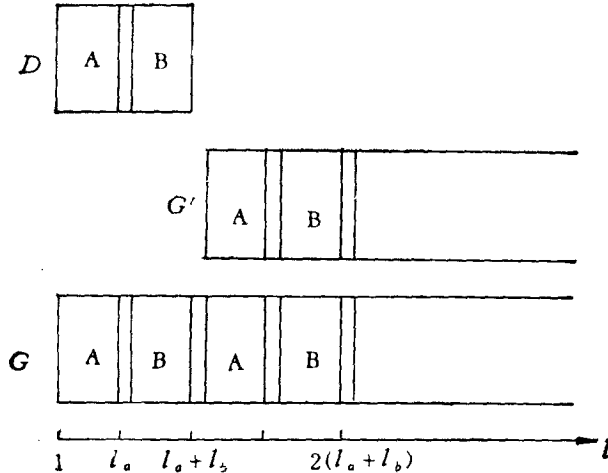


图 1

对于图 1 所表示的过程, 可以用 Dyson 方程将  $D$ ,  $G'$  和  $G$  联系起来, 其界面耦合矩阵元为

$$V(m, n) = \gamma'(\delta_{m, l_a + l_b} - \delta_{m, l_a + l_b + 1})(\delta_{n, l_a + l_b} - \delta_{n, l_a + l_b + 1}). \quad (9)$$

运用推导 (7a) 式的相同步骤, 联立 Dyson 方程组, 可得到半无限超晶格表面原子平面的格林函数

$$G(1, 1) = D(1, 1) + \gamma'D(1, l_a + l_b)^2/[1 - \gamma'D(l_a + l_b, l_a + l_b) - \gamma'G'(l_a + l_b + 1, l_a + l_b + 1)]. \quad (10)$$

考虑到  $G'(l_a + l_b + 1, l_a + l_b + 1) = G(1, 1)$ , 容易把上式写成  $G(1, 1)$  的二次方程

$$G(1, 1)^2 + bG(1, 1) + c = 0. \quad (11)$$

$$G(1, 1) = -b/2 - (b^2/4 - c)^{1/2}.$$

其中

$$b = D(l_a + l_b, l_a + l_b) - D(1, 1) - 1/\gamma',$$

$$c = D(1, l_a + l_b)^2 - D(1, 1)D(l_a + l_b, l_a + l_b) + D(1, 1)/\gamma'.$$

类似于(10)式, 可用 Dyson 方程求得超晶格表面基元任一原子平面的格林函数  $G(l, l')$ , ( $1 \leq l, l' \leq l_a + l_b$ )

$$G(l, l') = D(l, l') + \gamma'D(l, l_a + l_b)D(l', l_a + l_b)/z' \quad (12a)$$

$$z' = 1 - \gamma'D(l_a + l_b, l_a + l_b) - \gamma'G(1, 1). \quad (12b)$$

下面我们推导半无限超晶格系统中第  $N$  个基元第  $l$  个原子平面的格林函数的对角矩阵元, 其原子平面指数为  $N(l_a + l_b) + l$  ( $1 \leq l \leq l_a + l_b$ ), 继续应用图 1 表示过程的 Dyson 方程, 得到

$$G(N(l_a + l_b) + l, N(l_a + l_b) + l) = G'(N(l_a + l_b) + l, N(l_a + l_b) + l) + \gamma'G'(l_a + l_b + 1, N(l_a + l_b) + l)^2/z', \quad (13)$$

利用关系式(8)把上式右方  $G'$  化为  $G$  函数, 且对第一项迭代应用(13)式, 这样的步骤进行  $N$  次, (13)式右边变为

$$G(l, l) + \sum_{k=0}^{N-1} \gamma'^k G(1, k(l_a + l_b) + l)^2/z'.$$

其中

$$G(1, k(l_a + l_b) + l) = -\gamma'D(1, l_a + l_b)G'(l_a + l_b + 1, k(l_a + l_b) + l)/z'$$

$$= -\gamma'D(1, l_a + l_b)G(1, (k-1)(l_a + l_b) + l)/z'$$

$$= (-\gamma'D(1, l_a + l_b)/z')^k G(1, l).$$

最后(13)式可以化为

$$G(N(l_a + l_b) + l, N(l_a + l_b) + l) = G(l, l)$$

$$+ \sum_{k=0}^{N-1} \gamma'^k G(1, l)^2 [\gamma'D(1, l_a + l_b)/z']^{2k}/z'$$

$$= G(l, l) + \frac{\gamma'G(1, l)^2}{z'} \cdot \frac{1 - [\gamma'D(1, l_a + l_b)/z']^{2N}}{1 - [\gamma'D(1, l_a + l_b)/z']^2}. \quad (14)$$

上式右方各函数的解析表式都是已知的,  $D(1, l_a + l_b)$  由 (7c) 式给出,  $G(l, l)$ ,  $G(1, l)$  和  $z'$  由 (12a) 式和 (12b) 式给出. 这样我们求得了半无限超晶格各原子平面的声

子格林函数的解析表达式。它们由两部分组成，一部分与基元指数  $N$  无关，是无限超晶格系统的部分；另一部分随  $N$  变化，是表面效应的贡献，随  $N$  增大，这部分贡献迅速衰减为零。

### 三、数值结果和讨论

原子均方位移的计算步骤如下：由 (7a)–(7c) 式给出的超晶格基元格林函数  $D(l, l')$ ，先用 (11) 和 (12) 式计算表面原子层的格林函数  $G(1, 1)$  和表面基元各原子层的格林函数  $G(l, l')$ ，再用 (14) 式计算任意原子平面的声子格林函数，最后由 (2) 式，对格林函数的波矢宗量在整个平面布里渊区中求和得到半无限超晶格的原子均方位移。

对  $k_{||}$  的求和可以代之以积分，积分变量为  $\theta_1 = k_x a, \theta_2 = k_y a (-\pi \leq \theta_1, \theta_2 \leq \pi)$ ，这样 (2) 式化为

$$\langle u_a(m)^2 \rangle = (-k_B T / \pi^2) \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 G_{aa}(m, m; \theta_1, \theta_2). \quad (15)$$

其中被积函数中的积分变量仅以  $(\cos\theta_1 + \cos\theta_2)$  的形式出现，若做变数变换  $u = \cos\theta_1, y = \cos\theta_1 + \cos\theta_2$ ，(15) 式可约化为

$$\begin{aligned} \langle u(m)^2 \rangle = & (-k_B T / \pi^2) \int_0^2 [G(m, m, y) + G(m, m, -y)] \\ & \times F\left(\frac{\pi}{2}, (4 - y^2)^{1/2}/2\right) dy. \end{aligned} \quad (16)$$

其中  $F\left(\frac{\pi}{2}, k\right) = \int_0^{\pi/2} d\phi / (1 - k^2 \sin^2 \phi)^{1/2}$  是第一类完全椭圆积分。由于格林函数的解析表式比较复杂，我们选择了几组数据对 (16) 式数值积分，得到了半无限超晶格各原子平面的原子均方位移的变化曲线 (图 2 至图 4)，它们反映了表面和界面对晶格振动的重要影响。

图 2 给出了  $r_a = r_b > r'$  的情况，由于界面耦合常数较小，导致界面附近原子均方位移的增大。表面可视为界面力常数等于零的特例，故表面附近原子均方位移增长最大。原子均方位移的增大意味着有效力常数的减小和声子谱的软化 (声子谱峰值向低频端移动)。

为对比起见，我们用圆点标出了  $r' = r_a = r_b$  情况的  $\langle u^2(l) \rangle$  值，这实际上是只有一个表面的半无限晶体 A 系统。

图 3 和图 4 同时给出了在  $r_a < r_b$  情况下的超晶格表面基元和内部基元各

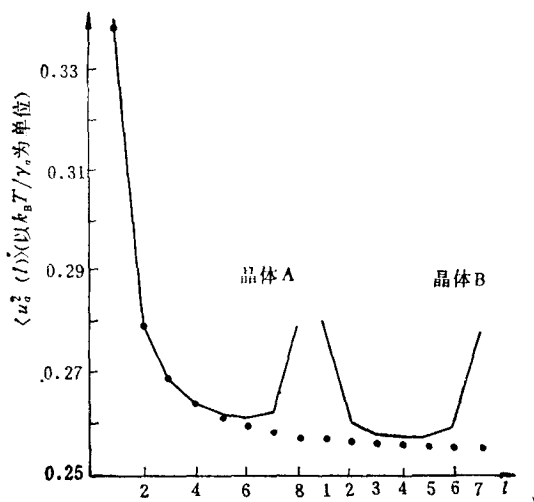


图 2 半无限超晶格 ( $r_a = r_b = 2r'$ ) 表面基元的原子均方位移随原子层指数的变化曲线

原子平面的原子均方位移，分别用实线和虚线表示。注意晶体 A 和 B 两区域的  $\langle u^2(l) \rangle$  有不同的标度，分别以  $k_B T / r_a$  和  $k_B T / r_b$  为单位。先考察图 3 虚线表示的没有表面效

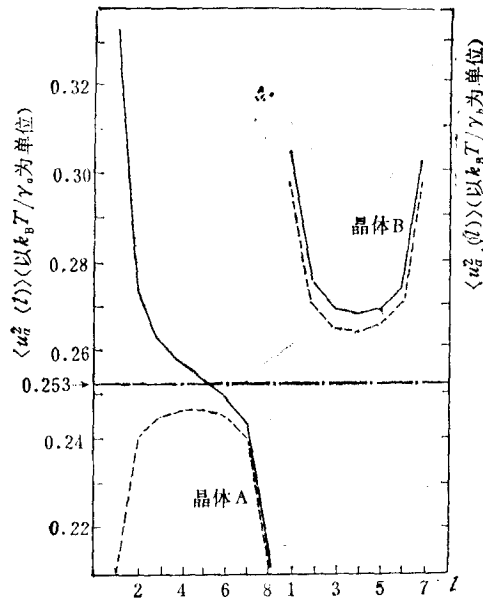


图 3

$$r_b = 3r_a = 2r'$$

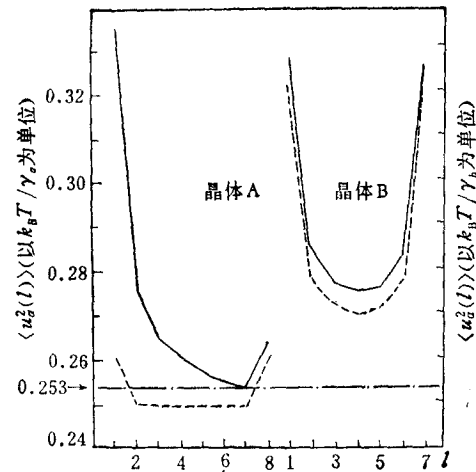


图 4

$$r_a = 0.3r_b = 2r'$$

应的内部基元的  $\langle u^2(l) \rangle$ , 相对于大块均匀晶体的  $\langle u^2(l) \rangle = 0.253k_B T / \gamma_0^{[6]}$ , 晶体 A 一侧的  $\langle u^2(l) \rangle$  都减小, 晶体 B 一侧的都增加, 且越接近界面的平面,  $\langle u^2(l) \rangle$  的变化幅度越大。这是因为在  $r_a < r' < r_b$  情况下, 界面效应使晶体 A 和晶体 B 的有效力常数分别增加和减小, 它们的声子谱分别硬化和软化<sup>[8]</sup>。图 3 实线表示的表面基元的  $\langle u^2(l) \rangle$  都比内部基元的大, 这显然是表面效应所致。尤其在 A 原子区域, 使  $\langle u^2(l) \rangle$  增大的表面效应和使  $\langle u^2(l) \rangle$  减小的界面效应相互竞争, 导致表面几层软化和里面几层硬化的结果, 而在 B 原子区域, 表面效应加强了  $\langle u^2(l) \rangle$  的增大。图 4 有与图 3 类似的结果, 所不同的是  $r' < r_a < r_b$ , 这样除了上面讨论的表面和界面效应外, 还有较小的  $r'$  引起界面两侧原子的均方位移的增加, 这导致了内部基元的晶体 A 一侧最靠近界面的一层原子的  $\langle u^2(l) \rangle$  反而增大的结果。

感谢龚昌德教授的大力支持。

### 参 考 文 献

- [1] A. A. Maradudin, R. F. Wallis and L. Dobrynski, in "Surface Phonons and Polaritons", Handbook of Surfaces and Interfaces, Vol. III, Chapter 2(1980).
- [2] F. A. Lindemann, *Phys. Z.*, **11**(1910), 609.
- [3] J. W. M. Frenken and J. F. van der Veen, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 134.
- [4] 邢定钰、龚昌德, 物理学报, **31**(1982), 633.
- [5] 龚昌德、邢定钰、刘楣, 物理学报, **33**(1984), 967.
- [6] P. Mazur and A. A. Maradudin, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 2996.
- [7] B. Djafari-Rouhani, L. Dobrynski and O. H. Duparc, in "Vibrations at Surfaces", eds. C. R. Brundle and H. Morawitz, Part A, p. 119(1980).
- [8] 邢定钰、龚昌德, 低温物理, **5**(1983), 1.

## MEAN-SQUARE DISPLACEMENTS OF ATOMS IN A SEMI-INFINITE SUPERLATTICE

XING DING-YU YUAN JIAN

*(Institute of Solid State Physics, Nanjing University)*

### ABSTRACT

On the basis of a simple model of a simple cubic crystal and by using the Green's function method, calculations are carried out on the mean-square displacements of atoms in a semi-infinite superlattice. The effect of surface and interfaces on lattice vibration are discussed.