

层状材料中一个简单晶格模型的比热计算

邹南之 梁凯峰 林志成

中山大学物理系, 广州, 510275

1990 年 7 月 12 日收到

本文采用 Born 势和简单立方结构计算了层状材料的晶格比热, 发现当层状材料层厚较小时(约在十几层以内), 界面态对晶格比热有明显影响。但随层厚增大, 比热下降, 且基本与界面态及层厚无关。文中还比较了准周期超晶格与周期超晶格两者的晶格比热。

PACC: 6865; 6540

很多材料都具有层状结构, 如 70 年代发展起来并有重大应用前景的层状化合物、多量子阱材料^[1,2]。从 80 年代开始, 随着分子束外延技术的发展, 已经在实验室里制备出高质量的金属超晶格, 特别是过渡金属材料超晶格, 具有非常清晰的界面^[3,4]。目前所研究的层状材料通常都具有很好的周期性结构, 周期从几埃到几百埃。这些材料既有半导体, 也有金属、磁性材料、超导材料等, 它们都表现出很多有趣的性质。最近引起广泛注意的高 T_c 超导材料也有典型的层状结构^[5]。除了周期性的层状材料外, 还制备成了准周期排列的层状材料, 如按 Fibonacci 序列排列的多量子阱结构^[6]。这种层状材料的元激发谱具有自相似性^[7,8]。

层状材料的晶格性质也是一个有趣的课题。层状材料有多界面, 声子传播时不断被反射, 形成调制波, 存在色散, 并存在很多禁带, 与均匀材料相比, 声子谱有很大改变^[9], 且在界面附近还出现一些局域的声子界面态。局域声子态密度的计算表明^[10], 界面附近的局域声子态密度与内部其他层的局域声子态密度有明显的区别, 这些界面态对晶格的性质亦会产生影响。我们曾经计算了层状材料原子均方位移^[11], 界面附近原子均方位移与层内有差别, 这个差别与层的厚度有关, 说明界面态亦受层厚影响。晶格比热为声子态密度的综合结果, 本文研究在层状材料中层厚及界面态等对晶格比热的影响。

我们采用 Born 势^[12]和简单立方结构计算了层状材料的晶格比热 c_v , 德拜温度 θ_D 等物理量。Born 势计入了原子间互作用的中心力常数 α_{ij} 和非中心力常数 β_{ij} , 其相互作用势的形式为

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \{(\alpha_{ij} - \beta_{ij})[(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot \mathbf{r}_{ij}]^2 + \beta_{ij}(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^2\}. \quad (1)$$

其中求和对最近邻进行, $\mathbf{r}_{ij}$ 表示相邻两格点连线上的单位矢量, $\mathbf{u}_i$ 表示第 i 个格点上原子位移。我们记构成层状系统的两种材料原子相互作用参数分别为 α_A, β_A 和 α_B, β_B , 质量为 M_A, M_B , 两种材料界面之间耦合参数为 α, β 。两种材料可以以一定的层厚 L_A 和 L_B 按周期排列 $ABAB \cdots$, 构成周期超晶格, 或按 Fibonacci 序列排列构成准周期超晶格

ABAAB... 晶格平均每格点比热的计算公式为

$$c_v = \frac{1}{4k_B T} \int_0^\infty f(T, \omega) \rho(\omega) d\omega, \quad (2)$$

其中

$$f(T, \omega) = \left(\frac{\hbar\omega}{\sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \right)^2, \quad (3)$$

$\rho(\omega)$ 为声子态密度, 由晶格动力学方程求出^[13]. 在数值计算过程, 我们取周期超晶格样品长度为 300 个周期, 以减少内存.

晶格比热 c_v 的低温行为取决于声子态密度的低频部分, 高频部分的贡献可以忽略. 周期超晶格低频声子的色散关系类似于均匀系统, 调制效应并不明显, 色散也非常弱, 只是声速依赖于构成超晶格两种组份的力学性质^[9], 因而德拜理论适用, 在温度 T 趋于零时, $c_v \propto T^3$. 用格林函数方法计算比热的低温特性所得结果亦支持这一点^[14].

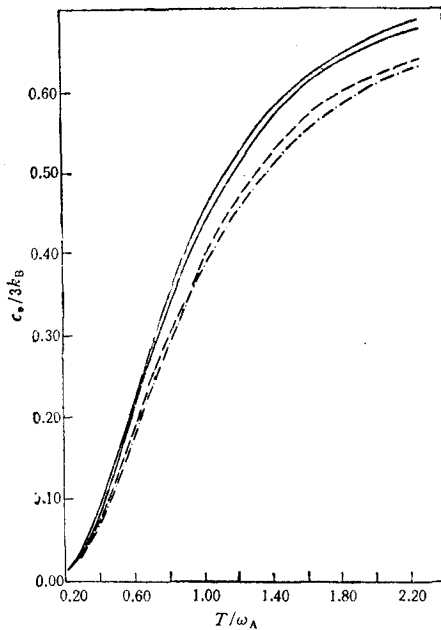


图1 层厚 $L_A = L_B = 6$ 时周期超晶格晶格比热随温度的变化 取 $\alpha_A/\beta_A = \alpha_B/\beta_B = \alpha/\beta = 1$, $\omega_A = (\frac{\alpha_A}{M_A})^{1/2}$; 曲线 a 为 $\frac{\alpha_B}{M_B}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 2.0$, $\frac{\alpha}{M}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 1.0$; 曲线 b 为 $\frac{\alpha_B}{M_B}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 2.0$, $\frac{\alpha}{M}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 2.0$; 曲线 c 为 $\frac{\alpha_B}{M_B}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 3.0$, $\frac{\alpha}{M}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 1.5$; 曲线 d 为 $\frac{\alpha_B}{M_B}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 3.0$, $\frac{\alpha}{M}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 3.0$

集中在某一些区域, 在温度不同时对比热的贡献自然不同.

图2和图3为不同温度下比热对层厚的依赖关系. 图中界面耦合参数取为两种组份原子作用力常数的平均值. 结果表明, 随着层厚的增加, 比热下降, 其原因可能是随着层厚的增加, 两个扩展态之间的界面态在态密度中所占比重下降, 但不能肯定是否其他晶格

图1给出了层厚 $L_A = L_B = 6$ 时周期超晶格晶格比热随温度的变化. 当温度 T 趋于零时, c_v 以 T^3 趋于零. 而在高温, c_v 趋于经典极限 $c_v/3k_B = 1$. 图1中曲线 a, b 和 c, d 分别对应于不同的体内原子相互作用力常数, 前者小于后者, 声子态密度低频部分更丰富. 在 c_v 计算公式(2)中, $f(T, \omega)$ 为 ω 的单调减函数, 低频声子谱部分态密度大, c_v 亦会大一些. 另一方面, 通常界面耦合参数变化主要引起声子谱界面局域态密度发生改变. 图中曲线 a 和 b, c 和 d 的差异源于界面耦合参数不同. 这个差异说明在 $L_A = L_B = 6$ 时界面态在声子态密度还能占一个较明显的比例, 界面耦合参数改变, 晶格比热亦有明显的变化. 一般来说, 界面耦合参数增大, 声子态密度硬化, c_v 减小. 不过这个影响与温度有关, 这一点在 c, d 两条曲线表现得比较清楚: 在某些温区, 两条曲线基本重合, 但在其他一些温区, 又有较明显的差别. 实际上在声子态密度中, 界面态是

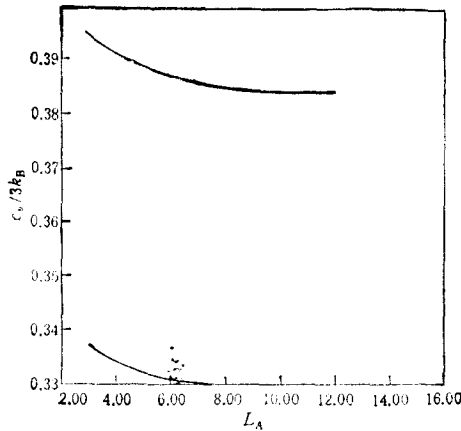


图2 温度 $T/\omega_A = 0.98$ 时周期超晶格晶格比热随层厚的变化 取 $\alpha_A/\beta_A = \alpha_B/\beta_B = \alpha/\beta = 1$;
 $\frac{\alpha_B}{M_B} / \frac{\alpha_A}{M_A} = 3.0$; $\frac{\alpha}{M} / \frac{\alpha_A}{M_A} = 1.5$; 曲线 a 为
 $L_A = L_B$; 曲线 b 为 $L_A = L_B/2$

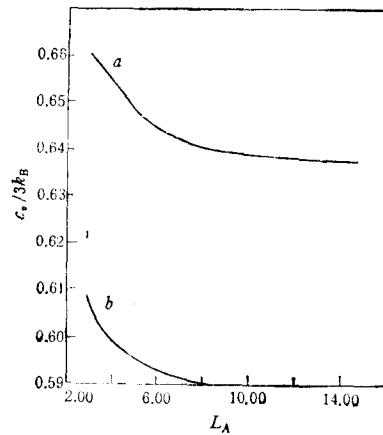


图3 温度 $T/\omega_A = 2.26$ 时周期超晶格晶格比热随层厚的变化 参数同图2; 曲线 a 为 $L_A = L_B$;
 曲线 b 为 $L_A = \frac{1}{2} L_B$

模型亦有这个现象,因为不同晶格模型界面声子性质会有很大差别。从图中还可以看出,当各层的厚度大于10时,晶格比热基本不再随层厚改变,意味着这时界面态在声子态密度中所占的比例已经很小。晶格比热达到稳定时所对应层厚的值与 L_A/L_B 的比例有关。比较两个图(图2和图3)中的 a, b 两条曲线, L_A 和 L_B 两者不相同晶格比热较快达到饱和。

前面提到在温度 T 趋于零时,周期超晶格晶格比热 c_v 亦服从德拜理论的结果。但 $c_v \propto (T/\theta_D)^3$ 的关系通常只能在极低温度才成立。当温度升高时,德拜温度将会与温度有关^[15]。图4给出了周期超晶格德拜温度 θ_D 相对于某一种组份德拜温度的比值随温度变化。图中两条曲线是层厚 $L_A = L_B = 6$ 时两组界面耦合参数的计算结果,标出了 θ_D 相对于较软的材料A的值。由于受另一种组份的影响,这个比值应大于1。结果表明,随温度升高,这个比值不断下降。界面耦合参数的改变,对曲线亦有影响。

对于A, B两种组份按Fibonacci序列排列所构成的准周期超晶格,其声子谱亦有很明显的自相似结构,不过其低频声子还是扩展态^[16,17],晶格比热的低温行为仍为 T^3 。但由于声子谱存在很多能隙,比热的值将会受到影响,图5给出了准周期超晶格晶格比热与周期超晶格晶格比热的差异。由于在低频准周期超晶格声子谱有很多能隙存在,故其晶格比热在低温区小于周期超晶格,但在频率较高的区域,准周期超晶格声子谱的能隙小于周期超晶格声子谱能隙,随着温度上升,更大区域的声子态密度对晶格比热有贡献,准周期超晶格晶格比热大于周期超晶格晶格比热。图5中取 $L_A = L_B = 6$,所以界面耦合参数亦有影响。

晶格比热是反映声子态密度的整体行为。本文计算了超晶格晶格比热随温度、层厚改变的一些性质。通常当层厚在十几层以内,界面态对晶格比热有较明显的影响。随着层厚的增加,晶格比热下降,受层厚及界面态的影响亦很弱。界面态对晶格比热的影响亦与温度有关。我们还比较了准周期超晶格与周期超晶格晶格比热的计算结果。在低温

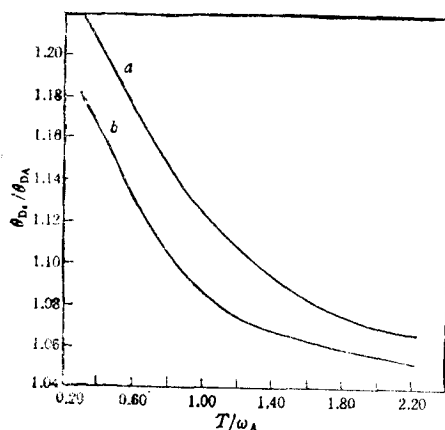


图4 周期超晶格德拜温度与组份A德拜温度比值随温度的变化 取 $L_A = L_B$; $\alpha_A/\beta_A = \alpha_B/\beta_B = \alpha/\beta = 1$; 曲线a为 $\frac{\alpha_B}{M_B}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 3.0$, $\frac{\alpha}{M}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 1.5$; 曲线b为 $\frac{\alpha_B}{M_B}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 3.0$, $\frac{\alpha}{M}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 3.0$

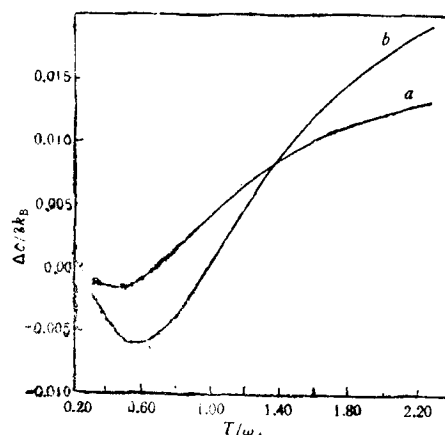


图5 准周期超晶格晶格比热与周期超晶格晶格比热的差随温度的变化 $\Delta c = c_{\text{准周期}} - c_{\text{周期}}$; 取 $L_A = L_B = 6$; $\alpha_A/\beta_A = \alpha_B/\beta_B = \alpha/\beta = 1$; 曲线a为 $\frac{\alpha_B}{M_B}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 3.0$, $\frac{\alpha}{M}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 1.5$; 曲线b为 $\frac{\alpha_B}{M_B}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 3.0$, $\frac{\alpha}{M}/\frac{\alpha_A}{M_A} = 3.0$

区,由于能隙存在,准周期超晶格晶格比热略小些,在高温区则大于周期超晶格晶格比热,但这个差别很小。

本工作受到中山大学高等学术中心及中山大学基金资助。

- [1] T. H. Ghalle, A. Menth, F. J. Di Salvo and F. R. Camble, *Phys. Rev. Lett.*, **27**(1976), 314.
- [2] A. C. Tselis and J. J. Quinn, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 3318.
- [3] C. S. Chun, G. G. Zhemg, J. L. Vicent and J. K. Schuler, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 4915.
- [4] D. R. Broussard and T. H. Geballe, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 664.
- [5] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys. B*, **64**(1986), 189.
- [6] R. Merlin, K. Bajema, R. Clarke, F. -Y. Juang and P. K. Bhattacharya, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 1768.
- [7] M. Kohmoto and Y. Oono, *Phys. Lett.*, **102A**(1984), 145.
- [8] P. Hawrylak and J. J. Quinn, *Phys. Rev.*, **B37**(1986), 380.
- [9] Zou Nan-zhi, Gong Chang-de, *Chinese Phys. Lett.*, **1**(1984), 77.
- [10] 邢定钰、龚昌德, *低温物理*, **5**(1983), 1.
- [11] Zou Nan-zhi, Xing Ding-yu and Gong Chang-de, *Commun. in Theor. Phys.*, **4**(1985), 425.
- [12] A. A. Maradudin and E. W. Montroll, *Theory of Lattice Dynamics in Harmonics Approximation*, Academic Press, (1971).
- [13] L. Dobrzynski, *Handbook of Surface and Interface Vol. 3*, Ed. A. A. Maradudin and R. F. Wallis, Gorland STPM Press, (1980).
- [14] Zou Nan-zhi *et al.*, Submitted to *Phys. Rev. B*.
- [15] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, Academic Press, (1976).
- [16] K. Machida and M. Fujita, *J. Phys. Soc. of Japan*, **55**(1986), 1799.
- [17] Zou Nan-zhi, *et al.*, *J. Phys. A*, to be Published.

CALCULATION OF LATTICE HEAT CAPACITY OF LAYERED MATERIAL BASED ON A SIMPLE MODEL

ZOU NAN-ZHI LIANG KAI-FENG LIN ZHI-CHENG

Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou, 510275

(Received 12 July 1990)

ABSTRACT

We calculate the lattice heat capacity of layered material based on a simple model with cubic structure and Born potential. It is shown that interface states affect the lattice capacity obviously when the thickness of layer is relatively small (less than several tens of single layers). With the increasing of thickness of the layer, the lattice capacity decreases and is nearly independent of interface states and the thickness of the layer. We also give a comparison of the lattice capacity of aperiodic superlattice with that of periodic superlattice.

PACC: 6865; 6540