

# 金属超晶格的理论研究<sup>1)</sup>

蔡建华

(交通大学(上海)物理系)

(南京大学固体物理所)

近年来发展的层状金属或金属超晶格<sup>[1,2]</sup>开始受到注意,实验发现了它们的一些有趣的性质,有的已经得到实际应用.本文试图对有关的理论工作作一评述.

## 一、电子和声子结构

金属超晶格是由交替堆垛的不同金属层组成.它有下列特点:尽管层的厚度可以达到原子的尺度,每一层中的原子仍能排列成规整点阵;层间的界面能达到相当清晰的程度;在与界面垂直的方向上存在相当严格的超晶格序.

### 1. 过渡金属超晶格的电子结构

我们建立了计算过渡金属超晶格电子结构的格林算子方法<sup>[3]</sup>.以简单立方金属为例.在混合的 Bloch-格点表象中将大块金属中电子的紧束缚近似(只计最近邻间跳跃)哈密顿写成

$$H_b = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \{ |\mathbf{k}, \alpha\rangle W(\mathbf{k}) \langle \mathbf{k}, \alpha| + |\mathbf{k}, \alpha\rangle T \langle \mathbf{k}, \alpha + 1| + |\mathbf{k}, \alpha\rangle T \langle \mathbf{k}, \alpha - 1| \}, \quad (1)$$

$\mathbf{K}$ 为  $x-y$  平面上的 Bloch 矢量,而  $\alpha$  标记垂直于  $z$  轴的各原子平面.对于  $H_b$ ,加上解理项

$$V = -T(|\mathbf{k}, 0\rangle \langle \mathbf{k}, 1| + |\mathbf{k}, 1\rangle \langle \mathbf{k}, 0| + |\mathbf{k}, l\rangle \langle \mathbf{k}, l+1| + |\mathbf{k}, l+1\rangle \langle \mathbf{k}, l|) \times \langle \mathbf{k}, l| + U(|\mathbf{k}, 0\rangle \langle \mathbf{k}, 0| + |\mathbf{k}, 1\rangle \langle \mathbf{k}, 1| + |\mathbf{k}, l\rangle \langle \mathbf{k}, l| + |\mathbf{k}, l+1\rangle \langle \mathbf{k}, l+1|), \quad (2)$$

就得到由  $l$  个原子平面组成的金属膜中电子的哈密顿  $H_f = H_b + V$ . (2) 式中  $U$  代表解理造成电子重新分布而导致的自洽势修正.我们假定仅在最表面的原子平面上,  $U \neq 0$ . 对应

于  $H_f$  的格林算子矩阵元  $\langle \mathbf{k}, \alpha | G_f(E) | \mathbf{k}, \beta \rangle$ ,  $1 \leq \alpha, \beta \leq l$ , 可从 Dyson 方程

$$G_f(E) = G_b(E) + G_b(E) V G_f(E) \quad (3)$$

解出,其中  $G_x = (E - H_x - i0^+)^{-1}$ ,  $x = f, b$ .

令  $\langle \mathbf{k} \alpha | G_p(E) | \mathbf{k}, \beta \rangle$  为交替堆垛的 A, B 金属膜的格林算子(图 1).

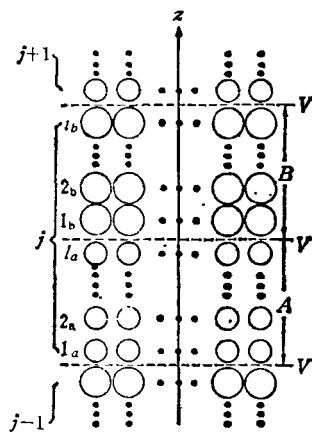


图 1 作紧束缚计算用的简单 LUCS 模型 (图中标明原子平面的编号)

$$\langle \alpha | G_p(E) | \beta \rangle = \begin{cases} \langle \alpha | G_{fA}(E) | \beta \rangle & (1_a \leq \alpha, \beta \leq l_a), \\ \langle \alpha | G_{fB}(E) | \beta \rangle & (1_b \leq \alpha, \beta \leq l_b), \\ 0 & (\text{其它情形}). \end{cases} \quad (4)$$

在相邻膜间引入耦合势

$$V' = t(|j, l_b\rangle \langle j+1, 1_a| + |j, 1_b\rangle \langle j+1, 1_a| + |j, l_a\rangle \langle j, 1_b| + |j, 1_a\rangle \langle j-1, l_b|), \quad (5)$$

可以再次从 Dyson 方程解出超晶格的格林算子  $G_s(E)$ . 求解时需要过渡到以  $|\mathbf{k}, \kappa, \alpha\rangle$  为

1) 本工作是中国科学院科学基金资助的项目;本文是根据作者在第十七届国际低温物理会议上的报告<sup>[1]</sup>改写而成.

基的表象去。这里  $k$  是沿  $z$  方向的 Bloch 波矢, 而  $\alpha$  标记一个超元胞内的原子平面。在引入耦合后, 不同金属膜间发生电子转移, 直至达到统一的 Fermi 能为止。因此在计算  $G_i$  时, 应在 (4) 式中分别以  $E + v_a$  和  $E + v_b$  代替  $G_{iA}$  和  $G_{iB}$  中的  $E$ 。我们假定  $v_a$  和  $v_b$  是常数。

众所周知,  $\langle k, \kappa, \alpha | G_i | k\kappa, \alpha \rangle$  的奇异性决定电子能谱, 而从它的虚部对  $k$  和  $\kappa$  的积分可投影在各原子平面上的电子态密度 (DOS)。图 2 和图 3 是计算结果的例子。

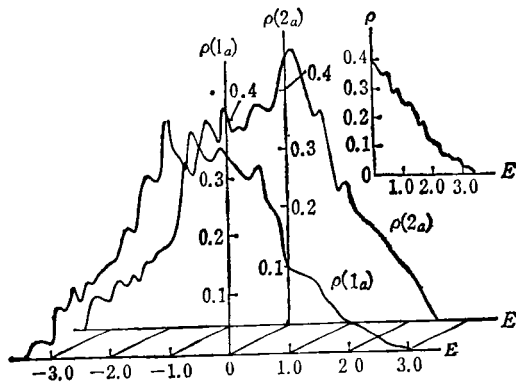


图 2 4 + 4LUCS 的 LDOS 参数为  $U_a = U_b = 0$ ,  $T_a = T_b = t = 0.5$ ,  $v_a = -v_b = 0.5$ ; 在此情形下,  $\rho(1_b) = \rho(1_a)$ ,  $\rho(2_b) = \rho(2_a)$ ,  $\rho(4_a, E) = \rho(4_b, E) = \rho(1_a, -E)$ ,  $\rho(3_a, E) = \rho(3_b, E) = \rho(2_a, -E)$ ; 右上角的插图给出  $\rho(E) = \frac{1}{2} [\rho(1_a) + \rho(2_a)]$  的曲线, 它对于  $\pm E$  为对称

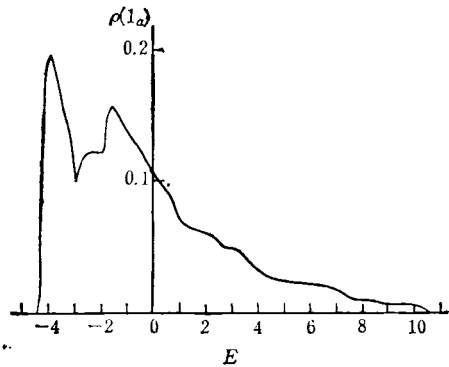


图 3 f.c.c./f.c.c. LUCS 投影在 A 种金属膜的 (111) 面的第一层原子平面上的局域态密度<sup>[4]</sup>

分析表明, 金属超晶格中可以存在三类电子态: 扩展态, 其中电子波函数在两种金属层中均有行波形式; 部分局域态, 其中电子波函数在进入一种金属层时呈指数衰减; 界面态, 其中

电子波函数完全局限在各个界面附近。在后两类局域态中, 电子沿  $z$  方向的有限质量很大。

为了验证上面的假设,  $U$  仅在最邻近界面的原子平面上不为零及  $v$  在每一种金属层中是常数, 我们用矩阵方法在紧束缚近似下作了自洽的计算<sup>[5]</sup>, 结果如图 4 所示。

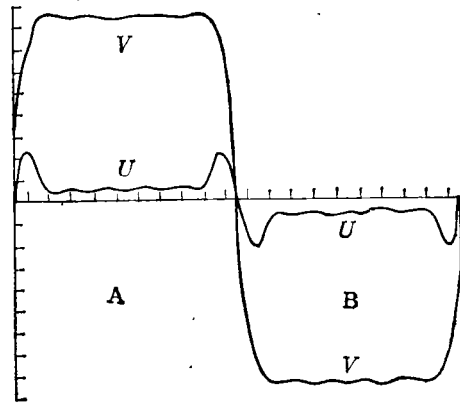


图 4 10 + 10 s.c./s.c. 超晶格的自洽势修正与静电势  $d = 3$  Bohr 半径;  $T_a = T_b = t = 7.5\text{eV}$

## 2. 简单超金属晶格的电子结构

Kochler<sup>[6]</sup> 曾经作了 Au/Al 超晶格的赝势计算。但他预先假定不存在电子转移。为此必须在每个界面两侧引入高达几十至几百伏的电势差, 以保持每一层的电中性。这显然是不合理的。我们提出了一种自洽的赝势方法<sup>[7]</sup> 并对 Pb/Al 超晶格作了计算。为了减轻计算数值的工作量, 利用了超晶格的结构特性。

将赝势作如下的分解:

$$V_p(\mathbf{r}) = \bar{V}_p(z) + \delta V_p(\mathbf{r}), \quad (6)$$

其中  $\bar{V}_p(z)$  是  $V_p(\mathbf{r})$  对  $x$  和  $y$  的平均值, 而

$$\delta V_p(\mathbf{r}) = \sum_{G_x, G_y \neq 0} V_p(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (7)$$

$G_x$  和  $G_y$  是倒格点  $\mathbf{G}$  的  $x$  和  $y$  分量, 因为主要在  $z$  方向可能存在 Friedel 振荡现象, 而原则上赝势是平缓变化的。我们在  $z$  方向作自洽计算, 而将  $\delta V_p$  的影响作为对自洽计算结果的微扰修正。

$$\begin{aligned} \varphi''_{v k_z}(z) - [k_x^2 + k_y^2 - \bar{V}_p(z) \\ - E_v(\mathbf{k})] \varphi_{v k_z} = 0, \quad (8) \end{aligned}$$

$\bar{V}_p$  决定赝波函数  $\Phi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varphi_{v k_z}(z) \exp(ik_x x +$

$ik_y y$ ), 它给出赝电荷密度

$$n(\mathbf{z}) = \sum_{\mathbf{r}} \int_{E_p < E_F} d^3k \Phi_{\mathbf{r}k}^*(\mathbf{r}) \Phi_{\mathbf{r}k}(\mathbf{r}). \quad (9)$$

后者又反过来确定赝势:

$$\bar{V}_p(\mathbf{z}) = -8\pi \int_0^z dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 n(z_2) + E_{xc}[n(\mathbf{z})], \quad (10)$$

$E_{xc}$  是交换-关联能。(8)至(10)式构成自洽方程组。作为初始投入的数据,我们引用大块金属的赝势。

结果表明,特别是在  $k_x$  方向上,存在复杂的亚带结构。在调制周期  $\lambda$  小时, Fermi 面接近球形;  $\lambda$  大时, 偏离球形,但在扩展的  $\mathbf{k}$  空间中大致仍是球状。在一个超元胞含 5 到 10 个原子平面时, 偏离球形最甚。这也正是超晶格的各种反常与转换(crossover)现象通常发生的区域。

### 3. 其它关于电子结构的计算

Jarlborg 和 Freeman<sup>[8]</sup> 用 LCMTO 方法对 Cu/Ni 超晶格作了研究,但他们没有计入存在界面态的可能性。我们给出包括丸盒轨道与界面平面波轨道<sup>[9]</sup>的线性组合的表述<sup>[3]</sup>。

上述计算均假定界面是绝对清晰的,实际界面两侧不可避免地存在一定程度的原子混杂。当混杂较多时,超晶格成为调制合金(CMA)。张肇庆<sup>[10]</sup>及 Gonis 和 Flevaris<sup>[11]</sup>将 CPA 方法推广到了这种情形。但对于实例进行计算时,工作量将是很大。熊诗杰<sup>[12]</sup>结合紧束缚近似作了简化,作了具体的计算。熊诗杰还作了由无序金属膜组成的超晶格的计算<sup>[13]</sup>。结果表明,局域态不仅在带尾中,也可在能带中间出现。

我们也计算了金属/半导体超晶格电子结构<sup>[14]</sup>,结果与判断激子超导的现实性可能有关。此外我们还作出了另一形式的格林算子理论<sup>[15]</sup>,对实际例子的计算正在进行中。

### 4. 声子结构<sup>[16]</sup>

将大块晶体的弹性势能写成

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{(n,n')} \sum_{i,i'=x}^z K_{ii'}(n,n') u_i(n) u_{i'}(n'), \quad (11)$$

其中  $n, n'$  标记各格点,  $u_i(n)$  是第  $n$  格点上原子位移的第  $i$  分量。对  $(n, n')$  求和号上的一撇表示只计入近邻与次近邻间相互作用。以简单立方结构为例,不难算得动力学矩阵为

$$D_{ij'}(\mathbf{q}) = W_{ij'}(\mathbf{k}) + T_{ij'}(\mathbf{k}) \cos(k_x d), \quad (12)$$

其中  $\mathbf{q} = (\mathbf{k}, K_x)$ ,  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ , 而

$$\begin{aligned} W_{ij'} &= 2(K_{ij'}/M) [\cos(k_x d) + \cos(k_y d)] \\ &\quad + 4(K'_{ij'}/M) \cos(k_x d) \cos(k_y d), \\ T_{ij'} &= 2(K_{ij'}/M) + 4(K'_{ij'}/M) [\cos(k_x d) \\ &\quad + \cos(k_y d)]. \end{aligned} \quad (13)$$

在混合的 Block-格点表象中,  $D_{ij'}$  的非零元素

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}, \alpha | D_{ij'} | \mathbf{k}, \alpha \rangle &= W_{ij'}(\mathbf{k}), \\ \langle \mathbf{k}, \alpha | D_{ij'} | \mathbf{k}, \alpha \pm 1 \rangle &= T_{ij'}(\mathbf{k}). \end{aligned}$$

因此,通过声子格林算子

$$G(\omega^2) = (\omega^2 - D_{ij'} - i_0^+)^{-1},$$

可以按照和本文第一部分第一节平行的方法来得到声子谱和声子态密度。

引入简化的 CPA,熊诗杰<sup>[17]</sup>也研究了 CMA 的声子结构。

## 二、若干物理性质的理论研究

### 1. 超模量效应

金属超晶格的最引人注目的性质之一是在一些 CMA 如 Ag/Pd, Cu/Pd, Cu/Ni, Au/Ni 中发现的超模量效应。当调制周期在 20 Å 左右时,杨氏模量增强到均匀合金的 2 至 8 倍,甚至超过金刚石。Henin 和 Pickett<sup>[18]</sup>将此现象诱之于超晶格 Brillouin 边界与 Fermi 面相切时出现的奇异性。Pickett 承认按此解释, Au/Cu 超晶格也应该呈现实验未能观察到的超模量效应。我们认为这起源于电荷转移的效应<sup>[19]</sup>。电荷转移使超晶格中出现调制的静电场,从而导致与调制周期有关的静电能。

计算静电能的最简便方法是采用 Thomas-Fermi 近似。令  $V(\mathbf{x})$  为 CMA 中的静电势,  $n(\mathbf{x})$  为电子密度,则在 Rydberg 单位制中,

$$\begin{aligned} V''(\mathbf{x}) &= -8\pi [n(\mathbf{x}) - n_0(\mathbf{x})] \\ &= -(8/3\pi) [E_F - V(\mathbf{x})]^{3/2} + 8\pi n_0(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

$$= 8\pi\rho(E_F)V(x) + 8\pi[n_0(x) - \bar{n}], \quad (14)$$
 式中  $E_F$  是统一的 Fermi 能,  $\rho(E_F)$  是在  $E_F$  处的态密度, 而  $n_0(x)$  是为保持处处电中性所需要的电子数密度.  $\bar{n}$  是  $n_0(x)$  的空间平均值. 在(14)式中, 我们已作了线性化.  $n_0(x)$  由原子成分的调制决定, 可写

$$n_0(x) = \bar{n} + n_{01} \cos(2\pi x/\lambda).$$

容易求解(14)式, 而得静电能

$$E_{cs} = \lambda^{-1} \int_0^\lambda dx V(x) [n(x) - n_0(x)], \quad (15)$$

$E_{cs}$  是  $\lambda$  和  $n_{01}$  的函数. 在应变的条件下, 应分别以  $\lambda(1+W)$  和  $n_{01}/(1+u)(1+W)$  代替  $\lambda$  和  $n_{01}$ . 这里  $u$  及  $W$  是在  $x$  及  $z$  方向的应变. 超晶格的总自由能量是  $F = F_0 + E_{cs}$ ,  $F_0$  为均匀合金的部分. 通过对  $u$  及  $W$  求极小

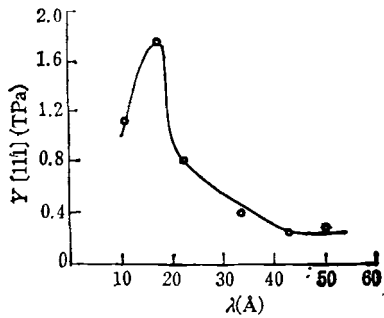


图5 Cu-Ni CMS 的实验超模量效应

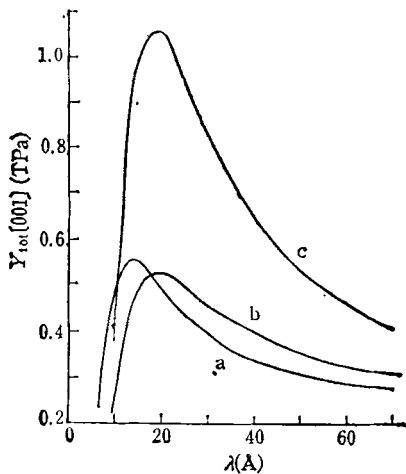


图6  $Y_{tot}[001]-\lambda$  曲线

a 为  $\rho(E_F) = 0.01au$ ,  $n_{01}^0 = 0.015au$ ; b 为  $\rho(E_F) = 0.005au$ ,  $n_{01}^0 = 0.01au$ ; c 为  $\rho(E_F) = 0.005au$ ,  $n_{01}^0 = 0.017au$ .  $Y_0$  都取作  $0.25 \text{ TPa}$

值, 可得弹性系数. 图5及图6分别是测量与计算的结果.

我们得到图6中曲线的峰的高度与位置为

$$Y_{\max}(001) = 0.236N_{\text{atom}}^2(\Delta Z)^2\rho^{-1}(E_F),$$

$$\lambda_{\max} = 2.51\rho^{-\frac{1}{2}}(E_F),$$

其中  $N_{\text{atom}}$  是原子密度, 而  $\Delta Z$  是组成超晶格的两种金属原子的价电子数差. 对于 Au 和 Cu,  $\Delta Z = 0$ , 故 Au/Cu 超晶格不表现超模量效应. 对于 Cu/Ni 超晶格, 我们得到  $Y_{\max} = 3Y$  (均匀合金),  $\lambda_{\max} = 19 \text{ \AA}$ , 与测量相符<sup>[20,21]</sup>.

## 2. 输运性质

金属超晶格另一突出的性质是其导电行为随着调制周期变小, 发生从金属到非金属行为的转变<sup>[22]</sup>. 这最明显地表现在输运性质, 特别是导电性质. 随  $\lambda$  变小, 电阻温度系数由正的变成负的.

我们根据超晶格电子结构的特性, 对此作如下解释<sup>[23]</sup>: 设在  $x$  方向加外电场  $F_c$ . 电子的分布函数  $f(\mathbf{k}, z)$  满足 Boltzmann 方程

$$\hbar^{-1}(\mathbf{F}_c + \mathbf{F}_i) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f + \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \nabla f = [\partial \cdot f / \partial t]_{\text{scat}}, \quad (16)$$

其中  $F_i$  是超晶格内部的电场,  $E$  是电子能量. 令  $f = f_0 + f_1$ , 平衡分布  $f_0$  受超晶格周期的调制, 因而对于 CMA,  $f_0 = \bar{f}_0 + f_{01} \cos(2\pi x/\lambda)$ ,  $\bar{f}_0 = \bar{f}_0[E(\mathbf{k})]$ , 保留至  $f_1, f_{01}, F_c$  及  $F_i$  的一次项, 并作弛豫时间近似, 有

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} = -\frac{\hbar}{\tau} \cdot \frac{f_1}{\partial E / \partial k_x} - e F_c \cdot \frac{\partial E / \partial k_x}{\partial E / \partial k_x} \cdot \frac{\partial \bar{f}_0}{\partial E}, \quad (17)$$

$\tau$  是碰撞时间.

应将(17)式分别对每一种金属层求解, 然后在界面上使两部分解衔接起来. 为此需要考虑电子在界面上的散射. 这是一个难题. 我们采取了下列简化的处理, 考虑分隔在  $z_0 - \frac{\lambda}{2} < z < z_0$  的 A 层与在  $z_0 < z < z_0 + \frac{\lambda}{2}$  的 B 层的界面, 假定在界面上受到散射的电子折回原来的层中并且改变为平衡分布  $f_0$ , 没有发生碰撞的电子则保持原来的分布, 并穿越界

面而进入相邻层中。令电子在界面上遇到散射的几率为  $P$ ，则衔接条件为

$$\begin{aligned} (1-P)f_{iB}(k_x < 0, z_0) &= f_{iA}(k_x < 0, z_0), \\ (1-p)f_{iA}(k_x > 0, z_0) &= f_{iB}(k_x > 0, z_0). \end{aligned} \quad (18)$$

利用衔接条件得到整体的分布函数后，即可计算电导率及温度系数。结果是扩展态电子的贡献随  $\lambda^{-1}$  下降，电阻温度系数为正；而定域态电子类似于半导体中热激发载流子，其贡献随  $\lambda^{-1}$  增大，电阻温度系数为负。图 7 和图 8 分别是对 Nb/Ti CMA 的测量与计算结果。

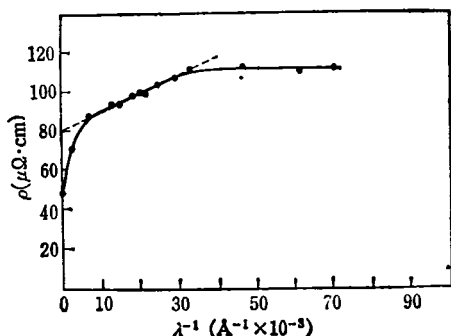


图 7 Nb/Ti LUCS 在室温下的电阻率与  $\lambda^{-1}$  关系的实验曲线

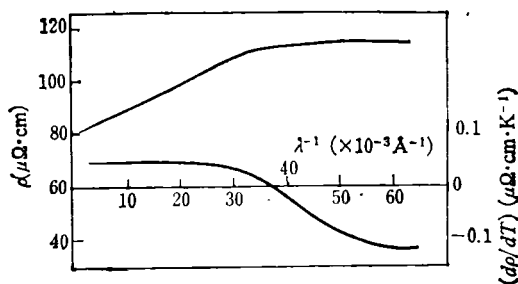


图 8

我们也计算了其它各种输运系数<sup>[24,25]</sup>。Baral 和 Hilliard<sup>[26]</sup> 测量了 Cu/Ni CMA 的热电势。它随  $\lambda$  的变化与我们关于 Nb/Ti CMA 的计算相似。

蔡学渝和尹道乐<sup>[27]</sup>较好地解释了 Nb/Cu 超晶格的  $T_c$  与  $\lambda$  的关系。Jarlborg 和 Freeman<sup>[8]</sup> 解释了 Cu/Ni 超晶格中 Ni 原子磁矩的减弱。Camlay 等及 Grünberg 等<sup>[28]</sup>预言了磁性超晶格的磁极化声子模式，并得到实验证实。我们也讨论了磁性超晶格的自旋波模式<sup>[29]</sup>。我们还探

讨了光学性质<sup>[30]</sup>。

### 三、讨论

上面的材料说明，金属超晶格是一个在实验和理论上题材丰富的研究方向，有基础研究的价值，也有实用的前景。目前的理论工作尚在初始阶段，有待深入，以求得系统的了解。

关于电子与声子结构的研究，尚待发展更有效的办法。前述计算能给出重要的轮廓，但缺乏细节。精细的从头算起的能带论，对于这类系统又过于复杂，数值工作量之大超出了实际可能性，特别是在反常性质通常出现的调制波长区域。

关于各种物理性质的解释与预言，也需要进行更精细的研究，才能超出定性说明而与测量结果进行认真的对比。自然，更多的新现象有待理论工作者与实验工作者的共同努力来加以发掘。

作者感谢十七届国际低温物理会议主席，W. Buckel 教授与 NORDITA 的 J. A. Hertz 教授的邀请，也感谢 I. K. Schuller 博士，C. M. Falco 博士和 J. M. Rowell 博士经常寄赠他们工作的预印本，同时感谢熊诗杰博士在文稿准备过程中所作的讨论。

### 参 考 文 献

- [1] I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 1597.
- [2] S. M. Durbin et al., *J. Phys. F*, **11**(1981), L 223.
- [3] S. J. Xiong (熊诗杰) and C. H. Tsai (蔡建华), *Physica*, **108B** (1981), 949; 熊诗杰、蔡建华, *物理学报*, **31**(1982), 474; 又 M. Menon and G. B. Arnelid 也发表了完全平行的工作, 见 *Phys. Rev. B*, **27** (1983), 5508.
- [4] 尹真、马红雁、薛登平、蔡建华, *物理学报*, **32**(1983), 1474.
- [5] S. J. Xiong (熊诗杰) and C. H. Tsai (蔡建华), *Solid State Comm.*, **52** (1984), 75.
- [6] J. Koehler, *Phys. Rev. B*, **23** (1981), 1753.
- [7] S. J. Xiong (熊诗杰) and C. H. Tsai (蔡建华), *Solid State Comm.*, **52**(1984), 79.
- [8] T. Jarlborg and A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 653.
- [9] 章立源、尹道乐, *物理学报*, **29**(1980), 978.
- [10] 张肇庆, *物理学报*, **29**(1980), 1193.
- [11] A. Gonis and N. K. Flevaris, *Phys. Rev. B*, **25**

(下转第 547 页)