

УДК 539.211

© 1990

ПОВЕРХНОСТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ НАЛИЧИИ РЕЛАКСАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

С. Я. Ветров, В. Ф. Шабанов, М. Е. Смокотин

Методами динамики дискретной решетки в реалистической модели рассмотрены поверхностные колебания (ПК) полубесконечного кристалла, ограниченного поверхностью (001), с учетом релаксации наружного атомного слоя. Аналитически и численно получены законы дисперсии индуцируемых поверхностной релаксацией поперечных поверхностных волн, распространяющихся вдоль направлений соответственно типа [100] и [110]. Показано, что для направления [100] ПК, лежащие как выше, так и ниже полосы непрерывного спектра объемных поперечных колебаний, появляются лишь при увеличении силовых констант на поверхности по сравнению с их объемными значениями. Однако для [110]-направления существуют щелевые ПК и в случае ослабления силовых констант на поверхности. Такие ПК лежат между нижней границей полосы непрерывного спектра объемных колебаний и дисперсионной кривой поперечных ПК, существующей и в отсутствие приповерхностных искажений.

1. В работах, посвященных исследованию как поверхностных [1-5], так и локальных [6] колебаний полуограниченных простых гранецентрированных кубических (ГЦК) кристаллов не учитывались возможные приповерхностные искажения решетки. Однако известно, что приповерхностные слои кристалла находятся друг от друга на ином расстоянии, чем внутри объема. Такая деформация решетки (поверхностная релаксация) необходима для обеспечения механического равновесия кристалла при наличии поверхности. В настоящей работе исследуется влияние релаксации поверхности на поверхностные колебания решетки простого ГЦК кристалла с центральным взаимодействием ближайших соседей.

Модель простого ГЦК кристалла с центральным взаимодействием ближайших соседей весьма часто применяется для описания отвердевших инертных газов. Достаточно хорошо заданную модель кристалла можно описать с помощью потенциалов Морзе или Леннарда—Джонса. Релаксация поверхности ГЦК с потенциалами Леннарда—Джонса и Морзе исследована достаточно детально [7, 8]. Полученные значения поверхностной релаксации близки к экспериментально наблюдаемым [9]. Установлено, что наружный слой атомов граней {100}, {110}, {111} может смещаться как целое в направлении, нормальном к поверхности. Смещения наружного слоя составляли во всех случаях величину, меньшую 5 % нормального расстояния между внутренними слоями, и во всех случаях происходили в сторону увеличения этого расстояния. Деформация наружного слоя атомов граней {100} составляет 3.5 % нормального расстояния между внутренними слоями. Деформация слоев быстро убывает при продвижении в глубь кристалла. Если увеличение расстояния между первым и вторым (считая от поверхности) слоями атомов граней {100} составляет 2.5 % расстояния между слоями в идеальном кристалле, то увеличение расстояния между третьим и вторым слоями составляет уже 0.5 % нормального расстояния между внутренними слоями. Отметим также, что внешними воздействиями на кристалл можно модифицировать релаксацию его поверхности [8].

В дальнейшем при исследовании влияния релаксации поверхности ГЦК кристалла на ПК решетки ограничимся учетом деформации только наружного (первого) слоя атомов грани (001). При этом рассмотрим влияние релаксации поверхности на ПК в случаях смещения наружного слоя как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения расстояния между первым и вторым слоями.

Рассмотрим в качестве исходных уравнения движения атомов решетки простого идеального ГЦК кристалла в гармоническом приближении

$$m\ddot{u}_i(\mathbf{n}) = - \sum_{\mathbf{n}'} \Phi_{ij}(\mathbf{n}\mathbf{n}') u_j(\mathbf{n}'), \quad (1)$$

где m — масса атома, $\mathbf{u}(\mathbf{n})$ — смещение атома \mathbf{n} -й ячейки из положения равновесия, а прямоугольные проекции этого смещения — $u_i(\mathbf{n})$. Для идеального кристалла $\Phi_{ij}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \Phi_{ij}(\mathbf{n}' - \mathbf{n})$.

Пусть векторами элементарных трансляций решетки являются $\mathbf{n}_1 = a(110)$, $\mathbf{n}_2 = a(101)$, $\mathbf{n}_3 = a(011)$. Тогда силовая матрица идеального кристалла имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi_{ij}(0) &= 8f\delta_{ij} \quad (f > 0), \\ \Phi_{ij}(\mathbf{n}_1) &= -f(\delta_{i1} + \delta_{i2})(\delta_{j1} + \delta_{j2}), \end{aligned} \quad (2)$$

остальные, отличные от нуля элементы силовой матрицы получаются из (2) с помощью преобразований кубической симметрии. Будем искать решения (1) в виде

$$u_i(\mathbf{n}) = u_i \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{n} - \omega t)],$$

тогда получаем

$$[\lambda\delta_{ij} - \Phi_{ij}(\mathbf{k})] u_j = 0, \quad (3)$$

где $\lambda = m\omega^2/f$; $\Phi_{11}(\mathbf{k}) = 8 - 4 \cos k_1 a (\cos k_2 a + \cos k_3 a)$; $\Phi_{22}(\mathbf{k})$, $\Phi_{33}(\mathbf{k})$ получаются из $\Phi_{11}(\mathbf{k})$ циклической перестановкой k_1, k_2, k_3 ,

$$\Phi_{ij}(\mathbf{k}) = 4 \sin k_i a \sin k_j a.$$

Условие нетривиальной разрешимости системы (3) приводит к кубическому относительно λ уравнению, решение которого дает три ветви спектра колебаний идеального кристалла [1, 10].

Ниже будет проводиться изучение колебаний кристалла с поверхностью (001), отвечающих некоторому фиксированному значению волнового вектора $\mathbf{k} = (k_1, k_2)$. Двумерная зона Бриллюэна для поверхности (001) показана на рис. 1. Для значений $\mathbf{k} = (k, k)$, $\mathbf{k} = (k, 0)$ имеются чисто поперечные ветви колебаний, поляризация которых не зависит от \mathbf{k} и k_3 . Явный вид таких ветвей, полученных на основании (3), следующий:

$$\mathbf{k} = (k, 0, k_3), \quad \lambda = 8 - 4(\cos ka + \cos k_3 a), \quad \mathbf{u}_1 = (0, 1, 0), \quad (4)$$

$$\mathbf{k} = (k, k, k_3), \quad \lambda = 4(1 - \cos ka \cos k_3 a), \quad \mathbf{u}_1 = (\sqrt{2}/2)(1, -1, 0). \quad (5)$$

Остальные два собственных колебания поляризованы ортогонально \mathbf{u}_1 .

2. При изучении ПК примем модель поверхности Лифшица и Розенцвейга [11]. В этой модели граничные поверхности кристалла рассматриваются как протяженные дефекты в бесконечном кристалле, соответствующие отсутствию взаимодействия между атомами, лежащими по разные стороны от некоторой плоскости. В нашем случае — это плоскость (001) между слоями $n_3 = 0$ и $n_3 = a$. Система линейных однородных уравнений для величин $u_i(n_3)$, которые непосредственно подвержены влиянию поверхности с учетом релаксации наружного слоя, может быть получена способом, описанным в [1, 11], и имеет вид

$$u_i(n_3) = G_{ij}^{n_3 - n_3'}(\lambda) \tilde{U}_{jk}(n_3' n_3'') u_k(n_3''). \quad (6)$$

Здесь функция Грина идеального кристалла

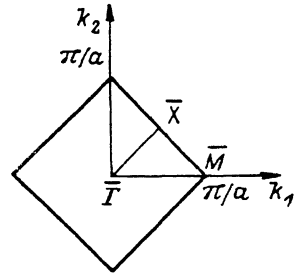


Рис. 1. Зона Бриллюэна для поверхности (001).

$$G_{ij}^{n_3-n'_3}(\lambda) = \frac{1}{N_3} \sum_{s, k_3} \frac{e_i(s, k_3) e_j(s, k_3)}{\lambda - \nu_s(k_3)} \exp[ik_3(n_3 - n'_3)], \quad (7)$$

где N_3 — число элементарных ячеек кристалла в z -направлении; s — номер ветви спектра; $\lambda_s(k_3)$ — собственное значение матрицы $\hat{\Phi}(\mathbf{k})/f$; $e_i(sk_3)$ — компоненты соответствующего ортонормированного собственного вектора; квадрат частоты считается находящимся вне сплошного спектра; матрица возмущения созданного поверхностью и учетом приповерхностной релаксации

$$\tilde{U} = U + U^p.$$

В рассматриваемом случае модели поверхности возмущенная система представляет собой две независимые части исходного кристалла, поэтому можно положить $\mathbf{u}(0) = \mathbf{u}(-a) \equiv 0$ (и вообще $\mathbf{u}(n_3) \equiv 0$ при $n_3 \leq 0$), не накладывая дополнительных условий на $\mathbf{u}(n_3)$ при $n_3 > 0$. Таким образом, число неизвестных в (6) уменьшается вдвое.

В первую очередь изучим влияние релаксации поверхности кристалла на поперечные ПК решетку, отвечающие значению двумерного волнового вектора $\mathbf{k} = (k, 0)$. В этом случае нетривиальные решения системы (6) могут быть получены аналитически. Будем искать ПК в виде $\mathbf{u}(n_3) = u(n_3)(010)$. Тогда в уравнении (6) достаточно учесть вклад в функцию Грина идеального кристалла только ветви, заданной уравнением (4). Вклад других двух ветвей в правую часть уравнения (6) тождественно обращается в нуль

$$G_{ij}^{n_3}(\lambda, k) = g(\lambda, k, |n_3|) \delta_{i2} \delta_{j2}, \quad (8)$$

где

$$g(\lambda, k, |n_3|) = \text{sign}(\lambda - 8 + 4 \cos ka) [(\lambda - 8 + 4 \cos ka)^2 - 16]^{-1/2} L^{n_3 a}(\lambda, k),$$

$$L(\lambda, k) = \frac{1}{4} \{8 - \lambda - 4 \cos ka + \text{sign}(\lambda - 8 + 4 \cos ka) [(\lambda - 8 + 4 \cos ka)^2 - 16]^{1/2}\}.$$

Уравнения (6) при $u(n_3) = 0$ ($n_3 \leq 0$) приводят к уравнению

$$u(n_3) = \sum_{n'_3} g(\lambda, k, |n_3 - n'_3|) [\tilde{U}_{22}(n'_3 a) u(a) + \tilde{U}_{22}(n'_3 2a) u(2a)], \quad (9)$$

которое после суммирования по n'_3 принимает вид

$$u(n_3) = [g(|n_3|) \tilde{U}_{22}(0a) + g(|n_3 - a|) \tilde{U}_{22}(aa) + g(|n_3 - 2a|) \tilde{U}_{22}(2aa)] u(a) + [g(|n_3 - a|) \tilde{U}_{22}(a2a) + g(|n_3 - 2a|) \tilde{U}_{22}(2a2a)] u(2a), \quad (10)$$

где индексы λ, k опущены. В этом выражении элементы матрицы возмущения $\tilde{U}_{22}(0a) = 2$,

$$\tilde{U}_{22}(aa) = -2 + 2\beta, \quad \tilde{U}_{22}(a2a) = \tilde{U}_{22}(2aa) = -2\beta, \quad \tilde{U}_{22}(2a2a) = 2\beta,$$

характеризующий релаксацию наружного слоя параметр $\beta = (f' - f)/f$, $f' = f'' 2a^2/a'^2$, где f'' — константа упругой связи между ближайшими атомами, находящимися в деформированном первом и втором слоях; расстояние между ближайшими атомами

$$a' = [a^2 + (a + \Delta a)^2]^{1/2},$$

Δa — деформация наружного слоя атомов грани (100). Полагая в (10) $n_3 = a, 2a$, получаем два уравнения, из условия существования нетривиальных решений которых находим уравнение относительно λ

$$[g(0)g(a) - g(a)g(2a)] 4\beta - [g^2(0) - g^2(a)] 4\beta + 2g(0) - 4g(0)\beta - 2g(a) + 4g(a)\beta + 1 = 0. \quad (11)$$

Решая уравнение (11), получаем при $\beta > 0$ закон дисперсии ПК

$$\lambda = 4 - 4 \cos ka + 2(\beta + 1)(1 + \sqrt{\beta + 1/\sqrt{\beta}}), \quad \beta > 1/3,$$

$$\lambda = 4 - 4 \cos ka + 2(\beta + 1)(1 - \sqrt{\beta + 1/\sqrt{\beta}}), \quad 9.5 > \beta > [d + (d^2 + b)^{1/2}] / b, \quad (12)$$

когда $3/4 > \cos ka > -1$; $b = 3 - 4 \cos ka$, $d = 1 - 2(1 - \cos ka)(2 - \cos ka)$. При $\beta \leq [d + (d^2 + b)^{1/2}] / b$ ПК этого типа отсутствуют.

При $\beta > 1/3$ $\lambda(k)$ лежит выше полосы непрерывного спектра, задаваемой выражением (4), а при $9.5 > \beta > [d + (d^2 + b)^{1/2}] / b$ ниже этой полосы. Для образования высокочастотного ПК константа связи между атомами f' , находящимися в первых двух приповерхностных слоях, должна быть больше некоторой критической, определяемой условием $\beta = 1/3$. При $\beta \rightarrow 1/3$ кривая $\lambda(k)$ сливается с верхней границей указанной полосы непрерывного спектра.

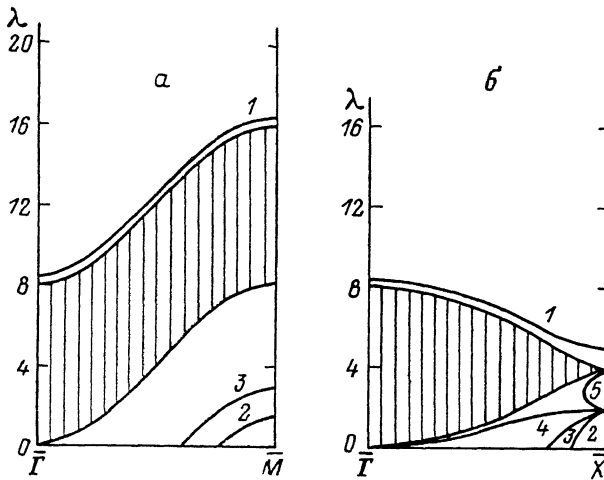


Рис. 2. Дисперсионные кривые поперечных поверхностных колебаний на линиях ΓM , ΓX при $\beta = 0.5$ (1), $6 \cdot 10^{-2}$ (2), 0.1 (3) (а) и 0.5 (1), $1.5 \cdot 10^{-2}$ (2), $6 \cdot 10^{-2}$ (3), 0 (4), -3×10^{-2} (5) (б).

Штриховкой отмечены полосы разрешенных частот поперечных колебаний идеального кристалла.

При $9.5 > \beta > [d + (d^2 + b)^{1/2}] / b$ кривая $\lambda(k)$ низкочастотных ПК не сливается с нижней границей полосы непрерывного спектра. При $ka = \pi$ и $\beta = (8\sqrt{2} - 11)/7 \approx 0.04$ $\lambda(k = \pi/a) = 0$. Расчет показывает, что с ростом β дисперсионная кривая приближается к нижней границе полосы непрерывного спектра. Однако начиная со значений $\beta \geq 9.5$ ее положение не меняется.

Типичные дисперсионные кривые, отвечающие выражениям (12), показаны на рис. 2, а. ПК затухают по закону $u(n_3) \sim L^{n_3/a}$, и, следовательно, глубина проникновения в кристалл ПК с законом дисперсии (12) не зависит от волнового вектора.

При $\beta = 1/3 + \Delta\beta$ ($1 \gg \Delta\beta > 0$) $L = -(1 - 9\Delta\beta/4)$. В случае $\beta \approx 0.04$ $L = \sqrt{\beta}$.

3. Пусть теперь $\kappa = (k, k)$. Если искать ПК в виде $u(n_3) = u(n_3)(1, -1, 0)$, то нужно учитывать вклад в функцию Грина только ветви спектра заданной выражением (5). Вклады других двух ветвей в правую часть уравнения (6) тождественно обращаются в нуль

$$G_{ij}^{n_3}(\lambda, k) = g(\lambda, k, |n_3|) (\delta_{i1} - \delta_{i2}) (\delta_{j1} - \delta_{j2}), \quad (13)$$

где

$$g(k, \lambda, |n_3|) = (1/2) \operatorname{sign}(\lambda - 4) [(\lambda - 4)^2 - 16 \cos^2 ka]^{-1/2} L^{n_3/a}(\lambda, k),$$

$$L(\lambda, k) = (4 \cos ka)^{-1} \{4 - \lambda + \operatorname{sign}(\lambda - 4) [(\lambda - 4)^2 - 16 \cos^2 ka]^{1/2}\}.$$

Для значений $u(n_3)(n_3 > 0)$ уравнению (6) приводят к уравнению

$$u(n_3) = g(|n_3|) [\tilde{U}_{11}(0a) + \tilde{U}_{22}(0a)] u(a) + g(|n_3 - a|) [\tilde{U}_{11}(aa) + \tilde{U}_{22}(aa)] u(a) + \\ + g(|n_3 - 2a|) [\tilde{U}_{11}(2aa) + \tilde{U}_{22}(2aa)] u(a) + g(|n_3 - a|) [\tilde{U}_{11}(a2a) + \tilde{U}_{22}(a2a)] u(2a) + \\ + g(|n_3 - 2a|) [\tilde{U}_{11}(2a2a) + \tilde{U}_{22}(2a2a)] u(2a), \quad (14)$$

где элементы матрицы возмущения

$$\tilde{U}_{11}(0a) = 2 \cos k_1 a, \quad \tilde{U}_{22}(0a) = 2 \cos k_2 a, \quad \tilde{U}_{11}(aa) = \tilde{U}_{22}(aa) = -2 + 2\beta, \quad \tilde{U}_{11}(a2a) = \\ = \tilde{U}_{11}(2aa) = 2\beta \cos k_1 a, \quad \tilde{U}_{22}(a2a) = \tilde{U}_{22}(2aa) = -2\beta \cos k_2 a, \quad \tilde{U}_{11}(2a2a) = \\ = \tilde{U}_{22}(2a2a) = 2\beta,$$

для рассматриваемого направления в зоне Бриллюэна $\Gamma\bar{X}$ $k_1 = k_2 = k$, элементы матрицы возмущения

$$\tilde{U}_{12}(0a) = \tilde{U}_{12}(aa) = \tilde{U}_{12}(a2a) = \tilde{U}_{12}(2aa) = \tilde{U}_{12}(2a2a) = 0.$$

Уравнения (14) при $n_3 = a$, $2a$ приводят к уравнению относительно λ

$$2g(0) [2L \cos ka - 2 - 8\beta g(0) L(1 - L^2) \cos ka + 8\beta g(0) (1 - L^2) + 4\beta - 4\beta L \cos ka - \\ - 8\beta^2 g(0) (1 - L^2) \sin^2 ka] = 1. \quad (15)$$

Решения уравнения (15) находились численно. Типичные дисперсионные кривые ПК показаны на рис. 2, б. При $\beta > 1/3 \lambda(k)$ лежит выше полосы непрерывного спектра, задаваемой (5). При $\beta \rightarrow 1/3$ кривая $\lambda(k)$ сливается с верхней границей указанной полосы непрерывного спектра. Низкочастотные ПК (кривые 2, 3) лежат ниже полосы непрерывного спектра и начинают формироваться практически при сколь угодно малом β . При расчете наименьшее значение параметра $\beta = 5 \cdot 10^{-5}$. С ростом β дисперсионная кривая ПК приближается к дисперсионной кривой ПК, существующей и в отсутствие поверхностной релаксации ($\beta = 0$).

Кроме того, на линии $\Gamma\bar{X}$ существуют дисперсионные кривые ПК при $\beta < 0$. ПК этого типа начинают формироваться, как и низкочастотные ПК ($\beta > 0$), при сколь угодно малом $|\beta|$. Отметим, что обсуждаемый случай ($\beta < 0$) соответствует поверхностной релаксации, реализующейся в кристаллах инертных газов.

Список литературы

- [1] Пересада В. И., Гельфгат И. М. // Физика конденсированного состояния. 1974. В. 33. С. 22—30.
- [2] Гельфгат И. М. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 6. С. 1711—1714.
- [3] Maradudin A. A. Modern Problems of Surface Physics. First International School on Condensed Matter Physics. Sofia. 1981. P. 11—400.
- [4] Vetrov S. Ya., Shabanov V. F. // Phys. St. Sol. 1987. V. B140. N 1. P. 103—112.
- [5] Ветров С. Я., Шабанов В. Ф. // Поверхность. 1987. № 5. С. 144—146.
- [6] Косевич А. М., Поляков М. Л., Сыркин Е. С. // ФНТ. 1989. Т. 15. № 11. С. 1194—1203.
- [7] Benson G. C., Claxton T. A. // J. Phys. Chem. Sol. 1964. V. 25. N 4. P. 367—378.
- [8] Корсуков В. Е., Михайлин А. И., Патриевский П. В. // Поверхность. 1989. № 8. С. 66—70.
- [9] Ieglesfield J. E. // Progr. Surf. Sci. 1985. V. 20. N 2. P. 105—107.
- [10] Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов / Под ред. Б. Я. Мойжиса. М.: Л., 1963. 312 с.
- [11] Лифшиц И. М., Розенцвейг Л. Н. // ЖЭТФ. 1948. Т. 18. № 11. С. 1134—1143.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
2 апреля 1990 г.