

界面失配和超晶格结构

庞根弟 熊诗杰

(南京大学固体物理研究所)

蔡建华

(上海交通大学物理系, 南京大学固体物理研究所)

1985年6月2日收到

提 要

本文对不同结构的材料组成超晶格后的界面结构进行了理论探讨。首先我们得到刚性模型的理想匹配条件, 以此为基础, 研究了实际材料通过弹性形变以满足理想匹配条件的参数区域, 并以 fcc(111) 面及 bcc(110) 面组成的超晶格为例, 计算了界面结构相图。

一、引 言

由不同晶格结构的材料所组成的超晶格的界面结构是实验工作者密切关心的问题^[1], 但目前尚缺乏详细可靠的实验资料, 这方面的理论计算亦不多见。1984年, Dodson 用 Monte Carlo 方法发现二维超晶格模型可以在相当大的参数范围内通过均匀形变以维持理想的界面匹配^[2]。对实际的三维问题, 模型将具有更大的复杂性。van der Merwe 曾用弹性模型讨论过半无限大基底上外延晶膜的结构^[3-5], 本文推广应用这一方法于超晶格问题。一般说来, 超晶格总是取与内聚能极小值相对应的某种亚稳态结构, 由此考虑就可得出刚性模型下的理想匹配条件, 它排除了界面匹配上的无公度性。在一定参数范围内, 实际材料将通过形变满足某个理想匹配条件。作为例子, 我们对由 fcc(111), bcc(110) 面构成的超晶格材料作了结构相图。

二、模 型

我们讨论的超晶格是这样的: 它由 l_A 层 A 原子晶面和 l_B 层 B 原子晶面重复地按某一方向 (Z 方向) 交替地排列。在平行于超晶格界面的原子平面上, 可以存在均匀的形变, 以及与之相对应的协强, 并且相同原子种类的晶面形变形式相同, 而在 Z 方向是自由的, 即没有与形变相对应的协强^[3-5]。

该系统的能量除一常数项外由形变引起的弹性能及界面耦合能决定。由下节讨论可知, 仅当晶格参数满足某些理想匹配条件时, 界面耦合能才有显著减少。因此实际材料倾向于通过形变满足理想匹配条件。形变能的增加与界面耦合能的减少这两种因素的竞争, 就决定了超晶格的界面结构。

三、理想匹配条件

理想匹配条件即是界面耦合能取极小值的条件。在刚性模型里, 它即是超晶格总能量取极小值的条件。

界面上 A(B) 晶面原子的二维坐标(以某一 B(A) 原子作为坐标原点)可表示为

$$\mathbf{r}_i^{A(B)} = m\mathbf{a}_1(\mathbf{b}_1) + n\mathbf{a}_2(\mathbf{b}_2) + \mathbf{R}_0^{A(B)}. \quad (1)$$

$\mathbf{R}_0^{A(B)}$ 是原胞内的某一矢量, m, n 为整数, 它们可取 $0, \pm 1, \dots, \pm(M_{A(B)}-1)/2$, 为了方便计, 取 $M_{A(B)}$ 为奇数, 于是晶面原子数 $N_{A(B)} = M_{A(B)}^2$, 而 $\mathbf{a}_1(\mathbf{b}_1), \mathbf{a}_2(\mathbf{b}_2)$ 是 A(B) 类原子平面晶格的平移基矢。

界面耦合能可表示为

$$\begin{aligned} E_{AB} &\equiv \sum_{i=1}^{N_A} U_B(\mathbf{r}_i^A) + \sum_{i=1}^{N_B} U_A(\mathbf{r}_i^B) \\ &= N_A W_B(0) + N_B W_A(0) + \sum_{\mathbf{K}_B \neq 0} W_B(\mathbf{K}_B) \\ &\quad \times \frac{\sin[\mathbf{K}_B \cdot \mathbf{a}_1 M_A/2] \sin[\mathbf{K}_B \cdot \mathbf{a}_2 M_A/2]}{\sin[\mathbf{K}_B \cdot \mathbf{a}_1/2] \sin[\mathbf{K}_B \cdot \mathbf{a}_2/2]} \exp\{i \mathbf{K}_B \cdot \mathbf{R}_0^A\} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{K}_A \neq 0} W_A(\mathbf{K}_A) \frac{\sin[\mathbf{K}_A \cdot \mathbf{b}_1 M_B/2] \sin[\mathbf{K}_A \cdot \mathbf{b}_2 M_B/2]}{\sin[\mathbf{K}_A \cdot \mathbf{b}_1/2] \sin[\mathbf{K}_A \cdot \mathbf{b}_2/2]} \\ &\quad \times \exp\{i \mathbf{K}_A \cdot \mathbf{R}_0^B\}. \end{aligned} \quad (2)$$

推导中, 我们忽略晶格边缘效应, 把界面上 B(A) 原子对坐标为 $\mathbf{r}_i^{A(B)}$ 的原子的作用能 $U_{B(A)}(\mathbf{r}_i^{A(B)})$ 按倒格矢 $\mathbf{K}_{B(A)}$ 展开, 展开系数由 $W_{B(A)}(\mathbf{K}_{B(A)})$ 表示。

由(2)式知, 当晶面原子数 $N_{A(B)}$ 很大时, 在以 $\mathbf{R}_0^A, \mathbf{R}_0^B, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ 构成的参数空间 Γ 的大部分区域上, E_{AB} 波动幅度很小, 其值基本上为 $N_A W_B(0) + N_B W_A(0)$, 但只要某一倒格矢 $\mathbf{K}_{B(A)}$ 满足

$$\begin{cases} \mathbf{K}_{B(A)} \cdot \mathbf{a}_1(\mathbf{b}_1) = 2m\pi \\ \mathbf{K}_{B(A)} \cdot \mathbf{a}_2(\mathbf{b}_2) = 2n\pi \\ W_{B(A)}(\mathbf{K}_{B(A)}) < 0 \\ \mathbf{R}_0^{A(B)} \cdot \mathbf{K}_{B(A)} = 2l\pi \end{cases} \quad (l, m, n \text{ 取整数}) \quad (3)$$

时, E_{AB} 值大幅度下降, 下降深度为 $|N_{A(B)} W_{B(A)}(\mathbf{K}_{B(A)})|$ 。满足(3)式的 $\mathbf{K}$ 越多, 界面能就越低。

考虑到 $\mathbf{R}_0^{A(B)}$ 的大小不超出一个原胞及(3)式, 在 A, B 晶格常数相差不大时, 我们令 $\mathbf{R}_0^{A(B)} = 0$ 。这样参数空间 Γ 中就剩下四个独立变量, 因此它们有可能同时对两个线性独立的 $\mathbf{K}_{i_1}, \mathbf{K}_{i_2}$ 满足条件(3)式。而 $\mathbf{K}_{A(B)}$ 可表示为倒格基矢的线性组合

$$\mathbf{K}_{A(B)} = i \mathbf{D}_{A(B)}^{(1)} + j \mathbf{D}_{A(B)}^{(2)} \quad (i, j \text{ 取整数}) \quad (4)$$

这样条件(3)式可表示成

$$\begin{cases} (i_1 \mathbf{D}_{A(B)}^{(1)} + j_1 \mathbf{D}_{A(B)}^{(2)}) \cdot \mathbf{b}_1(\mathbf{a}_1) = 2m_1\pi; & (i_1 \mathbf{D}_{A(B)}^{(1)} + j_1 \mathbf{D}_{A(B)}^{(2)}) \cdot \mathbf{b}_2(\mathbf{a}_2) \\ & = 2n_1\pi \quad W_{A(B)}(i_1 \mathbf{D}_{A(B)}^{(1)} + j_1 \mathbf{D}_{A(B)}^{(2)}) < 0, \\ (i_2 \mathbf{D}_{A(B)}^{(1)} + j_2 \mathbf{D}_{A(B)}^{(2)}) \cdot \mathbf{b}_1(\mathbf{a}_1) = 2m_2\pi; & (i_2 \mathbf{D}_{A(B)}^{(1)} + j_2 \mathbf{D}_{A(B)}^{(2)}) \cdot \mathbf{b}_2(\mathbf{a}_2) \\ & = 2n_2\pi \quad W_{A(B)}(i_2 \mathbf{D}_{A(B)}^{(1)} + j_2 \mathbf{D}_{A(B)}^{(2)}) < 0. \end{cases} \quad (5)$$

这里 $i_{1(2)}, j_{1(2)}, m_{1(2)}, n_{1(2)}$ 均为整数, 而 (i_1, j_1) 与 (i_2, j_2) 是线性无关的行向量. 我们假定 $U_{A(B)}(\mathbf{y}_i^{A(B)})$ 是 $U_{A(B)}(\mathbf{y})$ 的能量最低点, 则对于多数主导项 $W_{A(B)}(\mathbf{k}) < 0$ 是满足的. 因此理想匹配条件(5)式实际上是指明只有在 A, B 晶格在界面上达到有公度的配合时, 界面能才处于极小点, 这对应于 A, B 两种晶面在两个不平行的方向上都有周期性的重复, 重复周期正是它们的共同周期. 当 $(i_1, j_1) = (0, 1), (i_2, j_2) = (1, 0), (m_1, n_1) = (1, 0), (m_2, n_2) = (0, 1)$ 时, 对应于 A, B 晶格结构完全相同的情况. 如果只能找到一个 (i_1, j_1) 满足条件(5)式而找不到第二个与之线性无关的 (i_2, j_2) 满足这个条件, 那么 A, B 晶面的配合只在一个方向上有公度, 而在另一个方向上无公度, 这时对应于不完全的匹配. 如果连一个满足(5)式的行向量 (i_1, j_1) 都找不到, 那就对应于完全无公度情况.

四、实际超晶格材料的结构相图

失配晶面 A, B 可通过适当取向或形变降低界面耦合能, 我们假定前者总自动满足而只讨论后者. 设 U_1, U_2 是超晶格材料形变前、后的界面能, 则只要 $U_2 < U_1$, 且 $U_1 - U_2 \geq T$, 这种形变在能量上就是可取的. 这一判据在参数空间就给出结构相图. 这里的 T 是相应的形变能. 对立方晶系 (见文献[4]和[5]) $T = QS(e_x^2 + e_y^2 + 2Pe_xe_y + Re_{xy}^2)$. Q 是单个原子所占的体积, S, P, R 是协变张量分量的函数.

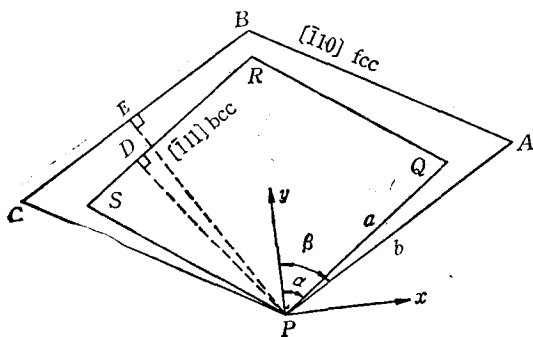


图 1

作为例子, 我们计算由 bcc (110), fcc (111) 面构成的超晶格的结构相图. 它们在形变前的原胞结构由图 1 所示. a, b 为晶格常数, 晶角 α, β 分别为 $54.74^\circ, 60^\circ$. 我们引入参量 $\eta \equiv S_A Q_A / S_B Q_B$, $\xi^2 \equiv Q_B S_B / \frac{(W_A(0) + W_B(0))}{2} \cdot \gamma^2$, $\gamma \equiv b/a$, 指标 A, B 表示相应的量分属于晶面 A, B. 计算中我们近似取 $N_A = N_B$, 取 $l_A = l_B = l$, $R_A = R_B = \frac{1}{2}$, $P_A = P_B = 1/3$, 并忽略 $w_i(\mathbf{k})$ 随

晶格形变的变化, 由(4)式, 仅当 (i, j) 为 $(1, 0), (0, 1), (\pm 1, \mp 1), (\pm 1, \pm 1)$ 时势 $w_i(\mathbf{k})$ 才分别取

$$\frac{w_B(\mathbf{k})}{w_B(0)} = \frac{w_A(\mathbf{k})}{w_A(0)} = -0.4, -0.4, -0.12, -0.08.$$

其它 $w_i(\mathbf{k})$ 取作零.

我们以 ξ , γ 作为坐标变量, 分别取 $l = 20, 20, 10, \eta = 1, 10, 1$, 得到图 2(a), (b), (c) 所示的结构相图. 图 3 所示的晶面经形变后的匹配类型^[3,4](a), (d), (b), (c), 除个别点外, 分别与相图里的区域 I, III, II₁, II₂ 对应. 晶格参数值位于这些区域的晶面就取图 3 里相应的匹配结构. 这些个别点是图 2 里平行于 ξ 轴的虚线与相区域边界的交

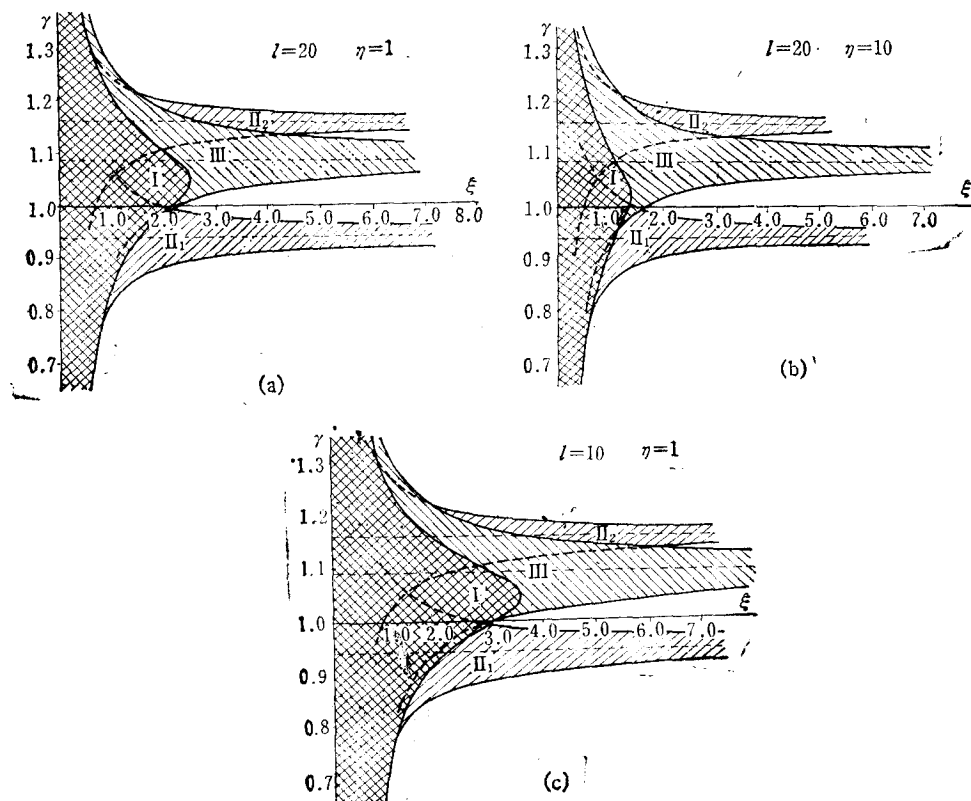


图 2

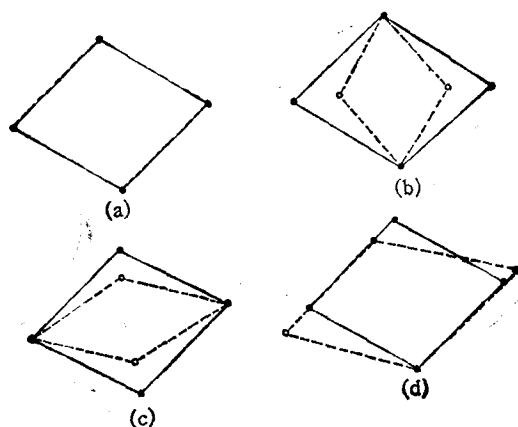


图 3

实心圆点及圆圈分别表示 A, B 晶面点阵

点。这些交点的纵坐标是 0.94, 1.09, 1.16; 横坐标设为 ξ° 。在这些点上, 由判据取相应匹配结构的临界值 ξ 并不是 ξ° , 在区域 I 上它是 ξ° 的 0.94, 0.78, 0.96 倍。在区域 III 上, 为 0.89 倍。

由图 2 知, 当 l, η 增大时, A, B 晶面取图 3 所示的匹配结构相对应的参数区域逐渐减少。对于一定的 r 值, 临界值 ξ 与 $\sqrt{l}$ 成反比。

五、讨 论

以上我们讨论了由异构材料组成的超晶格的结构。由于处理时用到周期界面势的假定, 因此仅适合于界面规则原子数很多、边界效应可忽略的情况。对于实际的材料这些边界对应于晶粒的界线。另外, 界面上存在杂质、缺陷和位错等等的复杂情况, 亦需要进一步的理论和实验研究。

参 考 文 献

- [1] I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 1597.
- [2] B. W. Dodson, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 3545.
- [3] J. H. van der Merwe, *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 4725.
- [4] J. H. van der Merwe, *Phil. Mag.*, **A45**(1982), 127.
- [5] J. H. van der Merwe, *Phil. Mag.*, **A45**(1982), 145.

ON THE INTERFACE MISFIT AND THE SUPERLATTICE STRUCTURES

PANG GEN-DI XIONG SHI-JIE

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

CAI JIAN-HUA

(*Department of Physics, Shanghai Jiaotong University,*
Institute of Solid State Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

We have discussed theoretically the interface structures of superlattices made of materials with different lattice structures. At first, the ideal matching conditions are obtained for the rigid lattice model. On the basis of these, we have investigated the regions of parameters, where the practical materials may be fitted into these ideal matching conditions through some elastic strains. As an example, the phase diagrams of the interface structures for fcc(111)-bcc(110) superlattice have been calculated.