

УДК 539.211, 548.4

©1994

ВОЗНИКНОВЕНИЕ СВЕРХРЕШЕТКИ ИЗ ДИСЛОКАЦИЙ НЕСООТВЕТСТВИЯ ПРИ РЕКОНСТРУКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Н.В.Фомин

Теория Френкеля–Конторовой фазовых переходов в несоизмеримую фазу с образованием сверхрешетки из дислокаций несоответствия на поверхности обобщена на случай твердых растворов, когда рассогласование периодов решеток зависит от локального состава. В результате описаны несоизмеримые фазы с пространственно-модулированным составом. Новыми особенностями рассмотренной модели являются: 1) возможность фазового перехода при сколь угодно малом среднем рассогласовании периодов и 2) степенная зависимость взаимодействия между дислокациями Френкеля–Конторовой от расстояния между ними и, как следствие, возможность описания фазового перехода в рамках теории фазовых переходов второго рода Гинзбурга–Ландау.

Для описания перехода из соизмеримой в несоизмеримую фазу в адсорбированных пленках и при реконструкции поверхностей кристаллов широко используется модель Френкеля–Конторовой (см. [1,2] и приведенные там ссылки). Фазовый переход состоит в возникновении на поверхности сверхрешетки так называемых дислокаций несоответствия. Причиной фазового перехода служит рассогласование периодов кристаллических решеток подложки и адсорбированной пленки (при реконструкции поверхности роль адсорбата играют приповерхностные атомы с оборванными связями).

1. Модель Френкеля–Конторовой

Простейшая модель перехода такова [1]: рассматривается одномерная цепочка адатомов, соединенных между собой упругими пружинками длиной a в недеформированном состоянии и помещенных в косинус-потенциал периода a_0 , создаваемый подложкой. В рамках теории упругости, вводя смещение адатомов $u(x)$, энергию такой системы можно записать в виде

$$F = \int [V_0 \{1 - \cos(2\pi u/a_0)\} + V \{(\partial u/\partial x - \delta)^2 - \delta^2\}] dx, \quad (1)$$

где $\delta = (a - a_0)/a$ — относительное рассогласование периодов, а V_0 и V — параметры, характеризующие взаимодействие адатомов с подложкой и между собой. Переходя к безразмерным переменным, т.е.

измеряя энергию в единицах V_0 , а расстояние — в единицах $a_0/(2\pi)$, вместо (1) имеем

$$F = \int \left[1 - \cos u + \frac{\alpha}{2} (\partial u / \partial x - \delta)^2 \right] dx, \quad (2)$$

где $\alpha = V/V_0$. Соответствующее уравнение Эйлера–Лагранжа для (2)

$$\sin u = \alpha u'' \quad (3)$$

является уравнением синус-Гордона и имеет решения, описывающие сверхрешетку из кинков (на каждом кинке u получает приращение 2π).

2. Обобщение модели Френкеля–Конторовой на твердые растворы

На твердых растворах период кристаллической решетки зависит от состава. В результате, как будет показано, возникает тенденция к пространственно-неоднородному распределению состава. Следуя [3], учтем вклад в энергию системы от пространственного перераспределения состава твердого раствора. Пусть параметр κ характеризует состав, а $f(\kappa)$ описывает зависимость плотности энергии от состава. Тогда изменение энергии есть

$$\delta F_{\text{ch}} = \int [f(\kappa(x)) - f(\kappa_0)] dx \approx \frac{1}{2} f''(\kappa_0) \int (\kappa)^2 dx, \quad (4)$$

где $\kappa = \kappa_0 + \delta\kappa$, а отсутствие линейного по $\delta\kappa$ члена связано с условием сохранения состава $\int \delta\kappa dx = 0$.

В работе [3] было показано, что при отрицательном знаке $f''(\kappa_0)$ возможна неустойчивость однородного состояния. При этом стабилизирующий (положительный) вклад в энергию давали упругие деформации в объеме кристалла. При анализе в рамках гармонического приближения для энергии, проведенном в [3], можно найти точку неустойчивости однородного состояния, но сказать, в какую структуру неустойчивость разовьется, нельзя. Такую возможность дает нелинейная теория, в качестве которой естественно попытаться использовать модель Френкеля–Конторовой. Наш анализ показал, что при отрицательном знаке $f''(\kappa_0)$ всегда (т.е. при любой величине «затравочного» среднего рассогласования $\bar{\delta}$) имеет место неустойчивость однородного состояния. Однако интерес представляет и случай положительной $f''(\kappa_0)$, при этом область устойчивости соизмеримой (без дислокаций) структуры сужается.

Перейдем к последовательному изложению рассмотренной модели. Модифицируя модель Френкеля–Конторовой, учтем локальную зависимость рассогласования от состава $\delta = \bar{\delta} + da/d\kappa \delta\kappa(x)/a_0$ (правило Вегарда), заменив $\alpha/2(u' - \bar{\delta})^2$ в деформационной энергии на $\alpha/2(u' - \delta(x))^2$ (черта означает усреднение по пространству), а также учтем оговоренное выше изменение химической энергии при неоднородном распределении состава F_{ch} , ограничившись гармоническим приближением. Выражение для энергии системы тогда принимает вид

$$F = F_{\text{cr}} + F_{\text{b}} + F_{\text{ch}} = \int \left[1 - \cos u + \alpha/2 \{ (u' - \delta)^2 - (\bar{\delta})^2 \} + \beta/2(\delta - \bar{\delta})^2 \right] dx, \quad (5)$$

где

$$\beta = f''(x_0)/V_0 a^2 / (\partial a / \partial x)^2, \quad \alpha > 0.$$

Такая модель годится лишь для одномерной цепочки адатомов твердого раствора, взаимодействующей с потенциалом недеформируемой подложки в виде функции косинуса. Однако, так же как это было с моделью Френкеля-Конторовой (см. обсуждение в [2]), можно надеяться, что качественно такая модель описывает и другие ситуации: поверхность твердого раствора (роль адатомов играют поверхностные атомы); кристаллическая пленка, адсорбированная на твердом растворе; гетерограница между твердыми растворами.

Минимум функционала $F\{u(x), \delta(x)\}$ следует искать при дополнительном условии

$$\int (\delta - \bar{\delta}) dx = 0, \quad (6)$$

где $\bar{\delta}$ — внешний параметр. Минимизируя функционал Лагранжа

$$F_\lambda = \int [1 - \cos u + \alpha/2(u' - \delta)^2 + \beta/2(\delta - \bar{\delta})^2 + \lambda(\delta - \bar{\delta})] dx \quad (7)$$

по δ , находим

$$(\delta - \bar{\delta}) = \alpha/(\alpha + \beta)(u' - \bar{u}'). \quad (8)$$

Следовательно, деформационная энергия есть

$$F_b = d^2/2(\bar{u}' - \bar{\delta})^2 + \alpha d^2/\beta(\bar{u}' - \bar{\delta})^2, \quad (9)$$

где

$$d^2 = \alpha/(1 + \alpha/\beta). \quad (10)$$

После того как мы исключили переменную $\delta(x)$ и выразили энергию только в терминах смещений $u(x)$ (9), видно, что при отрицательном β (соответствующем отрицательному вкладу в химическую энергию от неоднородного распределения состава) система неустойчива при любом $\bar{\delta}$. Действительно, при $-\alpha < \beta < 0$ имеем $a^2 < 0$, так что $F \rightarrow -\infty$ при $|u'| \rightarrow \infty$. Случай $\beta < -\alpha$ также дает неустойчивость, поскольку квадратичная форма по δ в (5) при этом отрицательно определена. Итак, далее считаем β и, следовательно, d^2 положительными.

Варьирование (7) по u дает уравнение синус-Гордона

$$\sin \bar{u} = d^2/2u'', \quad (11)$$

первый интеграл которого есть

$$-\cos u = d^2/2(u')^2 - z^{-2}, \quad (12)$$

где z^{-2} — константа интегрирования, которая должна определяться из условия минимизации энергии. Легко видеть, что z принимает значения от нуля до единицы. Выражая функцию $\cos u$ через производные смещения, получаем следующее выражение для энергии системы как функции z :

$$F = 1 - z^{-2} + d^2 \left[\bar{u}'^2 + \alpha/(2\beta)(\bar{u}')^2 \right] - \alpha \bar{\delta} \bar{u}'. \quad (13)$$

Далее, используя (12), выразим энергию через эллиптические интегралы

$$F = 1 - z^{-2} + 2z^{-2}E(z)/K(z) + (4\pi)^2(\alpha + \beta)/\beta^2[zK(z)]^{-2} - 8^{1/2}\pi\bar{\delta}[\alpha(1 + \alpha/\beta)]^{1/2}[zK(z)]^{-1}, \quad (14)$$

где

$$E(z) = \int_0^{2\pi} [1 - z^2 \cos u]^{1/2} du, \quad (15)$$

$$K(z) = \int_0^{2\pi} [1 - z^2 \cos u]^{-1/2} du, \quad (15)$$

$$(\overline{u'})^2 = l^{-1} \int_0^{2\pi} u' du = 2z^{-2}d^{-2}EK^{-1}, \quad (16)$$

$$\bar{u}' = 2\pi l^{-1}, \quad (17)$$

а период структуры l определяется выражением

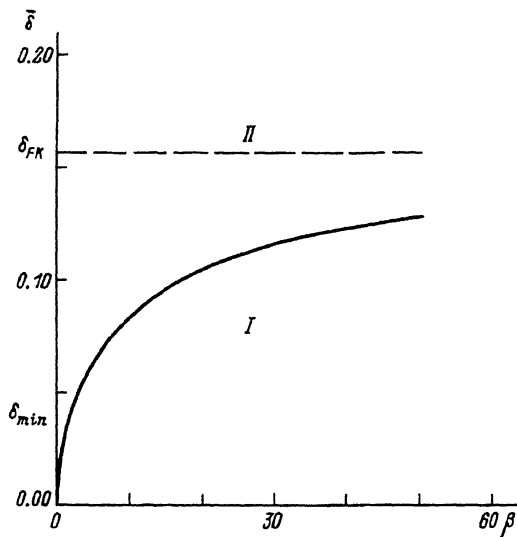
$$l = \int_0^{2\pi} (u')^{-1} du = 2^{-1/2} dz K. \quad (18)$$

При выбранной нами точке отсчета энергии энергия соизмеримой фазы (т.е. с $u = 0$) равна нулю. Несоизмеримая фаза описывается экстремальными функционала энергии F , т.е. смещениями $u(x)$, определяемыми из (12) при значениях z , минимизирующих F . Значения $F < 0$ соответствуют стабильным состояниям. В случае же $F > 0$ несоизмеримая фаза метастабильна. Найдем на плоскости параметров β и $\bar{\delta}$ линию фазового перехода, разделяющую эти две фазы ($\bar{\delta} < \delta_c$ — соизмеримая, $\bar{\delta} > \delta_c$ — несоизмеримая). В неявном виде критическая линия задается уравнением $F \{ \text{на экстремали} \} = 0$. Заметим, что $K(z)$ логарифмически расходится при z , стремящемся к единице, нетрудно видеть, что на критической линии $z = 1$. Физический смысл этого следующий: при $z = 1$, как следует из (18), период структуры l равен бесконечности. Экстремалью F является одиночный кинк

$$u(x) = 4 \operatorname{arctg}[\exp(x/d)]. \quad (19)$$

Критической линии соответствуют значения параметров, при которых энергия кинка равна нулю. Если энергия кинка больше нуля, это значит, что образование кинков энергетически невыгодно и стабильной является соизмеримая фаза ($u = 0$). Если же энергия кинка меньше нуля, то образование кинков энергетически выгодно и их равновесная плотность (обратный период структуры l^{-1}) определяется их отталкиванием. Итак, приравнивая нулю F при $z \rightarrow 1$, находим уравнение критической линии

$$\bar{\delta}_c = \pi/4[\alpha(1 + \alpha/\beta)]^{-1/2}. \quad (20)$$



Фазовая диаграмма структуры на плоскости параметров рассогласования $\bar{\delta}$ и химической константы β при упругой константе $\alpha = 25$. Соизмеримую (I) и несоизмеримую (II) фазы разделяет кривая $\bar{\delta}_c = \delta_{FK}(1 + \alpha/\beta)^{-1/2}$, где $\delta_{FK} = \pi/4 \alpha^{-1/2}$. На оси Y отмечено также значение δ_{min} , начиная с которого модель корректна. Штриховой линией обозначена критическая линия в модели Френкеля-Конторовой.

Соответствующая фазовая диаграмма состояний изображена на рисунке.

Теории Френкеля-Конторовой соответствует β , стремящееся к бесконечности (это можно увидеть из (5), поскольку при этом $\delta(x) = \bar{\delta}$). В пределе получаем известный результат для критического рассогласования модели Френкеля-Конторовой

$$\bar{\delta}_{c\infty} = \delta_{FK} = \pi/4\alpha^{-1/2}. \quad (21)$$

Интересной особенностью полученного нами результата является возможность перехода в несоизмеримую фазу при сколь угодно малом рассогласовании δ при соответственно малом $\bar{\delta}$. Это утверждение, однако, нуждается в уточнении: границы применимости использованной континуальной модели выражаются условием

$$u' \sim 1/d = (\alpha + \beta)/(\alpha\beta) \ll 1. \quad (22)$$

Заменяя в (22) неравенство равенством, оцениваем минимальное $\bar{\delta}_{min}$, начиная с которого найденная кривая $\bar{\delta}_c(\beta)$ (20) точно описывает ход критической линии

$$\bar{\delta}_{min} = \pi/4\alpha^{-1}. \quad (23)$$

Таким образом, модель корректна при больших α , когда $\bar{\delta}_{c\infty} = \pi/4$, $\alpha^{-1/2} \gg \bar{\delta}_{min} = \pi/4\alpha^{-1}$, что соответствует случаю слабого взаимодействия адатомов с подложкой.

Еще одно ограничение в рассмотренной модели определяется ангармоническим вкладом $f(\kappa)$ в разложении химической энергии. Используя (8), (20) и (22), оцениваем

$$\delta \sim [(\alpha + \beta)/(\alpha\beta)]^{1/2} \sim \alpha^{-1/2} \ll 1, \quad (24)$$

что по порядку величины (параметрически) есть отношение следующего кубического члена к оставленному квадратичному в обсуждаемом разложении химической энергии.

Добавление нового слагаемого в модель Френкеля–Конторовой делает результаты сильно зависящими от температуры. Параметр α от температуры зависит слабо, новый же параметр β зависит от температуры сильно. При высоких температурах $\beta > 0$. При понижении температуры β уменьшается, обращаясь в нуль и затем становясь отрицательным. Для соединения A^3B^5 температура, при которой β впервые обращается в нуль, составляет от 300 до 1500 К. Таким образом, согласно новой модели, с изменением температуры возможно наблюдение фазовых переходов между соизмеримой и несоизмеримой фазами (при пересечении критической линии (20) при изменении β), а также переходов в область неустойчивости (при достижении β нуля).

Еще одной интересной особенностью рассмотренной нами модели является отталкивающее взаимодействие между кинками, убывающее как $1/l$ (член, пропорциональный $1/K^2$, в (14)), в то время как в модели Френкеля–Конторовой это взаимодействие было экспоненциально малым. В результате в рассмотренной модели происходит непрерывный фазовый переход второго рода с аналитическим разложением энергии по параметру порядка (например, обратному периоду структуры) в критической точке. В модели же Френкеля–Конторовой соответствующее разложение имеет логарифмическую особенность.

Автор выражает благодарность В.Г. Малышкину, В.А. Шукину и Э.Б. Сонику за обсуждение результатов работы.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований России, грант № 93023199.

Список литературы

- [1] Френкель Ф.И., Конторова А.А. // ЖЭТФ. 1938. Т. 8. № 1. С. 89–95.
- [2] Фомин Н.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 192–196.
- [3] Малышкин В.Г., Шукин В.А. // ФТП. 1993. Т. 27. № 11. С. 1931–1943.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
31 августа 1993 г.
В окончательной редакции
1 декабря 1993 г.