

# 利用外延生长中动力学各向异性制备有序取向周期转变超晶格的方法<sup>\*</sup>

石林 倪军<sup>†</sup>

(清华大学物理系原子分子纳米科学教育部重点实验室 北京 100084)

**摘要** 文章报道了关于外延生长中动力学各向异性导致有序取向转变的理论研究结果. 以 CoPt 合金薄膜在 Pt 缓冲层上的外延生长为例, 在生长温度适宜时, 研究发现, 随生长速率的加快, 体系有序结构会逐渐从  $L1_0[001]$  有序过渡到  $L1_0[100]$  有序再发展到无序结构. 基于这些机制, 文章作者提出了一个制备有序取向周期变化超晶格的方法.

**关键词** 薄膜生长, 有序-无序相变, 超晶格

## A method to grow ordered-orientation superlattices utilizing epitaxial kinetic anisotropy

SHI Lin NI Jun

(Department of Physics and Key Laboratory of Atomic and Molecular Nanoscience (Ministry of Education), Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** We report our recent theoretical studies on kinetic anisotropy-induced ordered-orientation transitions in epitaxial growth. As an example, we have calculated the epitaxial growth of CoPt alloy films on a Pt buffer layer. We show that the ordered structure of the CoPt film changes from the  $L1_0[001]$  variant to the  $L1_0[100]$  variant with the increase of growth rate at moderate growth temperatures. Based on this mechanism, we propose a simple method to synthesize ordered-orientation superlattices.

**Keywords** film growth, order-disorder transformations, superlattices

外延生长方法被广泛地应用于合金生长中, 以制备超晶格和各种有序结构<sup>[1]</sup>, 这些有序结构和其他低维结构有广阔的应用前景. 外延生长是一个非平衡的过程, 因而生长的动力学特点就成为合金结构形成的控制因素之一. 生长层的动力学受衬底结构的影响会导致动力学有序振荡相的出现<sup>[2]</sup>, 而有序和相分离之间的竞争会导致新的有序相<sup>[3]</sup>, 合金各种自组织结构的形成也都归结于外延生长过程中的动力学过程<sup>[1,4]</sup>. 下面简要介绍我们最近研究外延生长中动力学导致的有序取向转变<sup>[5]</sup>.

在外延生长过程中, 一个显著的特点就是水平表面扩散要快于纵向体内扩散, 我们称之为动力学各向异性. 我们发现, 这种动力学各向异性会导致合金薄膜的有序取向随着生长速度的变化而发生转

变. 对于具有  $L1_0$  有序结构的 fcc 合金薄膜, 体结构中有 3 个等价的有序取向变量:  $L1_0[001]$ 、 $L1_0[100]$  和  $L1_0[010]$ . 对于合金薄膜, 由于体系在生长方向 ( $z$  轴) 受限,  $L1_0[001]$  与  $L1_0[100]$ 、 $L1_0[010]$  不再等价. 在较慢的生长速率下, 动力学过程由体扩散所控制, 形成的结构为基态结构. 当纵向的  $L1_0[001]$  变量的能量低于  $L1_0[100]$  和  $L1_0[010]$  变量的能量时, 生长的结构为  $L1_0[001]$  变量. 在较快的生长速率下, 动力学过程由快速的水平表面扩散控制, 生长的结构为  $L1_0[100]$  和  $L1_0[010]$  变量, 因而当生长速度变化时会出现由于动力学各向异性所导

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 批准号 10474049 10274036 资助项目

2006-10-09 收到初稿 2006-10-20 收到修改稿

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: junni@mail. tsinghua. edu. cn

致的有序取向的转变. 这个机制可以用于制备有序取向周期转变的超晶格.

我们以 CoPt 合金薄膜在 Pt 缓冲层上的外延生长为例, 来研究外延生长中动力学各向异性导致的有序取向转变. CoPt 合金薄膜有很好的磁特性, 如较高的磁各向异性、矫顽力和较大的克尔偏转角, 已经引起大家对基础研究和未来的高密度磁光记录材料应用的广泛兴趣. 对于 CoPt 合金, 无序时为 fcc 结构, 有序时形成  $L1_0$  有序结构. CoPt 合金的垂直磁各向异性对于晶体的结构和有序度非常敏感. 我们设计的制备有序取向周期超晶格方法可制备 CoPt 合金等体系的磁各向异性超晶格, 可以用于调制自旋激发谱.

我们运用第一原理计算方法<sup>[6]</sup>进行了总能计算, 确定了动力学方程中原子间相互作用能参数. 此方法是基于具有 Vanderbilt 超软赝势平面波的密度泛函 Kohn - Sham 方程的迭代求解<sup>[7]</sup>. 交换关联函数为 Perdew 等人提出的共轭梯度近似<sup>[8]</sup>. 我们计算了 Co, Pt,  $Co_3Pt(L1_2)$ ,  $CoPt(L1_0)$ ,  $CoPt(L1_1)$ ,  $CoPt_3(L1_2)$  等不同结构的能量, 原子间相互作用能可由这些能量推出. 在动力学过程中, 原子扩散的激活焓取相应的实验值<sup>[9-11]</sup>. 根据以上给定的参数, 运用主方程方法<sup>[2]</sup>模拟 CoPt 合金在 Pt 缓冲层上外延生长, 其中包括原子的扩散、蒸发和吸收过程. 我们运用序参量来表示每层的有序程度, 当其值为 1 时则为完全有序, 为 0 时则为完全无序, 其他取值为部分有序. 文章中用特征吸收频率与特征交换频率的比值  $k$  来代表两者对于生长的影响, 发现 [001] 方向平均序参量随着生长温度的增加而增加, 这与实验结果一致<sup>[12]</sup>.

为了显示  $L1_0$  有序结构变量如何随生长变量变化, 我们计算了序参量随  $k$  的变化情况, 如图 1 所示. 计算结果表明 [001] 方向的平均序参量随  $k$  的增大而减小, 而 [100] 方向的平均序参量在  $k = 3.75 \times 10^{-6}$  时存在一个峰值. 这个现象的产生是由表面扩散和体扩散的差别导致的. 当  $k$  较小时, 原子有足够的扩散时间形成稳定的  $L1_0$  [001] 有序结构; 当  $k$  增加时, 扩散时间的缩短限制了体扩散. 在这种情况下, 速率快的表面扩散控制了有序形成的过程, 生长层的有序形成了  $L1_0$  [100] 有序结构. 当  $k$  继续增加时, 扩散时间进一步被缩短, 体扩散和表面扩散都被限制, 有序结构无法形成而最终导致无序. 因此, 随着  $k$  的增加, 生长结构的有序取向从 [001] 方向变到 [100] 方向, 最后变为无序, 如图 1 所示.

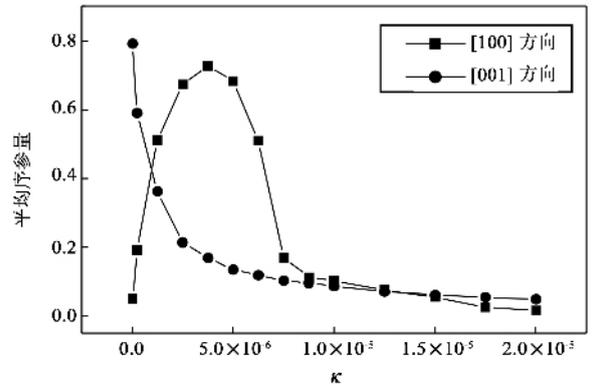


图 1 8 层薄膜的平均序参量随  $k$  的变化趋势, 其中  $T = 570K$

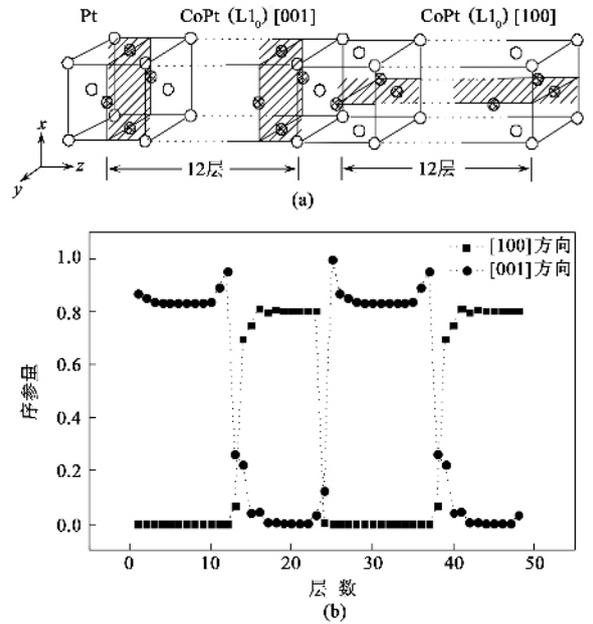


图 2 (a) 每 12 层有序取向转变一次的超晶格的示意图 (b) 有序取向转变超晶格的序参量

根据有序取向变化的机制, 可以通过改变生长速率的方法生长出两种不同有序取向. 如果通过周期性地改变生长速率来生长薄膜, 两种不同有序取向将交替形成, 从而形成有序取向周期转变的超晶格. 具有有序取向每 12 层改变一次的超晶格如图 2 (a) 所示, 我们选择生长温度  $T = 570K$ , 且每 12 层将生长速率从  $k = 2.5 \times 10^{-7}$  变到  $k = 3.75 \times 10^{-6}$ , 生长 48 层, 其序参量如图 2 (b) 所示. 当生长速率为  $k = 2.5 \times 10^{-7}$  时, 体系首先在 1—12 层形成  $L1_0$  [001] 有序结构; 当生长速率变为  $k = 3.75 \times 10^{-6}$  时, 体系在 13—24 层形成  $L1_0$  [100] 有序结构, 然后改变化学势, 在 25 层生长一层 Pt 层, 以产生突变, 我们生长 26—48 层时, 采用与 1—24 层相同的生长条件, 以得到相同的结构. 在这个方法下, 有序取向周期性的变化如图 2 (b) 所示, 超晶格的超元胞可以

通过调节  $k$  的变化周期来实现。

我们研究了在合金薄膜外延生长过程中动力学各向异性对结构形成的影响。根据动力学各向异性导致的有序取向变化的机制,我们可以通过改变生长速率的方法生长出两种不同有序取向。这个机制也可以用于其他具有两种不同有序结构的纳米结构中,一个是由于水平表面扩散形成,而另一个是由纵向体扩散形成,此时,外延生长中的表面结构不同于体结构。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Venezuela P *et al.* Nature(London), 1999, 397 : 678  
 [ 2 ] Shi L, Ni J. Phys. Rev. B, 2004, 69 : 155428

- [ 3 ] Reichert H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2005, 95 : 235703  
 [ 4 ] Daruka I, Tersoff J. Phys. Rev. Lett., 2005, 95 : 076102  
 [ 5 ] Shi L, Ni J. Phys. Rev. Lett., 2006, 97 : 126105  
 [ 6 ] Kresse G, Hafner J. Phys. Rev. B, 1993, 47 : R558 ; 1994, 49 : 14251 ; Kresse G, Furthmüller J. Phys. Rev. B, 1996, 54 : 11169  
 [ 7 ] Vanderbilt D. Phys. Rev. B, 1990, 41 : R7892  
 [ 8 ] Perdew J P *et al.* Phys. Rev. B, 1992, 46 : 6671  
 [ 9 ] Kellogg G L, Feibelman P J. Phys. Rev. Lett., 1990, 64 : 3143  
 [ 10 ] Miron R A, Fichthorn K A. Phys. Rev. B, 2005, 72 : 035415  
 [ 11 ] McIntyre P C, Wu D T, Nastasi M. J. Appl. Phys., 1997, 81 : 637  
 [ 12 ] Ersen O *et al.* J. Appl. Phys., 2003, 93 : 2987

· 物理新闻和动态 ·

## 掺硼的硅成为超导

硅(Si)是当今世界上最重要的材料之一,微电子和信息产业以它为基础。最近,来自法国 Grenoble 核研究中心的 Bustarret E 等发现,当高比例(百分之几)的硼(B)掺杂进入硅,该化合物能够在常压和 0.3 K 的低温下成为超导。尽管 0.3 K 的转变温度对应用来说有点儿低,但专家认为:这是固态物理学中的一项突破性进展;Bustarret 等制备样品的新技术开拓了对硅进行高掺杂研究的平台。

掺杂处理使硅晶体中载流子数成为可控。掺杂导致硅从绝缘体向金属导体渡越,而按照经验,超导电性恰恰容易在此间发生。大量 B 掺入 Si,一般合成技术无法做到。这次, Bustarret 等采用的是,脉冲激光加热 Si 薄膜技术,它使 Si 膜大量吸附包含 B 的气体。于是, B 原子得以回避 Si 原子的排斥,进入晶格,进而有可能使 B 含量超出平衡固熔体的允许值。展望未来,超导 Si 和半导体 Si 的集成应用,必将为微电子产业带来新功能和器件。同样有兴趣的问题是:是否能得到富电子的掺 P 硅(或掺 As 硅)超导体。

(戴闻 编译自 Nature, 2006 444 : 427 465)

## 纸张年代的确定

各类纸张都是由纤维素的纤维所组成的。随着时间的变化,纸张中的纤维将不断地吸收空气中的水份,这些水份均会保留在纤维内纳米大小的小孔中。最近来自于意大利米兰的 la Potologia de Libra 研究所的 M. Missori 教授和他在法国 Laue - Langevin 研究所的同事们共同利用小角中子散射仪(small angle neutron scattering, SANS)去研究这些纤维中的小孔。他们发现小孔的大小随着纸张年代的久远将不断地变大,而纸张也随着不断地降级。一般来说,一张具有 600 年历史的纸,其小孔的半径要比只有 50 年历史纸的小孔半径大 22%。研究者们比较了从 15 世纪到 20 世纪的各种陈旧纸张,利用 SANS 的中子衍射来测定纳米大小对象的结构。他们测出 15 世纪的纸中纤维内小孔的平均半径约为 2 nm,而一张新的纸,其小孔的平均半径是 1.6 nm。为此研究组认为,纸张中纤维内小孔半径的大小可以作为纸张降级的定量指标,同时也能粗略地确定出纸张生产的年代。这种测定方法也适用于各类由纤维素组成的物品上。

(云中客 摘自 Physical Review Letters, 20 December 2006)