# Roterede krystaller

*Jakob Bohr og François Grey, Faststoffysikafdelingen, Forskningscenter Risø.*

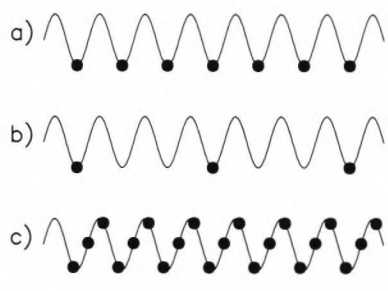
Roterede krystaller forekommer når to- eller tre-dimensionale krystalgitre mødes. I stedet for at krystallerne ligger parallelt, drejer deres højsymmetriretninger nogle få grader væk fra hinanden. Eksempler på dette er enkeltlag af atomer på substrater, såsom argon på grafit[1,2], rekonstruerede krystaloverflader, som for eksempel den tætpakkede hexagonale struktur af det øverste guldlag på (100) overfladen[3] samt akali-metaller på ruthenium[4,5]. Moderne krystalgronings-teknikker som f. eks. molecular beam epitaxi, sputtering og laser ablation kan også føre til groning som involverer sådanne rotationer. Fænomenet kaldes epitaxal rotation[6]. Det forekommer i systemer, hvor to forskellige gitter-periodiciteter mødes, og skyldes at én specifik rotation er mere energetisk favorabel end andre.

Et vigtigt bidrag til vor forståelse af epitaxale rotationer er kommet fra Novaco og McTague[7,8]. De betragtede to uendelige repeterende trekantgitre, det ene et stift substrat og det andet et adsorbat, hvori atomerne er indbyrdes forbundet med fjedre. I dette tilfælde giver en betragtning af adsorbatets respons til substratet mulighed for at bestemme den epitaxale rotationsvinkel $\Theta$ mellem deres højsymmetriretninger. Novaco og McTague fandt følgende approksimative formel:

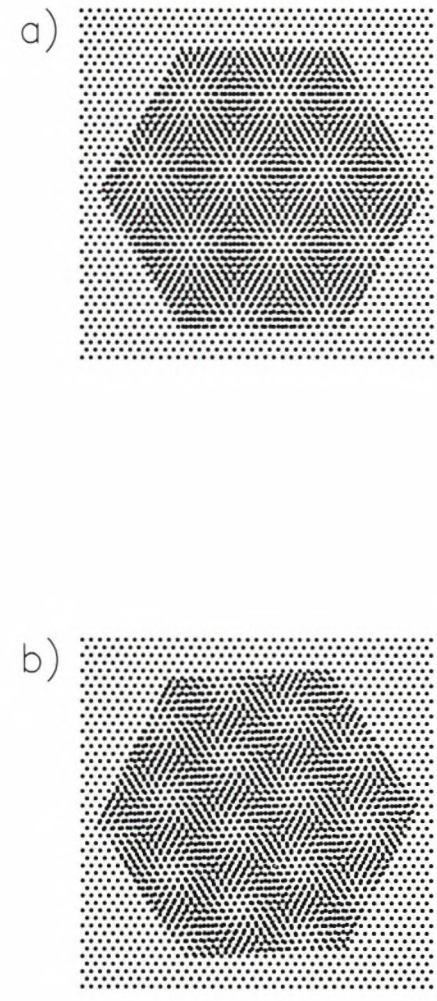
$$\cos\theta = \frac{1+r_{sa}^2(1+2\eta)}{r_{sa}[2+\eta(1+r_{sa}^2)]}$$

hvor $r_{sa}=d_s/d_a$ er forholdet mellem substratets og adsorbatets gitterafstande ($d_s$, $d_a$), og $\eta$ er en konstant, som afhænger af den longitudinale og den transversale lydhastighed. Vinklen $\Theta$ måles relativt til den parallelle konfiguration. Dette elegante resultat var af stor betydning, for her var en enkel relation mellem rotationsvinklen og gitterforholdet. Gitterforholdet kan varieres eksperimentelt, for eksempel ved at ændre gastrykket over et monoatomart lag af en ædelgas på grafit. Shiba[9] udviklede respons-teorien i den ikke-lineære grænse og fandt, at epitaxale rotationer kan være undertrykt, når gitterne er næsten ens, dvs. $r_{sa} \rightarrow 1$.

I denne artikel vil vi diskutere en anden forklaring på epitaxale rotationer, nemlig størrelseseffekter. Effekten vi har undersøgt er, hvordan randene af en krystallinsk ø kan påvirke øens rotation. En sådan alternativ forklaring på epitaxal rotation understreger også, at det er muligt, at den




**Figur 1.** Figur 1a) og 1b) viser to endimensionale fundamentale kommensurable strukturer, 1a) med et atom i hvert potentialminimum, mens 1b) (kun) har et atom i hvert tredie potentialminimum. Figur 1c) viser derimod en struktur hvor der 3 adsorbat-atomer i hver substrat-periode, denne struktur har translationsfrihed.




**Figur 2.** Figur 2a) viser to atomgitre, der ligger helt parallelt. I det område, hvor det ene gitter ligger oven på det andet, dannes der et mønster med lysere og mørkere områder. Dette mønster kaldes et moiré-mønster. I figur 2b) er de samme atomgitre nu drejet 3,2 grader i forhold til hinanden. Det har en voldsom effekt på moiré-mønstret, der er blevet drejet hele 30 grader.

epitaxale rotation bliver bestemt på et tidligt tidspunkt under krystalkimdannelse, endelig-størrelse-effekter er jo så meget desto vigtigere jo mindre systemet er.

### Fundamentale Kommensurable Strukturer

En struktur siges at være kommensurabel, når der er et rationelt forhold (heltalsbrøk) mellem adsorbatets og substratets gitterafstande. Særlige simple kommensurable strukturer vil vi kalde *fundamentale kommensurable strukturer*. Kriteriet herfor er, at de, uden elastiske relaxationer, kan vinde energi ved at låse deres translation til et sinusformet potentiale. Således som for eksempel (i en-dimension) en struktur, hvor der er et adsorbat-atom per substratperiode. Der befinder sig netop et adsorbat-atom i bunden af hver substrat-potential-minimum, se Figur 1a). Tilsvarende for en struktur, hvor der (kun) befinder sig et adsorbat-atom i hver tredie potential-minimum, se Figur 1b). Hvorimod en struktur med 3 adsorbat-atomer per substratperiode, har translationsfrihed i et sinusformet potentiale, og derfor ikke er en fundamental kommensurabel struktur, se Figur 1c). For et uendeligt udbredt stift adsorbatgitter er det således de fundamentale kommensurable strukturer, der kan vinde energi ved at antage en bestemt translation og rotation ved grænsefladen. Dette er baggrunden for, at det i teorier, som betragter uendelige udbredte gitre, er nødvendigt at betragte adsorbatets elastiske respons til substratet for at afdække fysisk interessante effekter. På den anden side har endelige systemer ikke translationsfrihed. For eksempel vil et system med kun et atom reflektere den fulde variation i substrat-potentialet. Nye fænomener kan således fremkomme alene på grund af endelig-størrelse-effekter.

### En Computer Simulation

På grund af manglen på translationsfrihed i endelige udstrakte adsorbater er det nødvendigt at optimalisere translationen for enhver rotationsvinkel, som betragtes. Denne beregning gennemføres for et hexagonalt adsorbat med 10 facetter (kanter), se Figur 2. Den optimale translation bestemmes ved at teste et tilstrækkeligt antal placeringer af adsorbatet i forhold til substratet. I beregningen er substratet beskrevet ved summen af tre sinus-funktioner som tilsammen danner et trekantgitter[10]. Resultatet vises i Figur 3, hvor abscissen (x-aksen) giver forholdet mellem de to gitterkonstanter, og ordinaten (y-aksen) giver rotationsvinklen. Energi-minimaerne former grene, som forbinder de fundamentale kommensurable strukturer. For et givet forhold ($r_{as}$) mellen gitterkonstanterne, giver disse grene rotationsvinkler, der på grund af endelig-størrelse-effekter er særlig stabile. Disse grene svarer faktisk til løsninger, hvor moirémønsteret dannet af de to gitre er roteret således, at det er vinkelret eller parallelt med facetterne (kanterne) af adsorbat-øen. Sådanne løsninger, som beskriver et generelt symmetriprincip for epitaxale rotationer, kan beregnes fra rene geometriske betragtninger som[11]

$$\cos\theta = r_{sa}\sin^2\psi_a + \cos\psi_a\sqrt{1 - r_{sa}^2\sin^2\psi_a}$$

hvor $\psi_a$ er rotationsvinklen af moiré-mønsteret relativt til adsorbatgitteret. Af Figur 4 fremgår de løsninger, hvor

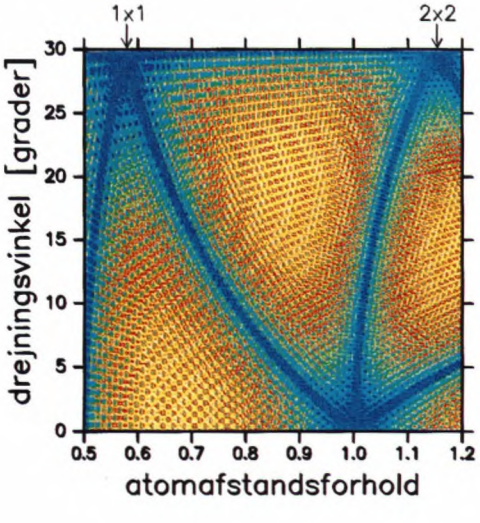



**Figure 3.** Den beregnede energi for par af ($r_{as}$,Θ) er vist ved en farveskala, mørkeblå viser energi-minimaerne. De buede linier som forbinder de fundamentale kommensurable strukturer ($1 \times 1$, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, og $2 \times 2$) beskriver de stabile roterede strukturer, deres moiré-mønster er roteret 30 eller 90 grader. Hvis overlaget har {11} facetter istedet for {10} ville de stabile løsninger være dem, hvis moiré-mønstre er drejet 60 grader.

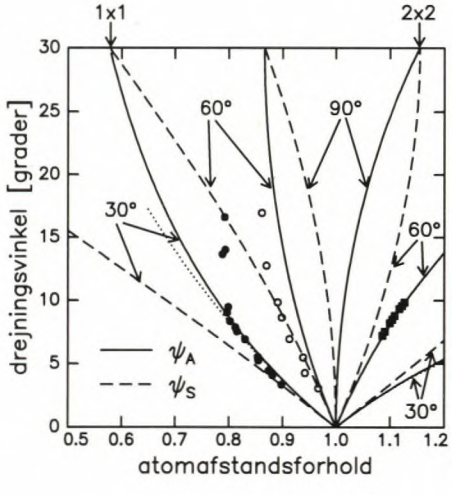



**Figure 4.** Symmetri-løsningerne vist som buede linier som udstrækker fra den fundamentale kommensurable struktur $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ {3} *R* 30° som her definerer $r_{as}$=1, Θ=0°. Fuldt optrukne linier viser $\psi_a$ løsninger hvor moiré-mønstret er roteret relativt til absorbatet. Stiplede linier viser $\psi_s$ løsninger, hvor moiré-mønstret er roteret relativt til substratet. Også vist, som en prikket linie, er Novaco og McTagues approximative løsning for et harmonisk gitter. Fysiske data fra referencerne 4, 5 og 12 er tillige vist, Na/Ru(100) (sorte cirkler), Li/Ru(100) (åbne cirkler) og γ fasen af $D_2$ på grafit (kvadrater). Positionerne af de $1 \times 1$ og $2 \times 2$ fundamentale kommensurable strukturer er vist.

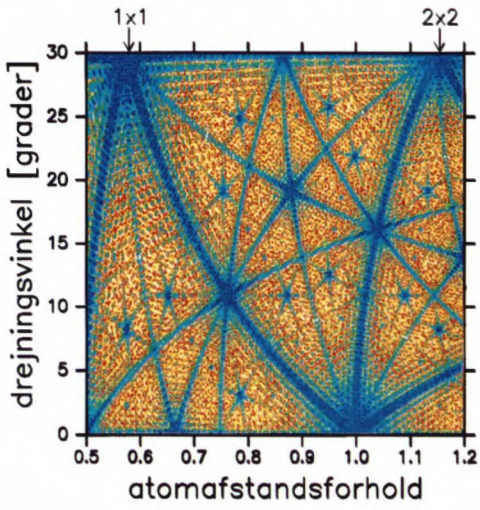



**Figure 5.** Den beregnede energi for par af $(r_{as},\Theta)$ er vist ved en farveskala, mørkeblå viser energi-minimaerne. Det er tilladt adsorbat-atomerne at relaxere deres positioner en lille smule. Højere-orden-kommensurable strukturer fremtræder nu som lokale energi-minima. For eksempel svarer minimum ved $r_{as}$=0,76 og $\Theta$=10,89° til den kommensurable $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ *R* 19,1° struktur med 4 adsorbat-atomer per enhedscelle.

moiré-mønsteret er roteret $\psi_a$=30° og 60° svarende til adsorbatfacetter af (10) og (11) natur. Desuden er vist $\psi_s$ løsninger, hvor moiré-vektoren er roteret til at orientere sig efter substratets højsymmetriretninger. Dette er for eksempel tilfældet, når substrat-step spiller en afgørende rolle. Tre sæt eksperimentelle data er vist fra referencerne 4, 5 og 12. Som det kan ses af figuren, falder datapunkterne i stor udstrækning, som beskrevet af symmetriløsningerne. (Vi har brugt enheder, hvor $\Theta$=0°, $r_{as}$ = 1 svarer til, at adsorbatet har en $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ *R*30° kommensurabel struktur, da dette svarer til de eksperimentelle systemer). Den punkterede line i Figur 4 er Novaco og McTagues løsning fra ligning (1), den er næsten identisk med $\psi_a$=30° løsningen. Konklusionen er, at moiré-mønstrets symmetri spiller en dominerende rolle lige meget hvad den detaljerede mekanisme er, der frembringer den epitaxale rotation.

Derfor foreslår vi, at en højsymmetrisk drejning af moiré-mønsteret er den egentlige grund til at epitaxale rotationer sker. Set fra den synsvinkel er adsorbatets drejningsvinkel ikke så mystisk, fordi moiré-mønsteret samtidig er drejet en højsymmetrivinkel, f. eks. 30° eller 60°.

Dette "symmetriprincip" forklarer, hvorfor både elastiske relaxationer i uendelige systemer og endelig-størelse-effekter i stive systemer fører til meget ens effekter. Hvad sker der, hvis vi kombinerer elastiske og størrelse-effekter? Figur 5 viser resultatet af en sådan beregning, idet det er tilladt adsorbat-atom-positionerne at relaksere et lille stykke $\delta$ i den retning, som de trækkes af substratet (substrat-potentialet), hvor $\delta$ er proportional med differential-koefficienten. Mønsteret, der kommer ud af dette, er en fraktal, og det er den to-dimensionale analogi af djævlens-trappe[13]. Højere-orden-kommensurable strukturer bliver stabile (de mister deres translationsfrihed), og løsninger svarende til roterede moiré-mønstre fremkommer omkring dem.

Referencer


1) C.G. Shaw, S.C. Fain, Jr., and M.D. Chinn, Phys. Rev. Lett. **41**, 955 (1978).
2) K.L. D'Amico, J. Bohr, D.E. Moncton and D. Gibbs, Phys. Rev. **B41**, 4368 (1990).
3) D. Gibbs, B.M. Ocko, D.M. Zehner, and S.G.J. Mochrie, Phys. Rev. **B42**, 7330 (1990).
4) D.L. Doering and S. Semancik, Phys. Rev. Lett. **53**, 66 (1984).
5) D.L. Doering and S. Semancik, Surf. Sci. Lett. **175**, L730 (1986).
6) M.C. Wu, J.S. Corneille and D.W. Goodman, Sur. Sci. Lett. **255**, L536 (1991).
7) A.D. Novaco and J.P. McTague, Phys. Rev. Lett. **38**, 1286 (1977).
8) J.P. McTague and A.D. Novaco, Phys. Rev. **B19**, 5299 (1979).
9) H. Shiba, Journ. Phys. Soc. Japan **48**, 211 (1980).
10) F. Grey and J. Bohr, *A Symmetry Principle for Epitaxial Rotation*, Under publicering i Europhysics Letters.
11) F. Grey and J. Bohr, in : *Phase Transitions in Surface Films*, NATO ASI Series, Ed. H. Taub, Plenum, New York (1990).
12) J. Cui and S.C. Fain, Phys. Rev. **B39**, 8628 (1989).
13) P. Bak, rep. Prog. Phys. **45**, 587 (1982).