

[综合评述]

doi: 10.7503/cjcu20200417

# 固体异质结界面结构预测方法及 AutoInterface 程序实现

李晔飞, 刘智攀

(复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室,  
物质计算科学教育部重点实验室, 上海 200433)

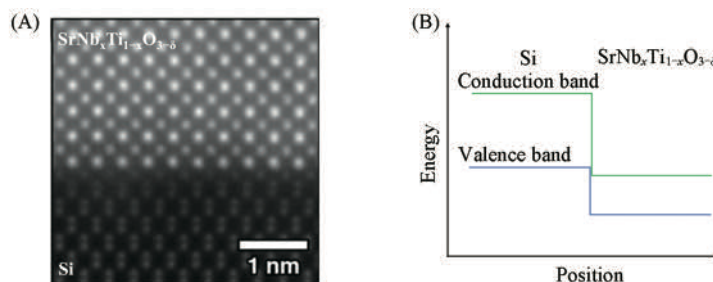
**摘要** 预测材料异质结的界面原子结构对于理解界面对性能的影响至关重要. 目前, 从理论上预测材料界面结构仍具有极大挑战, 主要是缺乏普适有效的理论计算方法. 本文介绍了本课题组在异质结界面结构预测方面取得的最新进展. 结合马氏体相变唯象理论、图论和随机表面行走算法, 提出了界面结构的一种有效预测方法, 可以实现自动化的计算预测. 通过 GaP/TiO<sub>2</sub> 半导体异质结等展示了该方法的有效性和在催化等领域的应用前景.

**关键词** 异质结界面结构预测; 马氏体相变唯象理论; 图论; 随机表面行走

中图分类号 O641

文献标志码 A

界面普遍存在于各种材料中, 其结构和性质会对整体性能产生重大影响. 如实验上发现对于 SrNb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub>/Si 异质结界面, 如图 1(A) 所示的高角度环形暗场球差电子显微镜照片 (HAADF-STEM)<sup>[1]</sup>, 在掺杂 Nb 元素及引入氧空位后, 其界面能带排列会从 Type-II 型转变为少见的 Type-III 型 [图 1(B)]. 材料科学中最大的挑战之一便是如何确定不同温度、压力和组成等条件下界面的平衡结构和性质<sup>[2]</sup>; 只有通过加深对接面的理解, 才能更有针对性地设计具有所需特性的界面. 固体异质结界面通常非常复杂, 除了界面原子匹配之外, 还涉及到表面晶格的匹配、晶面取向关系等问题. 目前, 对固体中界面性质的理解仍然非常困难, 这主要因为实验确定界面结构具有高挑战性, 需极高的时间和空间分辨率. 而由于缺乏界面结构信息, 理论研究通常只能依赖猜测界面可能的结构和化学组分, 理论模拟和实验的相互印证存在巨大的不确定性. 因此, 发展不依赖实验结构信息的界面结构预测方法具有重大的应用前景.



**Fig. 1** HAADF-STEM image for SrNb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub>/Si heterojunction(A)<sup>[1]</sup> and the schematic diagram of the band alignment of SrNb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub>/Si heterojunction(B)

(A) Copyright 2019, the American Physical Society.

收稿日期: 2020-07-01. 网络出版日期: 2020-09-15.

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2018YFA0208600)和国家自然科学基金(批准号: 21773032, 21972023, 21533001, 91545107, 91745201)资助.

联系人简介: 李晔飞, 男, 博士, 教授, 主要从事多相催化理论研究. E-mail: yefeil@fudan.edu.cn

刘智攀, 男, 博士, 教授, 主要从事理论新方法开发及多相催化理论研究. E-mail: zpliu@fudan.edu.cn

稳定的界面应该不仅具有较低的晶格应变还需要有良好的原子匹配. 晶格应变一般需要足够低, 如 $<10\%$ . 为了构建晶格匹配的相界面, 通常通过手工构建并直接粘合两相低密勒指数晶面, 或直接采用全局势能面搜索方法寻找界面结构. 对于手工构建方法有两个明显的问题: (1) 没有充分考虑形成界面时所有可能的晶面取向关系(Orientation relations). 大多数理论研究工作仅考虑有限几种甚至一种晶面取向关系, 因此无法保证界面模型的合理性; (2) 为使界面应变足够小, 构建模型时通常直接对组成界面的两相表面分别进行扩胞, 从而导致最终产生的界面模型很大(如一个晶胞内包含数百个原子), 使得第一性原理理论计算十分昂贵. 而对于全局势能面搜索算法搜索界面结构, 其本身是昂贵的计算方法. 同时, 为了在全局势能面搜索过程中搜索尽可能多的晶面取向关系, 需要尽可能构建足够大的超晶胞以满足不同晶面取向关系下对晶格匹配的要求. 由于晶胞内原子数目的增加, 势能面的复杂度急剧升高, 显著增加了找到最稳定相界面的难度.

近年来, 我们在相界面结构预测领域取得了一定进展. 结合马氏体相变唯象理论(PTMC)<sup>[3-5]</sup>和随机表面行走算法(SSW)<sup>[6-8]</sup>, 通过理论计算揭示了 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ 等材料在马氏体相变中的晶面取向关系及相界面结构. 马氏体相变唯象理论是经典相变理论之一<sup>[3-5]</sup>, 最早用于解释钢中奥氏体和马氏体之间相变的过程. 该理论以相变中不存在不应变面的条件作为基本几何约束, 通过晶格对应关系确定不应变面的取向. 晶格对应关系通常需要实验观测确定, 因此界面的确定依赖实验数据. 我们课题组<sup>[6-8]</sup>发展的SSW方法是全局势能面搜索算法, 可通过理论计算搜索势能面上的极小值和鞍点, 来确定马氏体相变晶面取向关系. 具体而言, SSW方法需要大规模采样固-固相变反应通道, 确定最低能垒的反应通道, 然后由反应通道确定两相晶格对应关系, 最后通过马氏体相变唯象理论得到相变中的晶面取向关系及界面结构. 采用上述理论方法已确定了Anatase(锐钛矿)/ $\text{TiO}_2$ -B, Rutile(金红石)/ $\text{TiO}_2$ -II以及 $t\text{-ZrO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 等不同相界面结构<sup>[9-11]</sup>(具体可参见我们之前的研究报道<sup>[12]</sup>).

对于不同材料组成的固体异质结界面, 由于没有相变过程将两个晶体结构联系在一起, 因此无法通过上述方法确定界面结构. 最近, 我们<sup>[13]</sup>将马氏体相变唯象理论推广到固体异质结中, 进一步结合图论和SSW方法, 提出一套普适的界面结构预测方法; 该方法仅通过体相晶体结构就能确定任意材料之间相界面结构; 该部分功能已在本课题组开发的LASP软件包<sup>[14]</sup>的AutoInterface模块中实现. 本文介绍了界面结构预测的基本原理及其在固体异质结界面结构预测中的应用.

## 1 理论方法

### 1.1 马氏体相变唯象理论

马氏体相变唯象理论起源于1924年Bain等<sup>[15]</sup>发现的面心立方和体心立方晶体之间的相变路径. 该理论的出发点是晶格对应的概念, 以存在不应变面作为基本几何约束, 不应变面内的点阵在晶格变换过程中既不拉伸也不压缩. 其基本概念和数学处理方法被其它晶体学理论广泛采用. 马氏体相变唯象理论通过两相晶格对应关系确定不应变面的取向, 其数学计算过程如下.

(1) 计算变形梯度张量 $\mathbf{F}$ . 首先, 定义两个晶体的晶胞参数 $\mathbf{T}$ 和 $\mathbf{M}$ , 分别是两个 $(3 \times 3)$ 矩阵, 其中矩阵的每一行代表晶胞的一个基向量[需要指出, 也可将 $\mathbf{T}$ 和 $\mathbf{M}$ 矩阵每一列定义为基向量. 在此情况下, 式(1)~式(3)需要做相应的修改]. 变形梯度张量 $\mathbf{F}$ 通过线性变换将晶胞 $\mathbf{T}$ 变为晶格 $\mathbf{M}$ . 其定义为

$$\mathbf{TF}=\mathbf{M} \quad (1)$$

其中变形梯度张量 $\mathbf{F}$ 为一个 $(3 \times 3)$ 矩阵, 代表两相晶格的对应关系. 对 $\mathbf{T}$ 求逆, 可得:

$$\mathbf{F}=\mathbf{MT}^{-1} \quad (2)$$

根据极分解,  $\mathbf{F}$ 可分解为刚性旋转和拉伸. 通过构造柯西-格林形变张量(Cauchy-Green deformation tensor)来消除 $\mathbf{F}$ 中的刚性旋转.

$$\mathbf{C}=\mathbf{F}^t\mathbf{F} \quad (3)$$

(2) 计算不应变线和不应变面的取向. 柯西-格林形变张量的本征值( $I_i$ )和本征向量( $e_i$ )的计算如下:

$$C\mathbf{e}_i = I_i \mathbf{e}_i \quad (4)$$

本征值和本征向量分别代表相变过程中晶胞发生拉伸/压缩应变的大小和方向. 为方便起见, 令  $I_1 < I_2 < I_3$ . 在马氏体相变中, 本征值满足 ( $I_2=1, I_1<1, I_3>1$ ) 的条件, 其中  $\mathbf{e}_2$  是一条不应变线 ( $\mathbf{sil}$ ) 的方向. 另一个不应变线 ( $\mathbf{sil}_2$ ) 的方向可通过线性组合特征向量  $\mathbf{e}_1$  和  $\mathbf{e}_3$  得到:

$$a^2 + c^2 = 1 \quad (5)$$

$$a^2 I_1 + c^2 I_3 = 1 \quad (6)$$

$$\mathbf{sil}_2 = a\mathbf{e}_1 + c\mathbf{e}_3 \quad (7)$$

其中,  $a, c$  为线性组合系数. 不应变面的法向量 ( $\mathbf{sip}$ ) 的计算如下:

$$\mathbf{sip} = \mathbf{e}_2 \times \mathbf{sil}_2 \quad (8)$$

$\mathbf{sip}$ ,  $T$  和  $M$  3 个量即定义了不应变面的取向. 在马氏体相变中, 这个不应变面被称为惯习面 (Habit plane).

## 1.2 固体异质界面晶面取向关系的确定

在马氏体相变唯象理论中, 不应变面的取向是最值得注意的, 因为在这个平面上的点阵在相变前后未发生应变, 对应一个晶格匹配的相界面. 这个概念可以很自然地推广到固体异质界面中, 因为一个好的界面同样需要满足界面晶格匹配的要求.

唯一不同的是马氏体相变中的晶格对应关系不是任意的, 由低能垒的相变通道所确定. 而在固体异质结中, 不存在此限制, 任何晶格对应关系都是允许的. 如图 2 所示, 晶胞的定义不是唯一的, 其形状可以是长方形 (ABCD), 也可以是平行四边形 (EFGH 和 IJKL); 面积可以是仅包含一个点阵点的素晶胞也可以是包含多个点阵点的超晶胞. 根据晶胞的不同定义, 同一对晶体有无穷多种晶格对应关系. 基于上述分析, 将马氏体相变唯象理论推广到固体异质界面结构预测. 首先, 通过穷举晶胞的不同定义生成各种晶格对应关系, 进一步通过马氏体相变唯象理论计算界面的晶面取向关系.

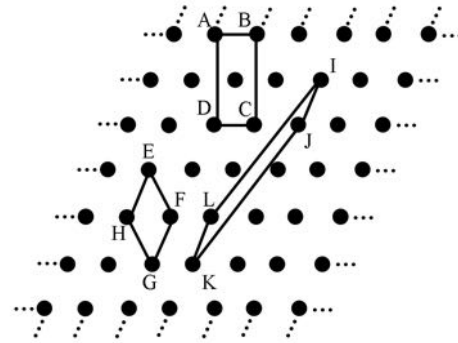


Fig. 2 Schematic diagram of an infinite variety of cell definitions in 2-dimensional lattice

1.2.1 生成晶格对应关系 数学上, 任何一种定义下的晶胞参数都可以用素晶胞的晶胞参数乘以转换矩阵 (Transformation matrices) 来表示. 定义两个素晶胞的晶胞参数为  $T'$  和  $M'$ , 其它晶胞参数定义如下:

$$T = AT' \quad (9)$$

$$M = BM' \quad (10)$$

其中,  $A$  和  $B$  为转换矩阵, 是 (3×3) 矩阵. 为满足平移对称性的要求,  $A$  和  $B$  中所有矩阵元均为整数. 晶胞形状变化由  $A$  和  $B$  的非对角元确定, 而体积变化由行列式确定. 任何转换矩阵  $A$  和  $B$  只要其满足行列式为正值, 都可以作用在素晶胞  $T'$  和  $M'$  上定义新的晶胞. 通过穷举转换矩阵  $A$  和  $B$  中的矩阵元, 得到不同定义下的晶胞参数  $T$  和  $M$ , 进一步通过马氏体相变唯象理论计算不应变面的法向量  $\mathbf{sip}$ . 根据马氏体相变唯象理论, 只有当变形梯度张量  $F$  的本征值满足 ( $I_2=1, I_1<1, I_3>1$ ) 条件时才存在不应变面. 否则, 若 3 个本征值均明显偏离 1 (如  $I_1<1, I_2<1, I_3>1$  或  $I_1>1, I_2>1, I_3>1$  等情况), 则该晶格对应关系下不存在不应变面, 也就无法构建晶格匹配的界面<sup>[3-5]</sup>. 由于  $A$  和  $B$  有无穷多种可能性, 需要设置一个截断值. 在我们的代码中, 选择使矩阵元  $A_{ij} \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$  及  $B_{ij} \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$ , 并要求转换矩阵的行列式为正值. 在该参数下, 基本所有的无极材料之间均可以找到至少一个不应变面. 需要指出, 同时对  $A$  和  $B$  矩阵进行穷举是必要的. 测试发现若仅穷举  $A, B$  矩阵中的一个, 会漏掉截面积较小的界面.

1.2.2 确定组成相界面的晶面 Miller 指数 根据  $\mathbf{sip}$  可以确定组成相界面的晶面取向关系. 将  $\mathbf{sip}$  转化

为对应的 Miller 指数如下:

$$(hkl) = T^n \cdot sip \quad (11)$$

式中,  $T^n$  为晶胞参数  $T$  的转置;  $(hkl)$  为  $sip$  对应晶面的 Miller 指数. 但是  $sip$  对应的通常是高 Miller 指数晶面, 其在晶胞内通常具有较大的截面积和较多的原子, 不利于后续的密度泛函理论计算. 而低 Miller 指数晶面具有较小的截面积, 因此能构建出原子数少的界面模型. 确定  $sip$  对应的低 Miller 指数晶面的过程如下. 首先, 穷举一系列低 Miller 指数晶面  $(h'k'l')$ , 令  $h', k', l' < n$ , 其中  $n$  为 Miller 指数的截断值. 在我们的代码中, 截断值  $n$  设为 2. 进一步计算晶面  $(h'k'l')$  的法向量 (Normal):

$$\text{Normal} = (T^n)^{-1} \cdot (h'k'l') \quad (12)$$

在所有低 Miller 指数晶面中法向量 **Normal** 与  $sip$  夹角最小的即为不应变面对应的 Miller 指数晶面. 需要指出, 对于晶相  $M$ , 其不应变面的 Miller 指数等于晶相  $T$  中的 Miller 指数, 无需再次计算.

1.2.3 确定组成界面的表面基向量 根据晶胞参数  $T$  和  $M$  以及不应变面的 Miller 指数定义表面晶胞和基向量. 和三维点阵一样, 二维点阵中晶胞的定义不唯一, 为使晶格匹配, 需要保证  $T$  相的表面晶胞和  $M$  相的表面晶胞的定义完全一致. 以图 2 中的二维点阵为例, 即要确保选取的晶胞始终是 EFGH. 设想若把图 2 中的点阵任意旋转一个角度, 很难判断哪个晶胞仍然对应 EFGH. 为此, 需要进一步增加限制条件以确保晶胞定义的唯一性. 有两种常用的方法可以在给定点阵的无限多种晶胞定义中获得其唯一的表示: Niggli 约化<sup>[16-19]</sup>和 Delaunay 约化<sup>[20]</sup>. 在我们的代码实现中, 采用了 Niggli 约化方法, 其具体过程如下.

首先, 构建给定 Miller 指数晶面内任意一对线性无关的晶向  $([u_1v_1w_1]$  和  $[u_2v_2w_2])$ .

$$[u_1v_1w_1] = \frac{[hkl] \times [100]}{\text{gcd}([hkl] \times [100])} \quad (13)$$

$$[u_2v_2w_2] = \frac{[hkl] \times [010]}{\text{gcd}([hkl] \times [010])} \quad (14)$$

其中,  $[hkl] \times [100]$  和  $[hkl] \times [010]$  分别代表  $(hkl)$  晶面与  $(100)$  和  $(010)$  晶面交线的晶向; gcd 代表对晶向指数求最大公因子. 若晶向  $[u_1v_1w_1]$  和  $[u_2v_2w_2]$  表示的晶胞为超晶胞, 通过对  $[u_1v_1w_1]$  和  $[u_2v_2w_2]$  进行线性组合进一步约化为素晶胞. 定义  $Y = \text{gcd}([u_1v_1w_1] + n[u_2v_2w_2])$ . 其中  $n$  为整数. 若  $Y > 1$ , 令

$$[u_1v_1w_1]_{\text{new}} = ([u_1v_1w_1] + n[u_2v_2w_2]) / Y \quad (15)$$

不断重复该过程直至  $[u_1v_1w_1]$  和  $[u_2v_2w_2]$  收敛到素晶胞. 将晶向  $[u_1v_1w_1]$  和  $[u_2v_2w_2]$  转换为向量  $U$  和  $V$ . 对于晶胞  $T$ :

$$U = T^n \cdot [u_1v_1w_1]^T \quad (16)$$

$$V = T^n \cdot [u_2v_2w_2]^T \quad (17)$$

其中,  $[u_1v_1w_1]^T$  中的上标  $T$  代表其是列向量.

其次, 以  $(U, V)$  为基向量对其进行 Niggli 约化, 得到晶胞的唯一表示. 其步骤如下:

步骤(1): 确保  $U$  的长度  $(|U|)$  小于  $V$  的长度  $(|V|)$

$$\text{若 } |U| > |V|, \text{ 令 } (U_{\text{new}}, V_{\text{new}}) = (V, U) \quad (18)$$

步骤(2): 确保  $U$  和  $V$  的夹角为钝角

$$\text{若 } U \cdot V > 0, \text{ 令 } (U_{\text{new}}, V_{\text{new}}) = (U, -V) \quad (19)$$

步骤(3): 对  $U$  和  $V$  做线性组合, 使其满足

$$\text{若 } \text{abs}(2U \cdot V) > |U|, \text{ 令 } (U_{\text{new}}, V_{\text{new}}) = (U, U+V) \quad (20)$$

$$\text{若 } \text{abs}(2U \cdot V) > |V|, \text{ 令 } (U_{\text{new}}, V_{\text{new}}) = (U+V, V) \quad (21)$$

重复步骤(18)~(21)直至收敛得到了 Niggli 约化后的表面基向量  $(U, V)$ . 用相同的方法可以得到  $M$  相的表面基向量. 根据 Miller 指数和表面向量, 相界面的晶面取向关系就能完全确定下来.

### 1.3 界面原子结构的确定

采用马氏体相变唯象理论计算固体异质界面的晶面取向关系和组成相界面的表面基向量后, 需要根据晶面取向关系和表面基向量生成界面原子结构. 该过程的关键是如何从三维晶体自动生成组成

相界面的表面模型. Witman 等<sup>[21]</sup>提出一种基于图论的表面结构自动生成方法. 受此启发, 将该方法应用到界面结构预测, 通过图论构建两相表面模型, 进一步粘合两相表面形成界面初始模型, 最后通过 SSW 全局势能面搜索算法确定相界面的结构.

1.3.1 图论生成界面原子结构 图论生成表面模型的基本思想是假定给定晶面的最稳定表面对应于从体相生成表面过程中所需切断化学键最少的结构. 基于该假设, 通过将晶体结构转化为图, 采用图论中的最大流-最小割方法<sup>[22]</sup>计算表面原子的结构. 其基本流程如图 3(A)~(D)所示. 由图 3(A)可见, 根据晶胞内原子的连接关系将晶体结构转化为图, 其中原子对应图的节点, 化学键对应图的边. 图中的红线代表不应变面. 由图 3(B)可见, 将图转化为网络流. 首先, 切断穿过不应变面的边. 被切断的边所连接的节点为初始表面节点, 用红色圆圈标示. 进一步, 将图每一侧上的初始表面节点分别连接到两个新的虚拟节点: 源点和汇点. 设置与源点/汇点直接连接的边的容量为无穷大, 其它边的容量为 1. 由图 3(C)可见, 采用最大流最小割方法计算将网络流分割成两部分最少需要切断的边, 并据此生成表面平板模型. 由图 3(D)可见, 粘合两相平板模型形成界面. 由于晶格匹配的限制, 两个表面此时只剩下平移自由度, 极大减小了界面拼接的复杂度. 不断平移调节两个表面的相对位置, 计算界面原子之间的成键数. 成键数最大的结构即为最终生成的界面结构模型.

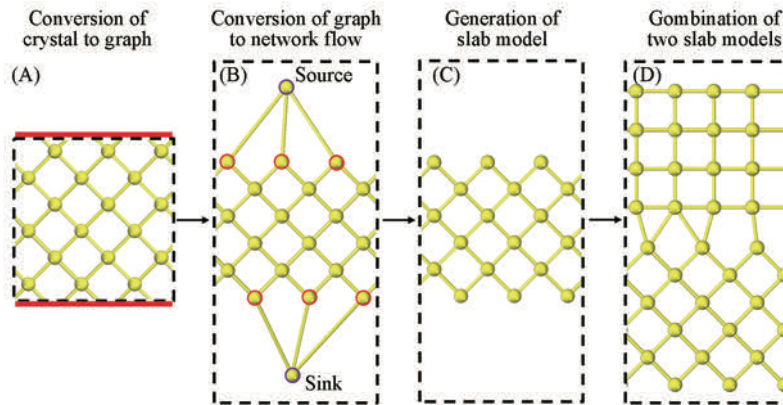


Fig. 3 Flowchart for the generation of interfacial structures in heterojunctions

(A) Crystals are converted to graphs with nodes representing atoms and edges representing atom connections, and the red lines represent the strain invariant plane (sip); (B) graphs are further converted to network flows, where the red circles represent the nodes belong to the edges cleaved by sip, and the purple circles represent the source and sink nodes; (C) slab model is generated by the max-flow min-cut algorithm; (D) two slab models are combined together to produce the interfacial structure.

1.3.2 SSW 搜索界面原子结构 基于图论生成的界面结构模型, 进一步通过 SSW 全局势能面搜索算法考虑界面原子的弛豫和重构. SSW 方法的基本原理如图 4 所示, 通过不断添加高斯偏置势函数实现了在势能面上自动爬升到的机制, 可以沿着一个随机模式方向从局部最小值  $R_i^0$  到一个高能构象  $R_i^H$ . 在一步 SSW 结构优化中, 添加高斯偏置势函数后的势能面为  $V_{mol}$ , 其定义为

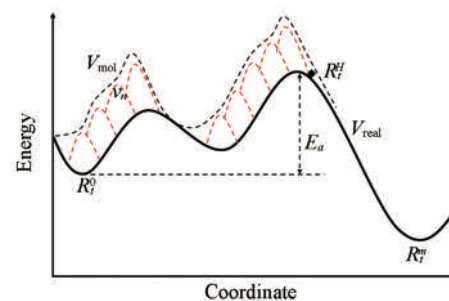


Fig. 4 Scheme of the SSW method

$$V_{mol} = V_{real} + \sum_{n=1}^{NG} v_n = V_{real} + \sum_{n=1}^{NG} w_n \exp[-((R_i - R_i^n) \cdot N_i^n)^2 / (2 \times ds^2)] \quad (22)$$

式中,  $V_{real}$  为体系真实的势能面;  $\sum_{n=1}^{NG} w_n \exp[-((R_i - R_i^n) \cdot N_i^n)^2 / (2 \times ds^2)]$  为高斯偏置势函数, 其中下标  $n$  指的是第  $n$  个偏置势函数,  $N_i^n$  是随机模式方向,  $R_i$  是势能面上的构型. 高斯偏置势函数的形状由高度  $w_n$  和宽度  $ds$  控制. 一旦到达高能构型之后, 所有的偏置势函数都被去掉, 系统将会自动优化到势能

面上新的局域最小点  $R^n$ 。在每一步 SSW 结构优化的最后,应用 Metropolis 蒙特卡洛方法确定是否接受这个新结构。由于在图论构建界面结构时已考虑了晶面取向关系,远离界面处的原子不会发生明显的结构弛豫。因此,在 SSW 全局势能面搜索过程中可以添加限制条件以提高界面结构搜索的效率,如可以仅对界面原子产生随机模式方向,固定体相原子的位置等。

#### 1.4 密度泛函理论计算细节

在 SSW 全局势能面搜索方法中,使用密度泛函理论计算给定晶体结构的能量和原子受到的力。密度泛函理论计算在基于周期性平面波的 Vienna *Ab initio* Simulation Package(VASP)软件包中进行<sup>[23]</sup>。对非强关联电子体系,交换相关泛函使用广义梯度近似 PBE 泛函。PBE 泛函能够较准确描述几何结构,但对于强关联电子体系,PBE 泛函不能准确描述与电子结构相关的性质,如带隙、自旋极化等。因此,针对强关联电子体系可以进一步使用 PBE0 或 HSE06 杂化泛函进行单电能计算,改进对电子结构的描述。内层电子和原子核间的相互作用采用投影缀加平面波描述。优化过程中允许晶胞弛豫,平面波动能截断值设为 500 eV。K 点取样采用 MonKhorst-Pack 方法。几何结构收敛标准设为原子所受的力小于 0.5 eV/nm,应力小于 0.05 GPa。

#### 1.5 完整流程图

异质界面结构预测完整流程如图 5 所示。以两相素晶胞晶体结构为输入参数,通过改变晶胞的定义穷举晶格对应关系。进一步,通过马氏体相变唯象理论计算某一晶格对应关系是否存在不应变面。若不存在不应变面,重新生成新的晶格对应关系。反之,则进一步计算组成相界面的晶面对应关系及表面基向量。再通过图论生成界面原子初始结构。最后,采用 SSW 全局势能面搜索方法预测界面结构。该功能已在 LASP 软件包<sup>[14]</sup>AutoInterface 模块实现。

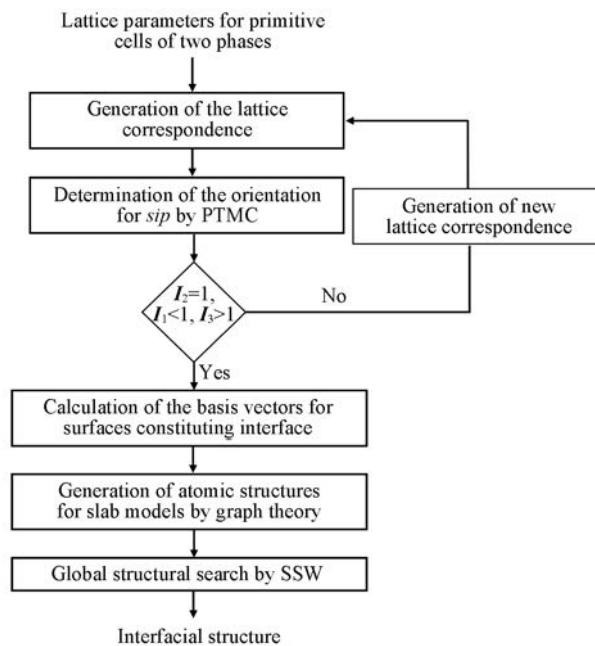


Fig. 5 Overall flowchart for prediction of interfacial structure in heterojunctions

## 2 应用举例

### 2.1 异相结界面结构预测

为了验证界面结构预测的有效性,测试了两个已有实验表征证据的界面材料体系:TiO<sub>2</sub>-B 和 Anatase 相 TiO<sub>2</sub> 界面(TiO<sub>2</sub>-B/anatase)以及四方相 ZrO<sub>2</sub> 和单斜相 ZrO<sub>2</sub> 界面(t-ZrO<sub>2</sub>/m-ZrO<sub>2</sub>)。预测得到应变较小的相界面的晶面取向关系和表面晶胞参数列于表 1。可见,对于 TiO<sub>2</sub>-B/anatase 和 t-ZrO<sub>2</sub>/m-ZrO<sub>2</sub> 两个体

系均找到至少3个晶格匹配的晶面取向关系.

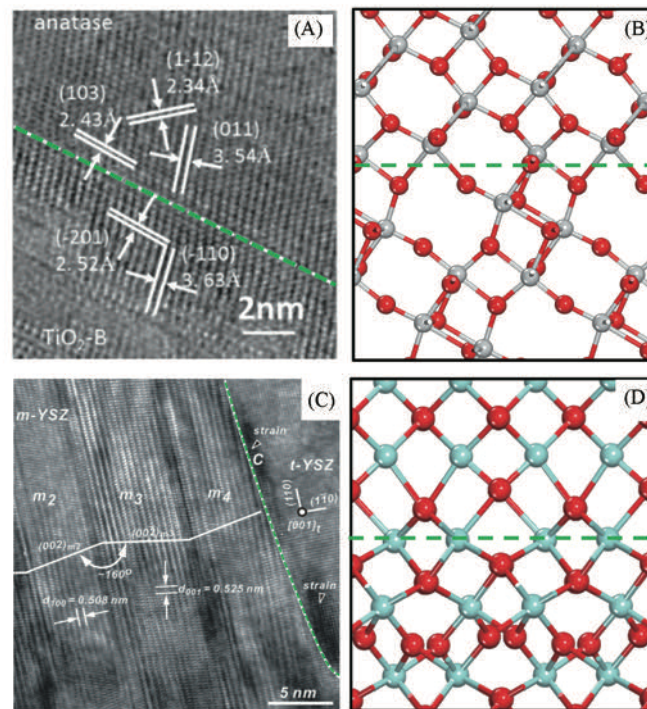
**Table 1 Orientation relations(OR) and surface lattice parameters for  $\text{TiO}_2\text{-B}/\text{anatase}$ ,  $\text{t-ZrO}_2/\text{m-ZrO}_2$  heterojunctions predicted by AutoInterface**

OR	Species	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$\theta/(\circ)$	Species	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$\theta/(\circ)$	Strain(%)
$(\bar{2}01)_{\text{TiO}_2\text{-B}}//(\text{103})_{\text{anatase}}^*$	$\text{TiO}_2\text{-B}$	0.377	0.784	76	Anatase	0.378	0.762	76	2.89
$(\bar{1}01)_{\text{TiO}_2\text{-B}}//(\text{001})_{\text{anatase}}$		0.377	1.216	90		0.378	1.133	90	6.82
$(\text{001})_{\text{TiO}_2\text{-B}}//(\text{001})_{\text{anatase}}$		0.377	1.231	90		0.378	1.133	90	8.82
$(\text{110})_{\text{t-ZrO}_2}//(\text{100})_{\text{m-ZrO}_2}^*$	$\text{t-ZrO}_2$	0.515	0.531	90	$\text{m-ZrO}_2$	0.521	0.531	90	1.16
$(\text{001})_{\text{t-ZrO}_2}//(\text{001})_{\text{m-ZrO}_2}^*$		0.515	0.515	90		0.514	0.521	90	1.16
$(\text{110})_{\text{t-ZrO}_2}//(\text{001})_{\text{m-ZrO}_2}^*$		0.515	0.531	90		0.515	0.521	90	1.92
$(\text{001})_{\text{t-ZrO}_2}//(\text{100})_{\text{m-ZrO}_2}^*$		0.515	0.515	90		0.521	0.531	90	3.11

\* Represents the OR has been confirmed by experimental observations.  $A$  and  $b$  are the lengths of surface vectors, while  $\theta$  is the angle between two surface vectors.

将理论预测的界面结构和实验表征结果进行比较. 对于  $\text{TiO}_2\text{-B}/\text{anatase}$  界面, 发现3个晶格匹配的晶面取向关系:  $(\bar{2}01)_{\text{TiO}_2\text{-B}}//(\text{103})_{\text{anatase}}$ ,  $(\bar{1}01)_{\text{TiO}_2\text{-B}}//(\text{001})_{\text{anatase}}$  和  $(\text{001})_{\text{TiO}_2\text{-B}}//(\text{001})_{\text{anatase}}$ . 其中, 应变最小的界面其晶面取向关系为  $(\bar{2}01)_{\text{TiO}_2\text{-B}}//(\text{103})_{\text{anatase}}$  与高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)照片一致[图6(A)]<sup>[10]</sup>. 采用界面结构预测方法得到的界面结构如图6(B)所示, 界面处的Ti原子均保持六配位的局部环境, 呈现出原子级别的匹配. 预测的界面结构和本课题组<sup>[10]</sup>通过相变路径和马氏体相变唯象理论确定的界面结构完全一致.

对于  $\text{t-ZrO}_2/\text{m-ZrO}_2$  界面, 发现4个晶格匹配的晶面取向关系:  $(\text{001})_{\text{t-ZrO}_2}//(\text{100})_{\text{m-ZrO}_2}$ ,  $(\text{001})_{\text{t-ZrO}_2}//(\text{001})_{\text{m-ZrO}_2}$ ,  $(\text{110})_{\text{t-ZrO}_2}//(\text{001})_{\text{m-ZrO}_2}$  和  $(\text{110})_{\text{t-ZrO}_2}//(\text{100})_{\text{m-ZrO}_2}$ , 如表1所示. 4个晶面取向关系均已被原位X射



**Fig. 6 Correspondence of HRTEM images(A, C) and predicted interfacial structure by AutoInterface package(B, D)**

(A) HRTEM image for  $\text{TiO}_2\text{-B}/\text{anatase}$  heterojunction with orientation relations (OR) of  $(\bar{2}01)_{\text{TiO}_2\text{-B}}//(\text{103})_{\text{anatase}}$ <sup>[10]</sup>, Copyright 2014, the American Chemical Society; (B) atomic structure of  $(\bar{2}01)_{\text{TiO}_2\text{-B}}//(\text{103})_{\text{anatase}}$  predicted by AutoInterface; (C) HRTEM image for Y-Stabilized Zirconia (YSZ) heterojunction with OR of  $(\text{110})_{\text{t-ZrO}_2}//(\text{100})_{\text{m-ZrO}_2}$ <sup>[27]</sup>, Copyright 2011, Wiley-VCH; (D) atomic structure of  $(\text{110})_{\text{t-ZrO}_2}//(\text{100})_{\text{m-ZrO}_2}$  predicted by AutoInterface. The green dashed lines represent the interface. Gray ball: Ti; red ball: O; cyan ball: Zr.

线衍射及TEM表征结果证实<sup>[24-28]</sup>. 如图6(C)展示的是钇稳定氧化锆(YSZ)单斜相和四方相之间相变界面的HRTEM照片<sup>[27]</sup>. 其中绿色虚线为 $(110)_{\text{t-ZrO}_2} // (100)_{\text{m-ZrO}_2}$ 相界面. 预测得到的界面结构如图6(D)所示, 界面处的Zr原子和O原子均呈现出原子级别匹配. 预测的界面结构和本课题组<sup>[9]</sup>通过相变路径和马氏体相变唯象理论确定的界面结构完全一致. 这些结果充分说明了方法的有效性.

## 2.2 异质结界面结构预测

采用界面结构预测方法研究了GaP, ZnTe, AlSb等半导体材料和锐钛矿相TiO<sub>2</sub>之间的相界面<sup>[13]</sup>. TiO<sub>2</sub>是一种高稳定性的氧化物, 常用作其它光电极(如III~V族和II~VI族半导体)表面的保护层. 阐明其界面结构对于设计高效稳定的光电极具有重要意义. 此外, GaP, ZnTe和AlSb属于 $F43m$ 空间群, 而锐钛矿相TiO<sub>2</sub>属于 $I41/amd$ 空间群, 两者具有不同的晶胞参数和晶体结构. 因此, 预测它们之间相界面的结构具有挑战性, 也是测试方法有效性的一个很好的体系. 表2列出了预测得到的应变小于10%的相界面的晶面取向关系和表面晶胞参数. 可见, 对于GaP, ZnTe和AlSb3个体系, 均找到了至少3个晶格匹配的晶面取向关系.

**Table 2 Orientation relations(OR) and surface lattice parameters for GaP/TiO<sub>2</sub>, ZnTe/TiO<sub>2</sub> and AlSb/TiO<sub>2</sub> heterojunctions predicted by AutoInterface\***

OR	Species	a/nm	b/nm	$\theta/(\text{°})$	Species	a/nm	b/nm	$\theta/(\text{°})$	Strain(%)
(113)//(100)	GaP	0.385	1.927	84	TiO <sub>2</sub>	0.378	1.897	90	1.85
(100)//(112)		0.545	0.545	90		0.544	0.534	90	2.06
(100)//(001)		0.386	0.386	90		0.378	0.378	90	2.12
(110)//(110)		0.545	1.927	90		0.544	1.862	91	3.49
(110)//(112)		0.545	1.156	90		0.534	1.089	90	6.15
(110)//(101)		0.385	1.090	90		0.378	1.021	90	6.76
(310)//(110)		0.545	0.862	90		0.544	0.931	89	8.00
(111)//(101)	ZnTe	0.747	1.141	71	TiO <sub>2</sub>	0.755	1.089	70	5
(111)//(112)		0.747	1.141	71		0.763	1.199	73	5
(113)//(111)		0.965	1.671	73		1.021	1.602	75	6
(110)//(101)	AlSb	0.751	1.063	90	TiO <sub>2</sub>	0.755	1.021	90	4
(111)//(112)		0.751	1.148	71		0.763	1.199	73	4
(113)//(111)		0.970	1.680	73		1.021	1.602	75	5

\* Parameters  $a$  and  $b$  are the lengths of surface vectors, while  $\theta$  is the angle between two surface vectors.

图7显示了预测得到的3个高匹配GaP/TiO<sub>2</sub>异质结界面结构. 由图7(A)可见, 第1个界面(OR<sub>1</sub>)的晶面取向关系为 $(100)_{\text{GaP}} // (001)_{\text{TiO}_2}$ ;  $[110]_{\text{GaP}} // [010]_{\text{TiO}_2}$ , 界面能为0.73 J/m<sup>2</sup>. TiO<sub>2</sub>和GaP的表面晶胞参数分别为0.378 nm × 0.378 nm和0.386 nm × 0.386 nm, 应变为2%. 为更清楚地显示界面处的原子排列, 界面Ti和Ga离子的局部化学环境在中图和右图中被进一步放大. 可以看出, 除了体相中的Ti—O和Ga—P键外, 在界面处还形成了新的Ti—P和Ga—O键. 其中Ti与GaP的两个P原子相连, Ti—P键长和P—Ti—P夹角分别为0.245 nm和102°, 接近GaP中的Ga—P键长(0.243 nm)和∠P—Ga—P夹角(109°). 同时, 界面处Ga原子和TiO<sub>2</sub>的3个O离子结合, 其中Ga—O键长和∠O—Ga—O夹角分别为0.203 nm和79°, 也和TiO<sub>2</sub>体相中的Ti—O键长(0.195 nm)和∠O—Ti—O夹角(77°)接近. 因此, 界面上的Ti和Ga离子可很好地衔接TiO<sub>2</sub>和GaP相, 形成原子级匹配相界面.

由图7(B)可见, 第2个界面(OR<sub>2</sub>)的晶面取向关系是 $(110)_{\text{GaP}} // (101)_{\text{TiO}_2}$ ;  $[110]_{\text{GaP}} // [010]_{\text{TiO}_2}$ , 其界面能为0.76 J/m<sup>2</sup>. TiO<sub>2</sub>和GaP的表面晶胞参数分别为0.378 nm × 1.021 nm和0.385 nm × 1.090 nm, 应变为7%. 界面处Ti离子和GaP中一个P原子结合, 其键长为0.268 nm, 与GaP中的Ga—P键长接近. 而界面处的Ga离子则与TiO<sub>2</sub>中的一个O离子结合, 其键长为0.201 nm, 与TiO<sub>2</sub>中的Ti—O键长接近. 由图7(C)可见, 第3个界面(OR<sub>3</sub>)的晶面取向关系为 $(100)_{\text{GaP}} // (112)_{\text{TiO}_2}$ ;  $[0\bar{1}0]_{\text{GaP}} // [\bar{2}25]_{\text{TiO}_2}$  界面能为0.83 J/m<sup>2</sup>. TiO<sub>2</sub>和GaP的表面晶胞参数为0.544 nm × 0.534 nm和0.545 nm × 0.545 nm, 应变为2%. 每个界面Ti与两个P成键, 而每个界面Ga离子则与两个O成键. 其界面处的键长也与纯相中的接近. 综上所述, 本文的方法可以有效预测固体异质结的界面结构, 结果表明, 两种结构存在高度不同的半导体之间也可以形成原子级匹配的相界面, 为进一步实验合成相界面提供了理论依据.



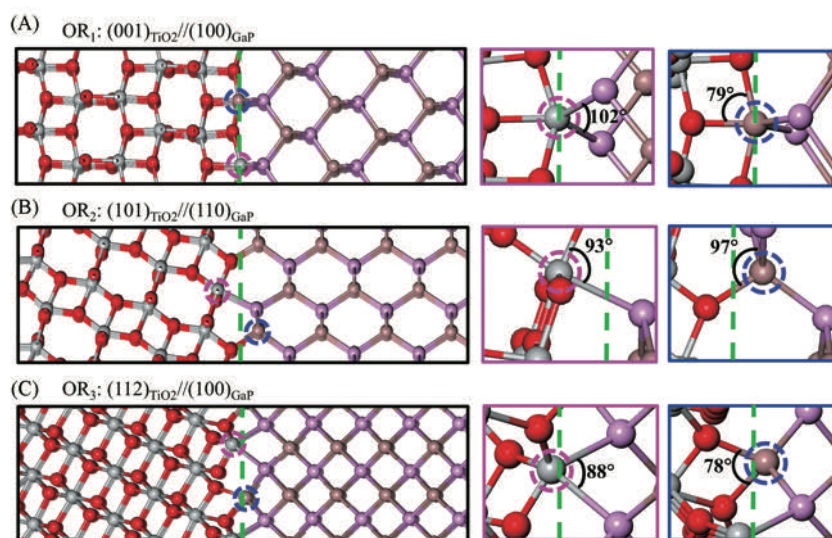


Fig. 7 Atomic structures for three GaP/TiO<sub>2</sub> heterojunctions achieved coherent interface<sup>[13]</sup>

The left column is the overview of the heterojunctions. The middle and right columns are the enlarged local view of interfacial Ti and Ga ions. The green dashed lines represent the interface. The purple and blue dashed circles highlight the interfacial Ti and Ga ions. Gray ball: Ti; red ball: O; brown ball: Ga; purple ball: P. Copyright 2019, the American Chemical Society.

### 3 总结与展望

结合马氏体相变唯象理论、图论以及SSW全局势能面搜索方法提出了固体异质界面结构理论预测的普适方法。该方法仅需要两相体相的晶体结构作为输入参数，依赖的初始信息少，自动化程度高，可用于大规模界面结构的预测和筛选。由于充分考虑了大量可能的晶面取向关系，预测得到的界面结构通常具有很小的周期性单元，有利于后续采用高精度理论方法，如GW方法，来研究界面的能带结构、吸收光谱、界面态等物理化学性质。该方法具有广泛的普适性，能用于预测有强化学键相互作用的界面，也能用于预测仅通过范德华力弱相互作用结合的界面。

值得指出的是，在所有步骤中，SSW全局结构搜索进行界面原子匹配是最耗时的过程，其中主要原因是需要进行大量的第一性原理理论计算。但是，随着新技术的发展，未来有望大大降低该步骤的计算耗时。如近年来随着机器学习技术的发展，基于神经网络拟合的势函数已经在化学中开始大量应用。本课题组开发的LASP软件包即是以全局神经网络势函数和SSW方法为核心功能。通过将神经网络势函数引入到界面结构预测中，可以将理论计算速度提高4个数量级以上，并保持接近第一性原理计算的精度，有望显著提高界面结构预测的效率。此外，异质界面处化学组分常常和体相有一定差异，存在非化学计量比的情况。本文提出的方法也可以拓展到变组分界面结构预测中。如在SSW全局势能面搜索方法的过程中结合巨正则蒙特卡洛方法，未来也可实现对非化学计量比条件下界面结构的预测。

### 参 考 文 献

- [1] Lim Z. H., Quackenbush N. F., Penn A. N., Chrysler M., Bowden M., Zhu Z., Ablett J. M., Lee T. L., LeBeau J. M., Woicik J. C., Sushko P. V., Chambers S. A., Ngai J. H., *Phys. Rev. Lett.*, **2019**, 123(2), 026805
- [2] Chua A. L. S., Benedek N. A., Chen L., Finnis M. W., Sutton A. P., *Nature Mater.*, **2010**, 9, 418—422
- [3] Bowles J. S., Mackenzie J. K., *Acta Metall.*, **1954**, 2(1), 129—137
- [4] Mackenzie J. K., Bowles J. S., *Acta Metall.*, **1954**, 2(1), 138—147
- [5] Wayman C. M., *Metall. Mater. Trans. A*, **1994**, 25(9), 1787—1795
- [6] Shang C., Liu Z. P., *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, 9(3), 1838—1845
- [7] Shang C., Zhang X. J., Liu Z. P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16(33), 17845—17856
- [8] Zhang X. J., Shang C., Liu Z. P., *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, 9(7), 3252—3260
- [9] Guan S. H., Zhang X. J., Liu Z. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(25), 8010—8013

- [10] Zhu S. C., Xie S. H., Liu Z. P., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5(18), 3162—3168
- [11] Zhu S. C., Xie S. H., Liu Z. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(35), 11532—11539
- [12] Zhu S. C., Guan S. H., Zhao W. N., Liu Z. P., *Top. Catal.*, **2015**, 58(10), 644—654
- [13] Li L. F., Li Y. F., Liu Z. P., *ACS Catal.*, **2019**, 9(6), 5668—5678
- [14] Huang S. D., Shang C., Kang P. L., Zhang X. J., Liu Z. P., *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2019**, 9(6), e1415
- [15] Bain E. C., Dunkirk N. Y., *Trans. AIME*, **1924**, 70, 25—46
- [16] Krivy I., Gruber B., *Acta Crystallogr. A*, **1976**, 32(2), 297—298
- [17] Gruber B., *Acta Crystallogr. A*, **1973**, 29(4), 433—440
- [18] Grosse-Kunstleve R. W., Sauter N. K., Adams P. D., *Acta Crystallogr. A*, **2004**, 60(1), 1—6
- [19] Andrews L. C., Bernstein H. J., Sauter N. K., *Acta Crystallogr. A*, **2019**, 75(Pt1), 115—120
- [20] Delaunay B., *Z. Krist. Cryst. Mater.*, **1933**, 84(1—6), 109—149
- [21] Witman M., Ling S., Boyd P., Barthel S., Haranczyk M., Slater B., Smit B., *ACS Cent. Sci.*, **2018**, 4(2), 235—245
- [22] Ford L. R., Fulkerson D. R., *Can. J. Math.*, **1956**, 8, 399—404
- [23] Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, **1996**, 54(16), 11169—11186
- [24] Bailey J. E., Rotherham L., *P. Roy. Soc. A-Math. Phys. Sci.*, **1964**, 279(1378), 395—412
- [25] Kasatkin I., Girgsdies F., Ressler T., Caruso R. A., Schatka J. H., Urban J., Weiss K., *J. Mater. Sci.*, **2004**, 39(6), 2151—2157
- [26] Gilles T., Danièle M., Juan Manuel P. M., *Z. Krist. Cryst. Mater.*, **2011**, 226(3), 264—290
- [27] Wu Y. C., Chiang Y. T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, 94(7), 2200—2212
- [28] Simeone D., Baldinozzi G., Gosset D., Dutheil M., Bulou A., Hansen T., *Phys. Rev. B*, **2003**, 67(6), 064111

## Structure Prediction of Heterojunction Interfaces and the Application of AutoInterface Program<sup>†</sup>

LI Yefei\*, LIU Zhipan\*

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Material,  
Key Laboratory of Computational Physical Science,

Ministry of Education, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** The interface in heterojunction plays an essential role in the performance of devices. To date, the structure prediction of the heterojunction interface is challenging. This paper introduces the recent theoretical process in this field. By combining the phenomenological theory of martensitic crystallography, graph theory, and stochastic surface walking method, we have developed an approach to predict the structure of the heterojunction.

**Keywords** Structure prediction of heterojunction interface; Phenomenological theory of martensitic crystallography; Graph theory; Stochastic surface walking method

(Ed.: Y, Z, S)

<sup>†</sup> Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2018YFA0208600) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21773032, 21972023, 21533001, 91545107, 91745201).