

原子表面扩散的对称破缺对二维岛形成的控制*

杨勇¹ 王恩哥^{1,2,†}

(1 中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室 北京 100080)

(2 中国科学院物理研究所国际量子结构中心 北京 100080)

摘要 文章阐述了当 CO 吸附改变时 Pt/Pt(111) 同质外延单层岛的形状的微观选择机制, 即岛的取向由沉积原子的边-角扩散运动的不对称性惟一决定. 对没有 CO 介入的理想真空生长情况, 衬底温度不能改变三角形岛的取向. CO 的吸附反转了边-角扩散运动的不对称性, 从而使岛的取向发生变化.

关键词 外延生长 吸附 边-角扩散运动

ISLAND SHAPE SELECTION CONTROLLED BY ATOMIC EDGE-TO-CORNER DIFFUSION

YANG Yong¹ WANG En-Ge^{1,2,†}

(1 *State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(2 *International Center for Quantum Structures, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract The microscopic selection mechanisms of single-layer island shapes in Pt(111) homoepitaxy with or without minute amounts of CO adsorbate have been investigated theoretically. For clean growth, only triangular islands of a fixed orientation are obtained within a wide range of growth temperatures, with the orientation uniquely determined by a disparity in the rates of atom supply to an island corner site from the two island edges defining the corner. This novel picture is further corroborated by growth predictions in the presence of CO, whose preferential decoration of one type of the island edges reverses the intrinsic rate disparity for atom supply, thereby inverting the island orientation.

Key words epitaxy, adsorbate, edge-to-corner diffusion

如何在原子层次上控制量子点的形成和薄膜生长, 无疑是当今凝聚态物理学的热点课题之一. 在这些研究中, Pt(111) 的同质外延生长系统作为一个范例受到了广泛的关注. 在最早的 Pt(111) 外延生长的单层岛的研究中, Michely 等人发现生长温度从低到高时, 紧致岛的形状会发生三角形-六边形-倒置三角形的转变^[1]. 这一漂亮而神秘的图案变化立即引起了人们的兴趣. 更重要的是五年之后同一个实验组的重复实验推翻了他们自己原来的结论: 证明温度并不能导致这一转变, 而引起转变的主要机制可能是来自生长室的污染, 即吸附的一氧化碳 (CO) 是引起形状选择的根本原因^[2]. 十年来这个

故事在此领域一直是个未解的谜, 对它的真正理解无疑会对吸附原子如何改变表面运动势垒的研究很有帮助.

通过动力学蒙特卡罗 (KMC) 模拟, 我们提出了一个自洽统一的物理图像, 来解释 Pt(111) 同质外延生长过程中有和没有 CO 吸附时二维岛的形状的转变.

* 国家自然科学基金委员会“创新研究群体”(批准号: 60021403)、国家自然科学基金委员会重点科学基金(批准号: 10134030)、国家科技部“九七三”(批准号 2000067103)、国家科技部“八六三”(批准号 2002AA311151)资助项目
2002-10-17 收到初稿 2002-11-27 修回

† 通讯联系人. E-mail: egwang@aphy.iphy.ac.cn

变^[3]. 对理想清洁生长的情形, 模拟中的能量参数完全来自于 Feibelman 对 Pt/Pt(111) 系统第一原理的计算^[4]. 结果显示, 在一个很宽的温度范围内, 仅仅得到取向固定的三角形岛. 岛的取向仅仅取决于沉积原子边-角扩散的不对称性. 这个图像成功地预言了有 CO 存在时二维岛的形状的演变. 正是 CO 的吸附改变了沉积原子边-角扩散的不对称性, 使得二维岛的取向发生了翻转. 面心立方金属的(111)面有两种类型的密堆台阶, 譬如 Pt(111), 有形成(100)小面的 A 类台阶和形成(111)小面的 B 类台阶^[1], 见图 1. 所谓 A 类台阶, 指的是二维生长岛边上的原子处于每三个密排成三角形的衬底原子所形成的空位(hollow)上, 这样的边与衬底形成的台阶; 所谓 B 类台阶, 指的是二维岛边上的原子处于每两个衬底原子之间的“桥”位(bridge)上, 这样的边与衬底形成的台阶. fcc(111)面上所形成的亚单层的二维岛的边长一般由这两类台阶组成. 在先前的研究中, 人们发现在足够高的生长温度下, Pt 的六边形二维岛平衡时的边长满足一定的比例 $L_A/L_B = 0.65$, 这和生长的动力学过程无关. 这个观察结果和后来的理论研究都表明, 在足够高的生长温度下, 二维岛的平衡形状是边长交替变化的六边形. 因此, 不同取向的三角形岛必定是较低的生长温度下, 在动力学极限下所形成的结构, 理解它们的形成机制也就应基于生长过程中的动力学扩散过程的研究.

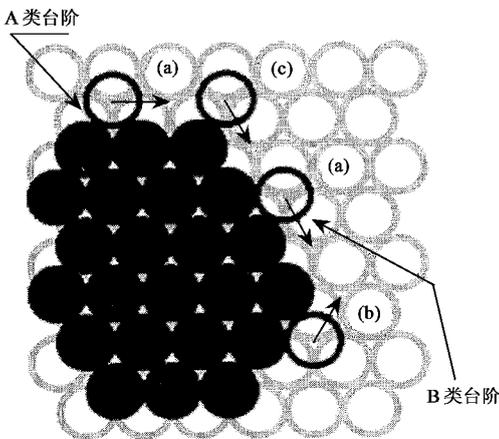


图 1 fcc(111)面上的两种密堆积台阶类型及三类基本原子过程 (a)边-边扩散 (b)边-角扩散 (c)角-边扩散

考虑到外延生长过程中, 岛周围原子的重新分布, 我们这里考虑三个基本的原子过程: (a)边-边扩散, 激活能 E_{2-2} ; (b)边-角扩散, 激活能 E_{2-1} ; (c)角-边扩散, 激活能 E_{1-2} . 对一种给定类型的台阶, 我们通常认为 $E_{1-2} < E_{2-2} < E_{2-1}$, 因为降低原子

的近邻数通常要消耗更多的能量^[4]. 应该指出, 只有当原子能够频繁地绕过岛角从一条边到另一近邻边上, 紧致岛才能形成. 理想的紧致岛指的是沉积到衬底的原子聚集到一起形成具有多边形几何外观、占空比尽可能小的二维岛. 我们还应预计到以上三个基本原子过程所固有的不对称性, 我们采用的能量参数直接由第一原理的计算得到^[4]. 其中, $E_{(2A)-(2A)} < E_{(2B)-(2B)}$, $E_{1-(2B)} < E_{1-(2A)}$, $E_{(2B)-1} < E_{(2A)-1}$. 我们的研究表明, 这些能量参数的小的变动不会影响本文主要的结论, 只要这种变动不影响以上三个不对称的基本原子过程进行的方向.

我们的 KMC 模拟在 200×200 的三角格子上进行, 模拟开始时在基底晶格中心放置一个由 7 个原子组成的最小六边形作为形核中心. 然后, 我们让新原子随机地沉积到晶格上, 并允许它们在基底上随意行走, 当它们到达岛边时, 就会按照上面提到的三种基本原子过程沿着岛边缘弛豫. 在我们研究的生长温度范围内, 原子从只有一个近邻的角位脱附变得较容易, 但是, 它们对岛的形状的选择的影响很小, 因此可以不予考虑. 我们还约定, 当新原子周围的最近邻原子有 3 个或 3 个以上时, 原子将成为岛的稳定的一部分. 这个约定不仅使得我们更容易阐明被以上三个基本原子过程控制的物理细节, 而且在物理上也是容易理解的, 因为这种初始的紧束缚原子脱离岛所需的能量大约比那三个基本的原子过程的能量高 0.12—0.15 eV. 对所有的模拟过程, 原子的沉积流量固定在 0.04 ML/s, 这保证了在模拟所采用的二维晶胞内不会形核而导致新的岛. 对所有的原子过程取相同的频率因子 $\nu = 4.2 \times 10^{10} T$, 其中 T 以开尔文为单位. 最后, 当岛的尺度达到 3000 个原子时, 我们终止模拟, 因为这个时候, 已经能够非常清楚地辨别生长岛的形状.

在理想清洁环境中, Pt/Pt(111) 同质外延生长下, 岛的形状与温度的关系如图 2 所示. 这些岛几乎都是类三角形的, 在整个温度范围内, 并没有观察到岛形状的明显转变. 这个结果是第一次通过 KMC 模拟给出的. 模拟中所用的能量参数完全来自对同一系统 Pt/Pt(111) 第一原理的计算^[4]. 理论计算和近年来清洁生长条件下的实验观察结果完全吻合^[2].

以上的模拟结果表明, Feibelman 通过第一原理计算得到的能量参数对定性研究理想 Pt 岛在 Pt(111)面上的形状和取向是可靠的. 但是, 更进一步的问题是, 哪一个关键的物理因素决定了在众多的可能性中只选择了 B 类台阶包围的三角形岛? 前面

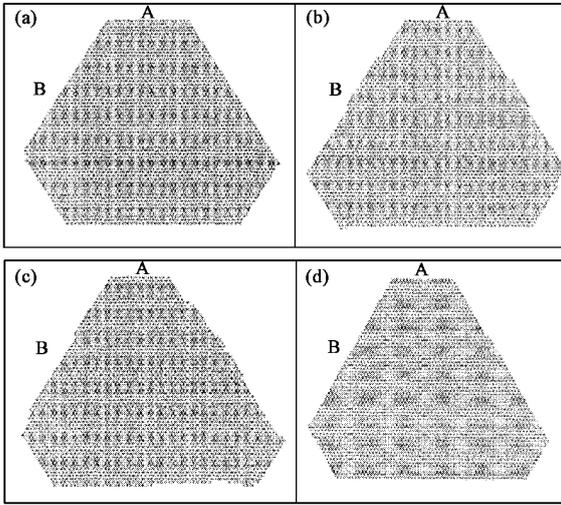


图2 理想“真空”环境下岛形状随温度的变化. 模拟中沉积速度固定为0.04ML/s, 每个岛包括3000个沉积原子
(a)455K ;(b)555K ;(c)600K ;(d)650K

已经指出过,三角形岛的取向不可能由边-边扩散的不对称性来决定.事实上,我们可以进一步来证明这一点.通过交换能量参数,我们可以等效地交换A, B边上所发生的基本原子过程.当固定其他参数,交换 $E_{(2,A)-(2,A)}$ 和 $E_{(2,B)-(2,B)}$ 的值,平衡后得到取向与前面相同的三角形岛,图3(a)是455K时的情形.定性地讲,更快的边扩散意味着新原子更频繁地访问岛角附近的位置,但是每一次访问时停留的时间也就更短,这两个过程的动态平衡使得边扩散的不对称性不再重要.我们接下来考虑Ovesson等人提出的模型,即角-边扩散的不对称性交换会改变三角形岛的取向^[5].在其他参数固定的条件下,我们交换了 $E_{1-(2,A)}$ 和 $E_{1-(2,B)}$ 的值,结果发现,Ovesson等人的观点并不适用于我们所研究的情形,模拟的结果如图3(b)所示.最后,通过交换 $E_{(2,A)-1}$ 和 $E_{(2,B)-1}$ 的值,我们颠倒了边-角扩散的不对称性,其他参数固定不动,结果得到了由A边包围的倒三角形,如图3(c)所示.

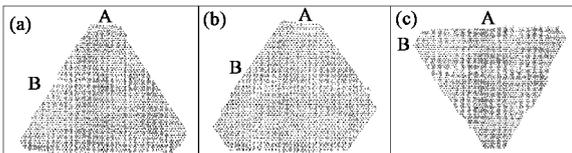


图3 岛形状随三个基本过程的不对称性的变化规律
(a)改变边-边扩散的不对称性 (b)改变角-边扩散的不对称性 (c)改变边-角的扩散不对称性

以上的研究可以得到下面的一般性的结论.在分形生长区域内,由于很多沉积原子会直接到达

“角”位置上,或者说,到达分支的顶点上;而在紧致生长区域,岛上存在的“角”很少,绝大部分的新原子落到了岛边上,因此,不是岛角上的少数原子的重新分布过程,而是岛边上原子的细微的重新分布过程决定了整个紧致岛的取向.当这条基本原理运用到Pt(111)同质外延生长系统时,到达A边的原子并不易于绕过岛角离开A边,但是它易于和从B边跑过来的原子结合,于是A边开始慢慢变短消退.显然,这里角-边扩散的不对称性变得次要.

现在我们来看看有CO介入的生长情形.最新的报道表明,当CO的浓度增加时,B类台阶包围的三角形岛将先变为不规则的六边形岛,然后再变为A类台阶包围的倒三角形岛^[2].那么,CO是怎样影响上面提到的表面生长过程呢?是怎样使三角形发生翻转的呢?基于前面我们对清洁生长的情形下三角形岛的选择机制的理解,我们很自然地想到CO的吸附可能颠倒了边-角扩散的不对称性.而且,当我们注意到CO更倾向于优先吸附在A类台阶上时^[6,7],这种可能性就大大增加了,见图4.因此,CO在A类台阶的吸附应当削弱了Pt原子与A类台阶的结合能^[2].束缚能被削弱的定量数值可以从第一原理的计算得到.鉴于在足够的CO气氛下,Pt的三角形岛的取向发生了反转,我们假定:CO在A边的优先吸附致使Pt原子与A边的结合能降低,这足以使得边-角扩散的不对称性颠倒过来.

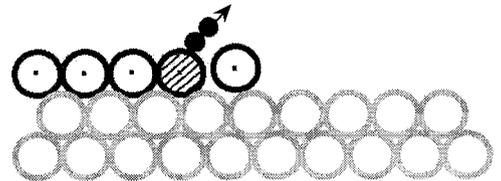


图4 CO分子在Pt(111)面上吸附的位置示意图
CO分子倾斜向较低台阶的一边,从而削弱了Pt原子与台阶的结合能

模拟的结果见图5.图5(a)的CO覆盖率 $\theta_{A,CO} = 0.02$,得到的仍然是B类台阶包围的三角形岛,即与理想清洁生长的情形类似.当CO的覆盖率增加到0.08时,岛的形状发生了从三角形到六边形的转变,如图5(b)所示.继续增加CO的覆盖率达到0.3时,岛的形状仍然是六边形,但是A类台阶的边长大于B类台阶,即 $L_A > L_B$,如图5(c)所示.图5(d)给出了当CO的覆盖率达到0.8时,所形成的三角形岛,岛的边界完全由A类台阶组成.CO的效应在覆盖率达到0.8时趋于饱和,因为继续增大CO

