一种新的量子点形成机制:表面原子的向上扩散运动*

王 恩 哥†

(中国科学院物理研究所国际量子结构中心 北京 100080)

摘 要 在 Al(110)表面的同质外延生长中,实验上观察到许多由特殊小面围成的较大的量子点.这些长方盒形的量子点要比外延膜的平均厚度至少高十倍以上.密度泛函理论的研究发现,动力学过程是导致形成具有特定小面量子点的主要原因,其关键机制是表面原子的向上扩散运动.

关键词 原子向上扩散,量子点,同质外延生长

A novel formation mechanism of quantum dots: true upward adatom diffusion

WANG En-Ge†

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

Abstract In experiment, the formation of quantum dots with well-defined facets has been observed in Al (110) homoepitaxy. The height of these hut-shaped quantum dots is over tenfold higher than that of the total film coverage. A first-principles study within density functional theory elucidates the microscopic origin of the faceting instability, which is purely kinetic in nature. It is found that a true upward adatom diffusion plays the key role in the formation of the quantum dots with well-defined facets.

Key words upward adatom diffusion, quantum dot, homoepitaxy

在自然科学的探索中,揭示生长过程表现出来的各种微观规律是人们长期追求的目标之一[1—4].随着先进生长手段和原子尺度表征技术的不断发展,在过去的十年中,这方面的努力取得了许多重要的突破.特别是基础研究方面新概念的发现和新理论的建立,促进了技术的进一步改进和提高,使人们在一些更重要的材料体系中,获得了具有特殊应用背景和物理化学性质的低维人造结构[5].一般来讲,在低温下分子束外延技术往往会使表面上长出一些小的原子岛;而在高温时,岛上的沉积原子容易从台阶上掉下来跑到表面上,从而得到光滑的薄膜.但是所有以前的研究都忽略了一个过程:原子的向上扩散,即原子从表面可以跑到岛上去.

在多层膜生长区域内,一个影响生长的重要概念是所谓的 Ehrlich-Schwoebel 势垒效应[6—8].例如,当一个在台阶上自由扩散的原子要跨越台阶边缘掉到下一层时,它需要打破一些原子键,因此就要克服一个外加的势垒,这个势垒就是 Ehrlich-Schwoebel 势垒[6,7].如果 Ehrlich-Schwoebel 势垒比较高,则原子就不容易掉到下一层去,从而在生长中会有越来越多的原子在台阶上积累起来,最终导致了三维的岛状生长[8].大量的研究表明,要想获得光滑的薄膜,生长中 Ehrlich-Schwoebel 势垒一定要比较弱;相反对应较强的 Ehrlich-Schwoebel 势垒,生长的最后结果一定会导致一些三维的原子岛或量子点[8,9].在异质外延生长中,由衬底与外延薄膜晶格失配引起的应力也会对生长模式产生一定的作用.这时的情况将进一步复杂化,动力学和热力学过程相互竞争,当然这也会增加我们在控制生长方面的可利用条件.如果我们能够了解这些微观机制,并很好地控制和调节生长条件,我们就有可能在一定的生长条件下获得光滑的薄膜,而在其他条件下获得有序的量子点.最近,刘少军、王恩哥、黄汉臣、胡仲豪[10]进一步完善了 Ehrlich-Schwoebel 势垒的概念,提出了三维 Ehrlich-Schwoebel 势垒.

然而,尽管人们在这个领域投入了大量的精力并已经获得了很多突破,在 Al(110)表面同质外延生长时,仍发现了用上述理论所无法解释的新的实验现

* 国家自然科学基金委员会"创新研究群体"基金(批准号:60021403)及重点基金(批准号:10134030)、国家重点基础研究发展规划(批准号:G2000067100)、国家高技术研究发展计划(批准号:2002AA311150)和中国科学院知识创新工程资助项目

2003-08-25 收到初稿,2003-11-13 修回

† E-mail:egwang@aphy.iphy.ac.cn

象. 这就是最近用 AFM 和 SPA-LEED 观察到一些比薄膜平均厚度高出 10 倍左右的量子点,而且这些量子点都具有相同的特定小面. 进一步系统的研究发现,这些长方盒形的量子点只能在一定的温区范围内和当膜厚到了一定程度时才能形成. 首先,它们与异质外延生长中获得的量子点不同,不能通过应力来解释;其次,它们也不同于表面上形成的低矮小岛,那些小岛可以用上面讲到的 Ehrlich-Schwoebel 势垒概念来理解. 一种可能的机制是形成这些量子点的原子来自表面上沉积的自由原子. 我们用系统的密度泛函理论计算揭开了这个秘密,即原子沿台阶边和量子点内角向上爬的能量势垒低得令人吃惊,而组成量子点的小面是由动力学过程发展所致的. 这一新理论的提出,可能为人们全面认识表面生长过程,最终在一定程度上达到控制生长的目的会大有帮助. 该研究的详细结果已由意大利 Genova 大学、中国科学院物理研究所和美国橡树岭国家实验室的一个共同研究小组联合发表在 2003 年的 Phys. Rev. Lett. 上,并被美国物理学会的 Physics Review Focus 选为 Physics News Update 以"Mountain-climbing Atoms"(原子能爬山)为题进行了专题报道(原文作者顺序 Mongeot, 朱文光, Molle, Buzio, Boragno, Valbusa, 王恩哥, 张振宇)[11].

这项研究的实验工作主要是在意大利 Genova 大学完成的. 具体的薄膜生长过程是在一个超高真空环境下进行的. 沉积速率为每分钟一个单原子层,背景气压为 10^{-8}Pa. 实验中使用了 Auger 谱仪来检测生长前后表面化学成分的变化. 在对样品进行了特殊处理后[11],观察到了一些非常有趣的现象. 图 1 显示的是当衬底温度为 450K 时,沉积了 30 个原子单层后的表面 AFM 像. 由图可以清楚地看到,在一些小岛之间分布着许多沿〈1 -1 0〉方向的长方盒形量子点. 进一步的实验研究可以确定这些量子点的主小面是 {111} 面,次小面是 {100} 面. 这些量子点的高度比膜的平均厚度(4.3nm)要高 10 倍以上. 事实上,这些为数不多的量子点集中了沉积原子总量的 80%. 实验上可以确定,这种大的量子点的形成不能靠生长过程各种可能的外来污染因素,而且在同质外延生长中也不存在应力的问题. 对于这种在同质外延生长中人们第一次看到的新现象,一种可能的形成机制是由动力学演化过程主导的.

正如前面所说,简单地利用已知的 Ehrlich-Schwoebel 势垒理论不可能解释如此高的量子点的形成过程. 为了揭开这些量子点形成的微观机制,我

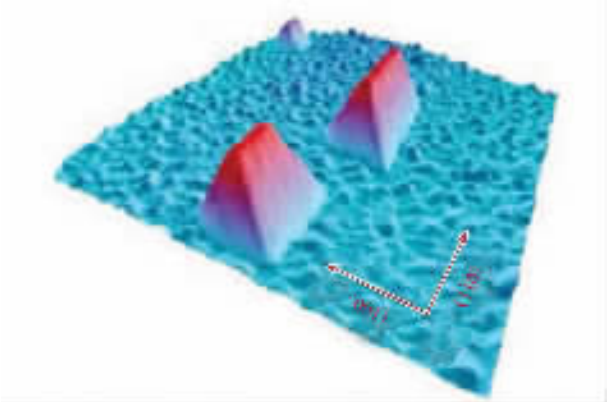

图 1　生长温度 $T=450$K 和沉积厚度为 30ML 时,表面上形成的量子点的 AFM 高倍像(可以清楚地看到组成量子点的小面)

们从第一性原理出发,做了深入系统的理论研究. 首先在密度泛函理论的框架下,利用 VASP 方法和 GGA 近似计算了各种可能的原子扩散势垒. 在图 2 中我们对 VASP 方法计算的这些结果做了总结[12].

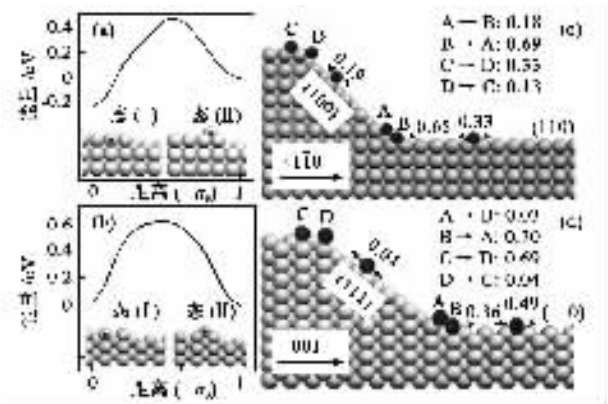

图 2　密度泛函理论计算的原子扩散势垒. (a)、(b)分别为沿着〈1 -1 0〉和〈001〉方向原子通过位置交换作用由边缘向上运动时,对应过程的能量示意图;(c)、(d)分别为原子沿着〈1 -1 0〉和〈001〉方向在表面、台阶、内角和外角运动时,它们分别对应的能量势垒

这些细致的第一性原理研究得出了两个令人吃惊的发现. 第一个发现是原子沿〈001〉和〈1 -1 0〉方向的台阶边往上爬的势垒非常低. 它们分别为 0.67 eV 和 0.60 eV. 如图 2(a)和(b)所显示,这些过程可以通过原子交换位置来容易地实现. 事实上,沿〈001〉方向原子的这个向上交换过程比它们的向下运动过程还容易,这是因为对应它们向上运动的势垒比向下的势垒低 0.04 eV. 而这两个势垒都与它们在平面内沿扩散通道运动的原子势垒(0.49 eV)非常接近[见图 2(d)]. 因此,当生长温度允许原子在(110)表面沿扩散通道和跨越扩散通道发生运动时,原子向上爬的过程是很可能发生的. 这项研究的

第二个发现是原子离开内夹角位置翻跃上到(100)或(111)小面的势垒也非常低. 如图2(c)和(d)所示,这两个势垒分别为0.69 eV和0.70 eV. 应该指出,这类原子运动在以前的研究中完全被忽略掉了. 人们往往认为原子向上翻跃的过程会非常难. 这里发现的原子容易翻跃内角跑到斜面上和原子容易沿斜面向上爬的现象,首次为我们理解原子"真正"的向上运动过程奠定了理论依据.

第一性原理VASP计算给出的只是对应静态时原子势垒大小的数值,而这里要研究的现象是一个原子的动态过程. 只看原子势垒数值不够,还要进一步研究这些势垒究竟会导致原子如何去运动. 为了对量子点小面稳定性问题有一个全面的描述,基于前面的计算我们还做了进一步的理论分析和讨论. 结果发现:(1)一旦原子从内角翻跃到(111)或(100)小面上后,它们会很快地进行扩散. 这是因为它们对应的扩散势垒都很低,分别为0.04 eV和0.19 eV. (2)外角的三维ES势垒是非对称的[10],它有助于原子从(111)小面和(100)小面向上翻跃到顶平台上. 这里对应的原子扩散势垒比分别为0.04 eV: 0.69 eV和0.13 eV: 0.33 eV. (3)(111)小面和(100)小面间的三维ES势垒也是非对称的,它有助于原子从(111)小面向(100)小面运动. 对应这个过程的势垒比为0.08 eV: 0.51 eV. (4)原子容易从台阶边缘离开. 它们沿〈001〉和〈1 -1 0〉方向离开的势垒分别为0.45 eV和0.57 eV. 这些进一步的讨论完整地表示出,在VASP计算给出的能量势垒约束下,原子在这个同质外延生长过程中最有可能发生的运动趋势.

有了上面这些理论基础,作者建立了一个新的双生长模式,来理解Al(110)同质外延生长中量子点的稳定性问题. 在薄膜生长的初期阶段,一些小的原子岛开始形成. 这个过程主要是受到三维ES势垒的作用,它使得原子不容易掉下来. 当然这个过程中原子沿边的向上运动也是有帮助的. 由于生长中原子岛的不稳定性,局域粗糙会引出比较小的(111)和(100)小面. 这种小面不但在能量上可以实现,而且对提供快速通道,使原子发生从内角翻跃到小面上去的过程十分重要. 这样一来,原子可以克服不对称外角势垒翻跃到岛的平台顶上,从而使小岛不断长高. 同时,由于(111)和(100)小面间扩散的非对称性,原子将更加容易从(111)面运动跑到(100)面去,从而使沿着扩散通道方向的形核生长更加快[10]. 这就是为什么生长的最终结果,使量子点沿着这个方向被拉长了.

为了简单起见,我们还进一步分别对沿着扩散通道方向和垂直扩散通道方向的原子运动过程进行了(1+1)维蒙特卡罗数值模拟. 结果证明在量子点形成中,存在一个关键的层厚和一个稳定的生长温度区间,这些理论结果与实验观察是完全一致的.

应该说明的是,这里发现的原子沿台阶边缘或内交角向上爬的现象不仅仅对Al(110)系统成立,我们认为至少这个过程可能对fcc(110)生长体系都会发生. 确实,这种现象在实验中以前曾有过报道,只是那些研究并没有引起人们的足够关注罢了[13]. 这方面更加完整的理论模型已经完成,我们会在另一个工作中进一步详细讨论[12].

在Al(110)同质外延生长中,人们观察到了由双生长模式主导的大量子点和小原子岛并存的生长过程. 系统的研究发现这些具有特定小面的量子点是亚稳的,它们只能在一个特殊的生长温度区域内,并只有当薄膜厚度超过一定值之后才能发生. 这是用现有的生长理论所无法理解的. 深入的第一性原理密度泛函理论计算结果揭开了这个谜,即在这个生长过程中存在一个原子"真正"向上的扩散运动. 这是因为在这个体系中,原子沿量子点的斜面和跨跃内角的向上扩散运动更加容易发生. 毫无疑问这个新的发现加深了人们对薄膜生长的动力学过程的认识,同时利用这个"新"的原子运动规律,会更好地控制薄膜的制备过程,从而丰富现有的材料体系.

致谢 本项研究工作是与F. B. De Mongeot(Genova,意大利),朱文光(中国科学院物理研究所),A. Molle,R. Buzio,C. Boragno,U. Valbusa(Genova,意大利)和张振宇(ORNL)共同完成的,原文发表在Phys. Rev. Lett.,2003,91:016102.

参 考 文 献

[1] Witten TA, Sander L M. Phys. Rev. Lett., 1981,47:1400
[2] Liu B G *et al*. Phys. Rev. Lett., 1999,83:1195
[3] Zhong J X *et al*., Phys. Rev. Lett.,2001,84:3895
[4] Wu J *et al*. Phys. Rev. Lett., 2002,89:146103
[5] Li J L *et al*. Phys. Rev. Lett.,2002,88:066101
[6] Ehrlich G, Hudda F G. J. Phys. Chem., 1966,44:1939
[7] Schwoebel R L, Shipsey E J. J. Appl. Phys., 1966,37:3682
[8] Villain J. J. Phys. (France) I,1999,1:19
[9] Zhang Z Y, Lagally M G. Science, 1997,76:377
[10] Liu S J *et al*. J. Comput. Aided Mater. Design,2001,7:195
[11] de Mongeot F B *et al*. Phys. Rev. Lett., 2003,91:016102
[12] Zhu W G *et al*. to be published
[13] Tian D, Jona F, Marcus P M. Phys. Rev. B,1992,45:11216. Fang K, Lu T M, Wang G C. Phys. Rev. B,1994,49:8331; Persaud R, Noro H, Venables J A. Surf. Sci., 1998,401:12. Tacchi S *et al*. Surf. Sci., 2002,507,324