

理论预测晶体表面吸附二维原子岛的形状*

殷 聪¹⁾ 谢逸群²⁾ 巩秀芳¹⁾ 庄 军²⁾ 宁西京^{1)†}

1) 复旦大学现代物理研究所, 上海 200433)

2) 复旦大学光科学与工程系, 上海 200433)

(2008 年 10 月 23 日收到, 2008 年 12 月 6 日收到修改稿)

提出了凝结势概念用以建立一种预测晶体表面吸附二维原子岛几何结构的理论方法. 基于半经验相互作用势 (SEAM 势和 OJ 势) 的计算表明, 同相外延生长的二维原子岛在 Cu 和 Ag 的 (111) 面呈现正六边形结构, 而在 Pt (111) 面呈现截角三角形形状. Cu 和 Ag 的 (100) 面二维岛则形成正方形. 这些理论预测均与实验观测结果一致. 由于凝结势的计算不受原子数量的限制, 该模型可普遍应用于预测各种表面二维原子岛形状.

关键词: 表面吸附, 二维原子岛, 量子点

PACC: 3180, 6770

1. 引 言

在固体表面外延生长量子阱和量子点是制备具有特异量子效应光电器件的基础. 在原子水平研究吸附原子的扩散和成岛动力学, 对于设计外延岛形状与结构及控制生长条件具有直接的指导意义^[1]. 近年来, 人们从实验和理论两方面对成岛形状及其机理进行了大量研究. 利用扫描隧道显微镜 (STM) 观察到 Cu (111) 和 Ag (111) 表面同相外延的二维岛在室温下平衡时呈现六边形结构^[2,3], 而 Cu (100) 表面二维岛在室温下则呈正方形结构^[3]; Julian 等^[4]研究了从 593—713 K 温度下 Pt (111) 表面的同相外延, 发现相应的二维岛却呈现截角三角形结构.

为了预测二维原子岛的几何形状, 在理论研究上 Zhang 等^[5]用遗传算法优化表面吸附原子岛的结构, 对于 Cu, Ag, Pt 的 (111) 面吸附原子岛得到了与实验相符合的结果; Wu 等^[6]用 Monte Carlo 分子动力学 (KMC) 方法模拟了 Pt/Pt (111) 二维岛生长过程, 能解释实验上观测到的二维岛取向倒置问题; Han 等^[7]通过计算吸附原子越过转角和层间的势垒考察了 Pb 多层原子岛生长的各个阶段, 也能解释相关的实验现象. 上述理论方法为预测二维原子岛形状提供了可行途径. 然而基于 KMC 的理论方法对于大量

原子形成原子岛的动力学模拟需要跨越宏观时间尺度, 导致数值计算量很大. 采用遗传算法优化二维岛构型, 也会受到原子数目的限制. 对于由几百个原子所形成的原子岛形状只能采取外延方法推测.

本文试图建立一个简明的物理模型, 避开原子岛线径增大所带来的计算困难, 从静态势能角度快速地预测二维岛形状. 其基本思想是将单个原子在二维岛台阶附近所感受到的势谷 (定义为凝结势) 与台阶的发展速度相联系, 并由此确定二维岛形状. 采用基于半经验的表面嵌入原子势 (SEAM 势)^[8,9] 及 Oh 和 Johnson^[10] 改进的嵌入原子势 (简称为 OJ 势), 对 Pt, Ag 和 Cu 三种金属的 (111) 表面, 与 Ag 和 Cu 的 (100) 表面各岛边的凝结势进行了计算, 由此所确定的二维岛形状与已有实验观测相符合^[2-4].

2. 理论模型

在同相外延生长过程中, 早期沉积于表面的原子通过扩散方式相遇成团, 当原子团线径超过临界尺寸时可形成稳定的二维小团簇. 在后续的沉积过程中, “着陆”于二维团簇周围的原子陆续加入该团簇使其形成有固定形状的原子岛. 如果沉积速率足够低且衬底温度足够高, 这种原子岛的生长过程将维持为二维模式. 假定在原子岛周围“着陆”的每一

* 国家自然科学基金 (批准号: 30574030) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xjning@fudan.edu.cn

个单原子都有足够长的时间在原子岛各个台阶寻找最佳位置,当“着陆”原子垂直于某一台阶而接近原子岛的过程中(如图1所示)将受到垂直于台阶的势谷 P_v 的作用(如图 $\chi(a)$ 所示);当它沿着该台阶滑移时,将受到另一个势谷 P_s 的作用(如图 $\chi(b)$ 所示)。

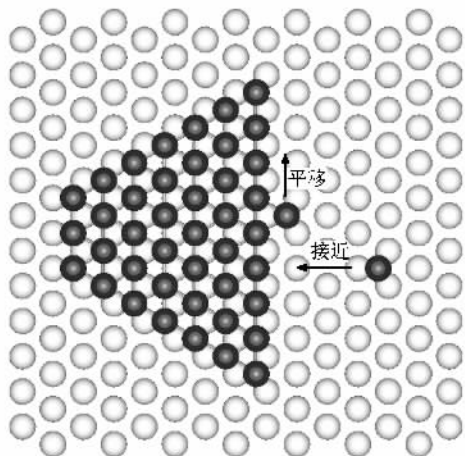


图1 吸附原子接近和平行于岛边运动

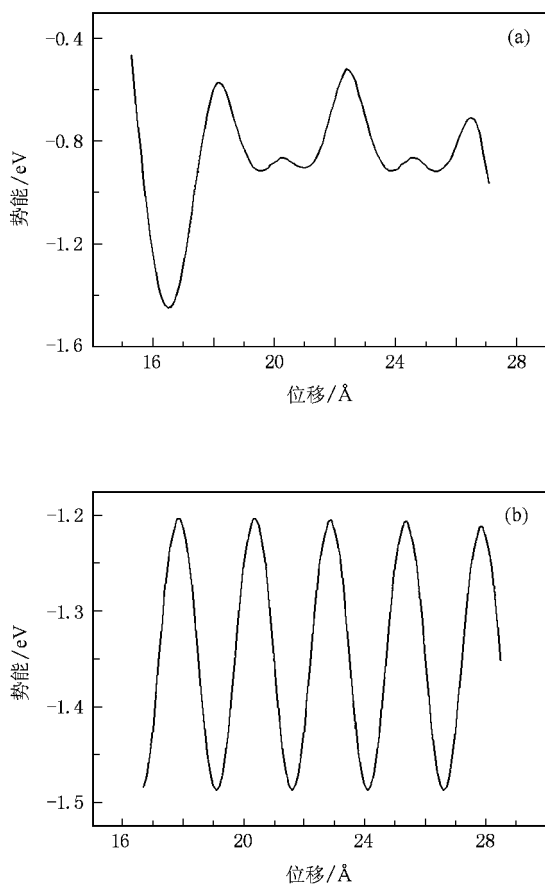


图2 $\text{Ag}(111)$ 表面上A类台阶的垂直势谷和平行势谷 (a)垂直势谷 (b)平行势谷

容易理解,若 P_v 和 P_s 都比较大,则原子在该岛边停留的概率就大;若 P_v 和 P_s 都比较小,则吸附原子在两个维度上都不稳定,故 P_v 与 P_s 形成了“与”的逻辑关系,因此定义台阶凝结势为

$$P = P_v P_s. \quad (1)$$

依照玻尔兹曼分布,台阶的凝结势 P 越大,吸附原子在该台阶处滞留的概率也越大,导致该台阶生长速度就越快.根据二维岛生长的一般规律,生长速度较快的台阶随着时间演化将越来越短,故可由台阶的凝结势预测二维岛的几何形状.

根据以上模型,预测二维原子岛形状只需在给定的晶面上构造出所有可能的单原子层台阶,并计算各个台阶的凝结势 P .事实上,在给定的晶面上所能构造出的单原子层台阶取向是十分有限的.以面心立方(fcc)结构晶体的(111)面(图3)为例,我们所能构造出的原子密排台阶只有四种,即平行于 y 轴的A类台阶和B类台阶以及与 x 轴成 30° 夹角的A类台阶和B类台阶.图3中平行于 x 轴的台阶不属于原子密排类型,构造它的目的在于充分检验我们的理论模型.

在本文工作中,关于Pt原子相互作用的描写采用Haftel等^[8,9]在EAM势基础上所发展的SEAM势,而描写Ag或Cu原子的相互作用则采用OJ势^[10].

在EAM势中,系统的总能量 E_{tot} 可以写为^[11]

$$E_{\text{tot}} = \sum_i E_i, \quad (2)$$

$$E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (3)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}), \quad (4)$$

其中 E_{tot} 是总内能, E_i 是第 i 个原子的内能, ρ_i 是原子 i 处的总电子密度,而 $F_i(\rho_i)$ 表示将原子 i 嵌入电子密度为 ρ_i 所需的能量, $\phi(r_{ij})$ 为原子 i 和 j 间的两体作用势, $f_j(r_{ij})$ 是与原子 i 相距 r_{ij} 处原子 j 在 i 处的电子密度.

在SEAM势中,如果对电子密度进行归一化,使得对体内原子 i 处的 $\rho_i = 1$,那么对表面上的原子 s ,其密度 ρ_s 则约为0.6—0.7.嵌入函数 $F(\rho)$ 在 ρ_s 变化范围内的斜率直接影响着表面的物理性质,因此把嵌入函数写成以下分段形式^[8]:

$$F(\rho) = \begin{cases} \rho(A \ln \rho + B) & (\rho \leq \rho_m), \\ F_i(\rho) & (\rho > \rho_m). \end{cases}$$

$$F_i(\rho) = \begin{cases} F_0(\rho) + \alpha(|\rho - 1| - \Delta)^2 & (|\rho - 1| > \Delta), \\ F_0(\rho) & (|\rho - 1| < \Delta), \end{cases} \quad (5)$$

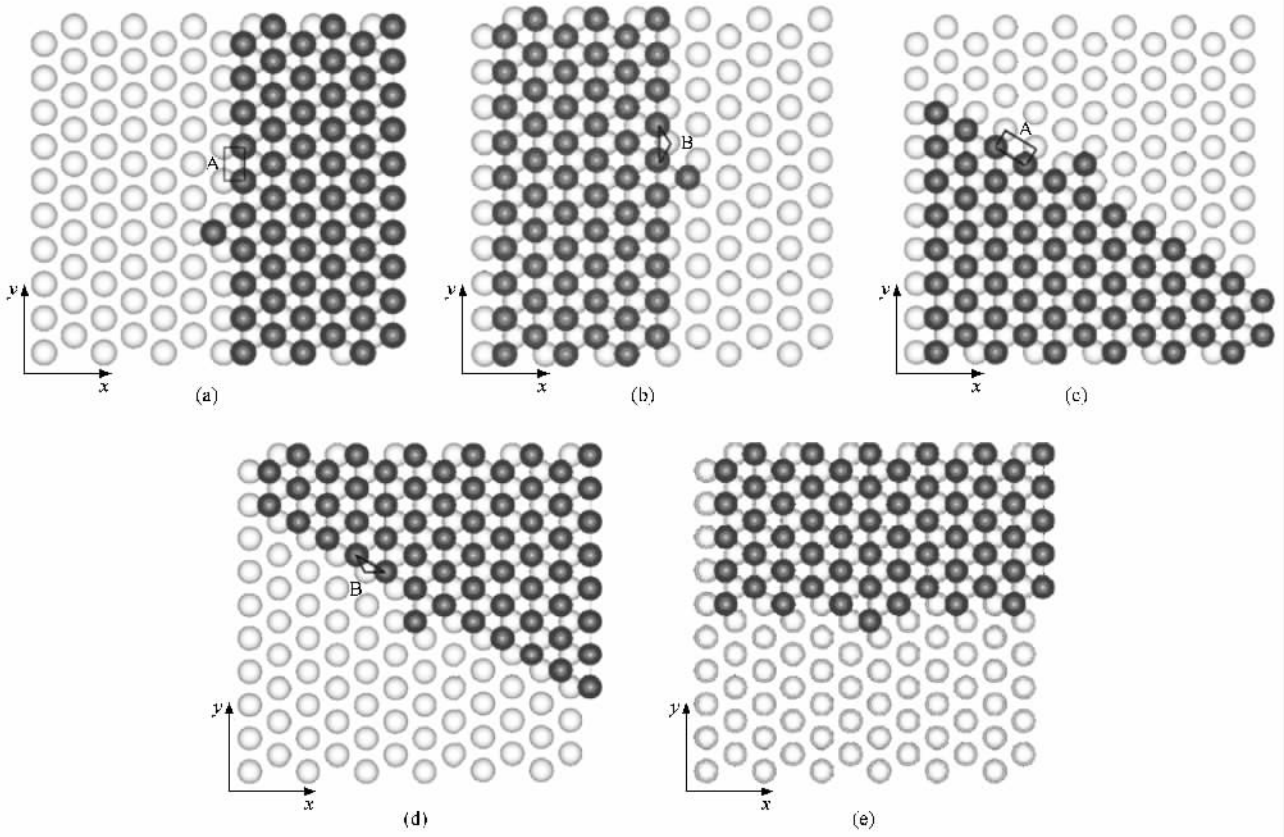


图 3 fcc 结构晶体(111)表面上的台阶构型 (a)S1 台阶 (b)S2 台阶 (c)S1 台阶 (d)S2 台阶 (e)S3 台阶

其中

$$F_0(\rho) = \sum_{i=1}^4 d_i \rho^{i/4}.$$

两体势 $V(r)$ 及密度函数 $\phi(r)$ 中的系数随之作相应变化. 对于金属 Pt, 可分别写成

$$V(r) = \sum_{i=1}^8 a_i (r/r_c)^i, \quad (6)$$

$$\phi(r) = \phi_0 (r - r_c)^3. \quad (7)$$

(5) 式中参量 $\rho_m < 1$, 因此 $\rho \leq \rho_m$ 所对应的嵌入势主要反映物体表面的性质, 而物体的物理性质则由 $F_0(\rho)$ 给出. (6) 和 (7) 式中 r_c 是两体势的截断距离. (5)–(7) 式中的系数 $A, B, C, \Delta, \alpha, d_i, a_i, \phi_0, \rho_m, r_c$ 的确定与一般 EAM 势略有不同, 其拟合过程中包括了表面物理量及性质.

在 OJ 势中, f 和 ϕ 是简单的指数形式^[10], 即

$$f(r) = f_e e^{-\beta(r/r_c)^{-1}}, \quad (8)$$

$$\phi(r) = \phi_e e^{-\gamma(r/r_c)^{-1}}, \quad (9)$$

其中 r_e 是平衡态原子间的距离. 嵌入函数 $F(\rho)$ 由 Foiles 方法得到. 在这种方法中, 随原子间距变化的压缩和膨胀状态方程由 Rose 等给出

$$E(r) = -E_c [1 + \alpha(r/r_c - 1)] e^{-\alpha(r/r_c)^{-1}}. \quad (10)$$

这里 r_e, f_e 和 E_c 是归一化常数, 独立参量 β, ϕ_e, γ 和 α 因元素而异.

3. 结果及分析

在计算凝结势过程中, fcc 结构晶体的(111)面衬底由 8 层 12×10 个原子构成, 在其上用半层原子 (即 60 个原子) 构造各种可能取向的台阶, 共有 5 种 (如图 3 所示). 其中图 3(a) 和 (c) 同为 A 类台阶, 图 3(b) 和 (d) 同为 B 类台阶. 计算凝结势的过程如下: 以各类台阶为初始构型, 在靠近台阶的位置放一个吸附原子, 分别对该吸附原子在平行于台阶和垂直于台阶的方向上进行操纵, 每移动一步 (0.01 nm) 后让该吸附原子在垂直于移动方向的两个维度上自由弛豫到最低能量位置, 然后再移动 0.01 nm 的距离, 重复上述弛豫过程. 在此过程中, 除最下面两层原子固定外整个衬底及台阶原子都自由弛豫. 根据上述方法得到的 fcc 晶体的(111)面上原子岛各种台阶的凝结势如表 1 所列.

由表 1 可知, Pt(111) 晶面上的 S3 台阶具有最大的凝结势, 分别是 S1 和 S2 台阶凝结势的 2 倍和 6 倍. 根据我们的模型可知, S3 台阶应具有最快的生长速度, 也就是在岛的生长过程中 S3 台阶应最早消失. 类似的情况也应发生在 Ag 和 Cu 的 (111) 表面. 在我们所能看到的相关实验观测中, 从没有看到形成 S3 台阶的迹象. 事实上, S3 台阶是我们特意构造的一种非密排台阶 (如图 3(e) 所示), 它在实验中不出现是理所当然的.

表 1 Pt, Ag 和 Cu(111) 面上的各台阶势能曲线的势谷深度及相应凝结势

晶体	台阶类型	P_s/eV	P_v/eV	P/eV^2
Pt	S1	1.061	1.302	1.381
Pt	S2	0.503	0.951	0.478
Pt	S3	1.632	1.802	2.941
Ag	S1	0.284	0.532	0.151
Ag	S2	0.274	0.553	0.152
Ag	S3	0.521	1.022	0.532
Cu	S1	0.301	0.614	0.185
Cu	S2	0.302	0.638	0.193
Cu	S3	0.644	1.224	0.788

注: 表中 S1 为 A 类台阶, S2 为 B 类台阶, S3 为平行于 x 轴的台阶 (台阶 S1, S2 和 S3 取向如图 3 所示).

关于 Pt(111) 表面的 S1 和 S2 台阶, 由于前者的凝结势约为后者的 3 倍, 因此 S1 台阶的生长速度应明显大于 S2 台阶. 所以在二维岛的生长过程中, S1 台阶应该越来越短, 如图 4(a) 所示. 根据我们的理

论模型, 在 (111) 表面上所有二维岛的截角三角形取向都应一致. 这与最近的实验观测结果^[4]一致.

与 Pt 的 (111) 面不同, Ag 和 Cu(111) 表面的 S1 和 S2 台阶 (即 A 类和 B 类台阶) 具有几乎相同的凝结势 (见表 1), 故它们应具有相同的生长速度, 必然形成如图 4(b) 所示的正六边形二维原子岛. 这与文献 [3] 的实验观测结果相符^[3].

在 (100) 面上, 吸附二维原子岛的情形与 (111) 面有很大区别. 在 (100) 面上所有能构造出来的原子密排台阶分别平行于 x 轴和 y 轴 (图 5(a)), 它们具有相同的原子构型, 因此也具有相同的凝结势, 称为 S1 台阶. 作为比较, 我们特意构造出图 5(b) 所示的 45° 斜角台阶 (称为 S2 台阶), 这是一个非密排原子台阶. 采用与计算 (111) 表面凝结势类似的方法计算得到了 Ag 和 Cu(100) 表面的凝结势如表 2 所列.

表 2 Ag 和 Cu(100) 面上的各台阶势能曲线的势谷深度及相应凝结势

晶体	台阶类型	P_s/eV	P_v/eV	P/eV^2
Ag	S1	0.251	0.289	0.073
Ag	S2	1.009	0.513	0.518
Cu	S1	0.262	0.377	0.099
Cu	S2	1.103	0.615	0.678

注: 表中 S1 为密排原子台阶, S2 为非密排原子台阶 (台阶 S1, S2 取向如图 5 所示).

由表 2 可知, S2 台阶的凝结势约为 S1 台阶的 6—7 倍, 表明 S2 台阶在生长过程中迅速消失, 从而形成由平行于 x 轴或 y 轴的 S1 台阶所构成的正方

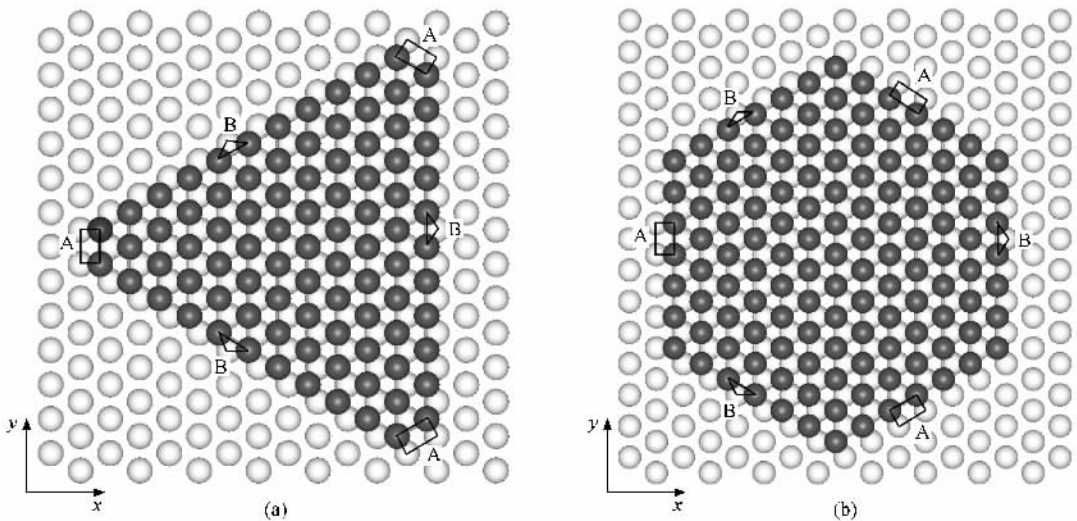


图 4 在 (111) 面上生长得到的二维原子岛 (a) Pt(111) 表面截角三角形形状的二维原子岛; (b) Ag 和 Cu(111) 表面六边形二维原子岛

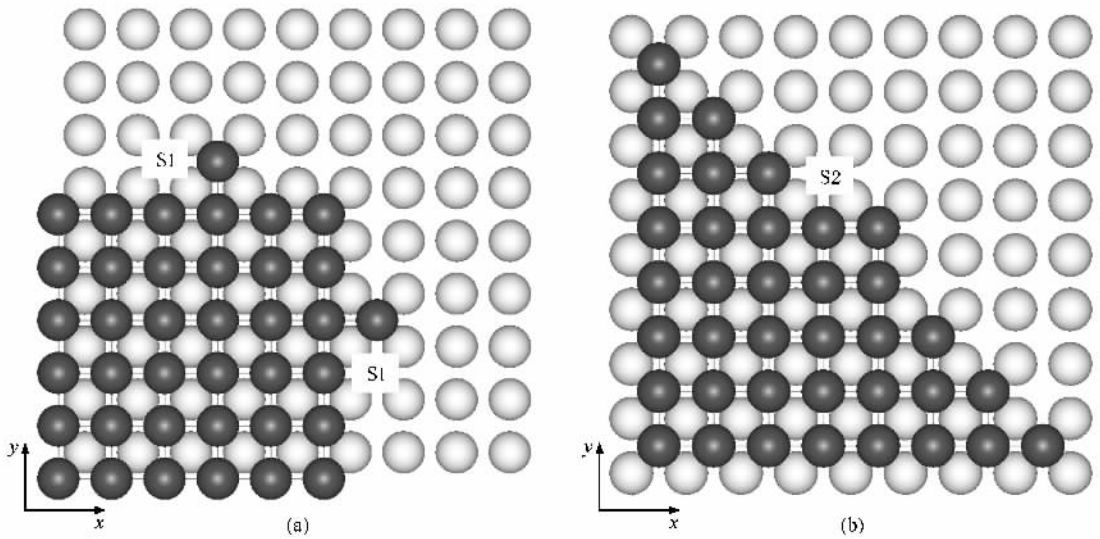


图 5 fcc 结构晶体(100)表面上的台阶构型 (a) S1 台阶 (b) S2 台阶

形结构二维原子岛,而且所有正方形原子岛的取向应保持一致.相关的实验观测显示 Cu 和 Ag 的(100)面上仅仅形成正方形结构的二维原子岛^[2,3].虽然从已有的实验数据我们不能确认这些原子岛的取向是否一致,但是我们相信未来的实验观测将证明取向一致的结论.

4. 结 论

本文旨在寻找外延生长的二维原子岛形状与表

面相互作用势之间的普遍关系,建立了以凝结势概念为基础的预测二维原子岛形状的理论方法.基于半经验势的计算结果与实验观测结果一致,表明这种理论方法是可信的.由于凝结势的计算不受限于构成二维原子岛的原子数,因此可以用从头算方法进行更精确的计算以普遍用于预测各种材料表面二维岛的生长形状.

衷心感谢李郁芬、王炎森、承焕生、赵利对本工作的支持和复旦大学国家高性能计算中心提供的计算平台.

- [1] Wang E G 2003 *Prog. Phys.* **23** 1 (in Chinese) [王恩哥 2003 物理学进展 **23** 1]
- [2] Giesen M, Steimer C, Ibach H 2001 *Surf. Sci.* **471** 80
- [3] Christoph S, Margret G, Laurens V, Harald I 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085416
- [4] Julian I, Kirilka S, Harald I, Margret G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 245411
- [5] Zhang P, Xie Y Q, Ning X J, Zhuang J 2008 *Nanotechnology* **19** 255704

- [6] Wu J, Wang E G, Varga K, Liu B G, Pantelides S T, Zhang Z Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 146103
- [7] Han Y, Liu F, Li S C, Jia J F, Xue Q K, Lee B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 021909
- [8] Haftel M I. 1993 *Phys. Rev. B* **48** 2611
- [9] Haftel M I, Rosen M, Franklin T 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 1858
- [10] Oh D J, Johnson R A 1988 *J. Mater. Res* **3** 471
- [11] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443

Theoretical prediction of the shape of two-dimensional adatom islands on crystal surface^{*}

Yin Cong¹⁾ Xie Yi-Qun²⁾ Gong Xiu-Fang¹⁾ Zhuang Jun²⁾ Ning Xi-Jing^{1)†}

¹⁾ *Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*

²⁾ *Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China*

(Received 23 October 2008 ; revised manuscript received 6 December 2008)

Abstract

By introducing a concept of condensing potential, a theoretical method is established to predict the geometric structure of two-dimensional (2D) adatom islands on crystal surface. Calculations based on semi-empirical potentials (surface-embedded-atom method potential and O. Johnson potential) show that on Cu(111) and Ag(111) surfaces the homoepitaxial 2D islands take on hexagons, while on Pt(111) surface the islands are truncated triangles, and on Cu(100) and Ag(100) surfaces the islands have square shape. These theoretical predictions are in good accordance with the experimental observations. Since calculation of the condensing potentials is independent of the size of islands, this theoretical model could be widely used to predict the shapes of 2D islands on various surfaces.

Keywords : surface adsorption, two-dimensional atomic island, quantum dot

PACC : 3180, 6770

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574030).

[†] Corresponding author. E-mail: xjning@fudan.edu.cn