

完全有序的全同金属纳米点阵列的生长与研究*

贾金锋¹ 薛其坤¹ 张绳百²

(1 中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室 中国科学院国际量子结构中心 北京 100080)

(2 National Renewable Energy Laboratory ,Golden ,CO 80401 ,USA)

摘要 利用分子束外延在半导体 Si(111)衬底上第一次成功地制备了尺寸相同、空间分布均匀的金属纳米团簇阵列.文章作者提出的这种‘幻数稳定团簇+模板’的方法并不局限于制备某一种金属团簇阵列,且生长出的金属纳米点阵列非常稳定.用扫描隧道显微镜(STM)原位分析结合第一性原理计算,确定了金属纳米点的原子结构以及这些结构的形成机理.

关键词 纳米团簇,硅,扫描隧道显微镜,第一性原理计算

GROWTH AND STUDY OF PERIODIC ARRAYS OF IDENTICAL METAL NANO-CLUSTERS

JIA Jin-Feng¹ XUE Qi-Kun¹ ZHANG S. B.²

(1 State Key Laboratory for Surface Physics and International Center for Quantum Structures ,Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China)

(2 National Renewable Energy Laboratory ,Golden ,CO 80401 ,USA)

Abstract Periodic two-dimensional arrays of identical metal clusters of nanometer size and spacing have been successfully fabricated on a Si(111) substrate by molecule beam epitaxy. The method used takes advantage of surface mediated clustering on a suitable template. The versatility of the method is demonstrated for a broad range of metals on Si(111)-7×7 substrates and the nano-dot arrays are stable up to 200°C. *In situ* scanning tunneling microscopy analysis of In clusters, combined with first-principles total energy calculations, unveils unique initial-stage atomic structures of the surface-supported clusters and the mechanism of formation of these structures.

Key words nanometer cluster, Si, scanning tunneling microscopy, first-principles total energy calculation

金属纳米团簇的有序阵列在下一代微电子学^[1,2]、超高密度磁性记录^[3]和纳米催化作用^[4,5]中有诱人的应用前景.不仅如此,全同且有序的纳米点阵的实现,也将大大促进与纳米点相关的基础研究.在这类纳米点阵中,所有的纳米点的尺寸相同且完全有序,所以对整个点阵的性质测量就能得到单个纳米点的性质,这样就可以用许多现有的实验方法来研究纳米点的特殊性质及其背后的原理、机制,解决了缺少研究单个纳米点手段的困难.但是制备尺寸相同、完全有序的纳米团簇阵列十分困难.尽管人们用了各种各样的方法,如异质应力薄膜生长的自组织^[6,7]和化学合成中的自组装等进行了大量的尝试,但是没有一种方法能成功地制备具有空间周期排列的全同纳米点阵.其主要困难是现有的薄膜生

长技术中内在的热力学涨落会导致生长过程中不可避免的不确定性.由于这种不确定性的存在,在超小的尺寸范围(1—2nm)内制备高度有序、尺寸全同的团簇阵列更是一种挑战,因为它需要原子尺寸精度.几个原子的偏差就可能戏剧性地改变阵列的电子性质.另一方面,由于这种超小团簇阵列的尺寸可以和大多数金属的费米波长(约1nm)相比拟,我们可以在此尺度上研究量子限制效应的基本物理极限和它对电子性质的影响.

* 国家杰出青年基金(批准号:69625608)国家自然科学基金(批准号:60076009)资助项目,中国科学院知识创新工程重点资助项目

2001-12-11收到初稿,2002-01-13修回

为了解决这个看来无法解决的问题,我们提出了一种“幻数稳定团簇+模板”的新方法,用这种方法第一次成功地制备了尺寸相同、空间分布均匀的金属纳米团簇阵列^[8]。这种方法并不局限于制备一种金属团簇阵列,其普适性通过在 Si(111)-7×7 衬底上生长的 III 族元素、贵金属、磁性金属和它们的合金团簇得到证实。通过原子分辨的扫描隧道显微镜 (STM) 图像分析和第一性原理总能量计算,我们还确定了 In 团簇特异的原子结构,并得到了该点阵形成的原因。

幻数稳定团簇 (magic cluster) 是指特定原子数目的团簇具有闭合的电子或原子壳层结构,因此稳定性极高^[9]。这里特定的原子数目称作幻数 (magic number)。幻数是一系列分离的数,对二维密排体系,这些数为 1, 3, 6, 10 等,即 $n(n+1)/2$ (n 为正整数)。团簇中的原子个数只有等于幻数时,才会具有极高的稳定性。对衬底上生长的团簇,尽管“闭合壳层结构”这一概念仍有争议,但最近的研究表明,这种具有“特定”或“幻数”尺寸的团簇实际是存在的,且比文献 10—13 中报道的稳定性更好。我们的想法正是利用幻数稳定团簇的稳定性和幻数取分离值的特点来构建纳米点阵列,从而实现纳米点的全同。

由于衬底和团簇的相互作用,衬底对团簇尺寸的改变不容忽视。这种相互作用对自动选择尺寸相同的团簇也非常重要。另外,利用衬底和团簇的相互作用,通过团簇在有序衬底上的选择性吸附,我们能够使团簇在衬底上排列有序。这样就可以用这种“幻数稳定团簇+模板”的方法制备出尺寸相同、空间分布均匀的金属纳米团簇阵列。

为了制备出超小的(1—2nm 大小)纳米团簇阵列,我们选择了 Si(111)-7×7 做衬底。Si(111)-7×7 是一种非常重要的半导体表面,它非常稳定、有序且制备简单。Si(111)-7×7 的原胞大小为 2.7nm,便于超小纳米团簇的制备。另外, Si(111)-7×7 的原胞包括反应活性不同的两半(有层错的一半和没有层错的一半),有利于团簇的选择性吸附,从而使团簇排列有序。

如图 1(a) 所示, In 纳米点阵即使在覆盖度为 0.04ML 条件下局部有序已经很明显,所有的原子占据了 Si(111)-7×7^[14,15] 有层错的半个单胞。纳米团簇的大小和形状具有惊人的相似:图 1(a) 中每一个团簇有特定的几何结构,即中空的六点等边三角形。在 0.12ML 条件下,可以形成整齐有序的纳米团簇阵列,它们之间最近邻距离为 2.7nm,即 Si(111)-

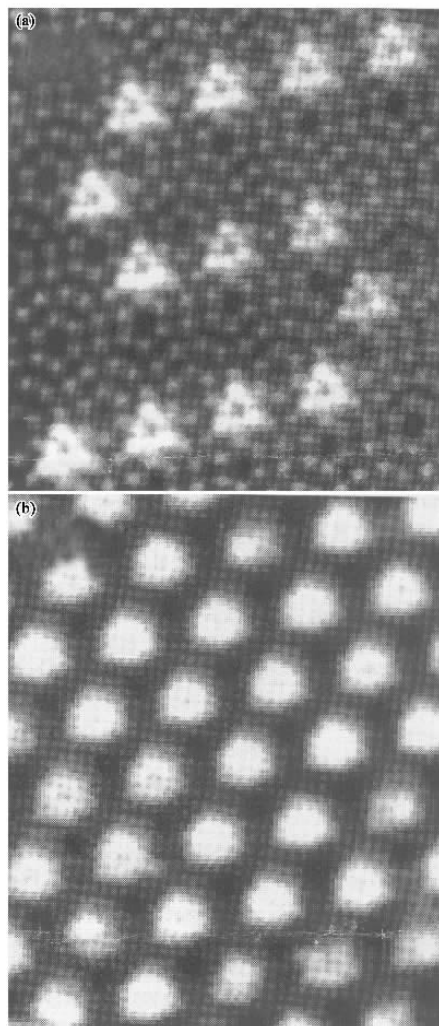


图 1

(a) Si(111) 衬底上生长 ~0.05ML 的 In 团簇的 STM 图像 (1ML 为每个衬底原子上吸附一个原子);

(b) ~0.12ML 时形成的 In 团簇的全同纳米点阵列

7×7 的单胞尺寸 [见图 1(b)].

通过选择合适的蒸镀材料,我们已经生长了 12 种以上的全同纳米团簇有序阵列,这充分证实了这种方法的普适性。一个有趣的现象是,即使复杂的纳米团簇也能有序排列。在这里, STM 图像特征所反映的化学成分可通过跟踪生长过程而进行分析。图 1(a) 中复杂的阵列是由两个相同三角形点阵组成, In 和 Mn 团簇分别占据有层错的半单胞和无层错的半单胞。In 和 Mn 团簇的鉴别可通过研究图 1(b) 所示的 STM 图像得到 (In/Mn 表面覆盖度约为 0.05ML)。如果用 0.02ML 的 Ag 代替 Mn,我们还能得到全同 In/Ag 合金团簇阵列。在这种情况下 [图 2(b)] 后来沉积的 Ag 原子长在预先沉积的有序排列的 In 团簇上面,而不占据无层错的另一半单胞。合

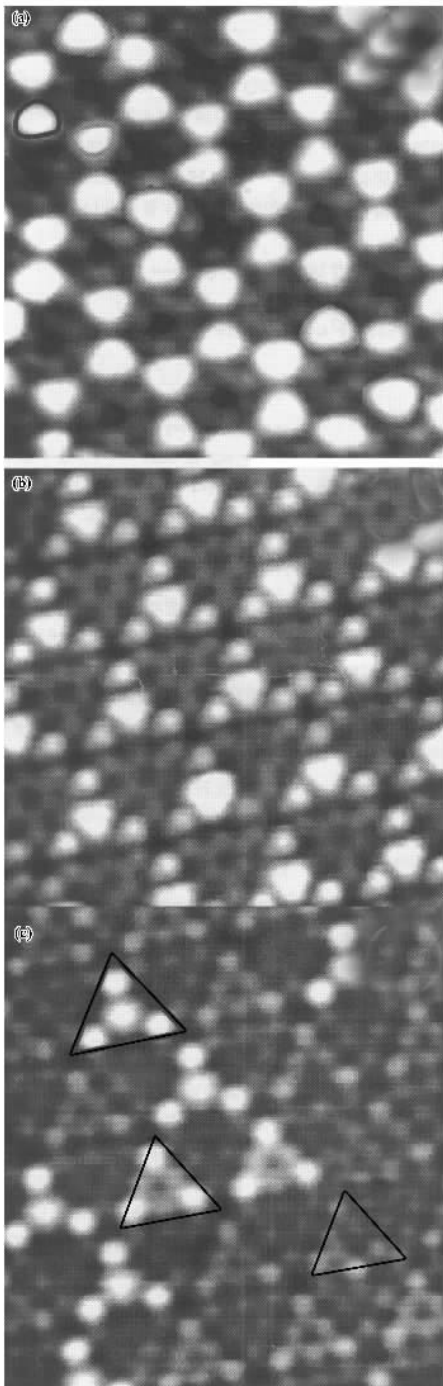


图 2

- (a) 在已沉积的 In 团簇表面(如图 1(b))再沉积 ~ 0.15 ML Mn 原子,得到全同 In 和 Mn 团簇的混合阵列;
- (b) 在图 1(b)所示的 In 团簇表面再沉积 ~ 0.06 ML Ag 原子得到全同的 In/Ag 合金团簇阵列;
- (c) 低覆盖度 In/Ag 表面 STM 图像,表明在图 2(b)中的纳米团簇是 In/Ag 合金.右下方三角形表示 Si(111)- 7×7 表面有层错的半单胞,而中间三角形表示 In 团簇,左上方三角形表示 In 和 Ag 的混合团簇

金化现象能通过研究 In/Ag 覆盖度较低时的 STM 图

像得到解释.此时,In 团簇表现为三点三角形结构,如图 2(c)中间三角形所示.相反,In/Ag 合金团簇具有四点三角形结构(一个点在中心),如图 2(c)左上方三角形所示.因此,中心的亮点对应于后来沉积的 Ag 原子.

纳米结构的物性与其尺寸和组成材料直接相关.其团簇尺寸和周期阵列($2.7\text{nm} \times 2.7\text{nm}$)可以和大多数金属中电子的费米波长相似,因而在制备量子器件方面具有潜在的优势.我们发现(1)团簇阵列被加热到 200°C 时,其结构也不发生变化.与金属表面生长的金属团簇相比明显不同,后者只有在低温时稳定性才好,如 P(111)上生长 Ag 团簇,稳定温度为 $150\text{K}^{[7]}$.(2)图 2(b)中 In/Ag 合金团簇的 STM 图像表明,制备全同点阵没有原则上的限制.只要进一步完善这种方法就可制备出各种完美有序的全同点阵阵列.需要进一步强调的是,该方法不只局限于 Si 衬底.只要模板易于制备,满足以上条件,它们就可作为衬底使用.如将 Si(111)氮化而得到 Si_3N_4 (0001)- (8×8) 表面就是可能的模板之一^[16].

为了理解团簇阵列的形成机制,我们详细研究了 In 团簇的原子结构.通过第一性原理总能量计算^[17,18]我们得到了 In_6 原子团簇的结构模型.在该模型中,In 原子形成图 3(a)所示的三角形结构.每个 In 原子都和周围的三个衬底 Si 原子成键.这样每个 In 原子的 3 个价电子都成键,而且还去除了 7×7 表面的 6 个悬挂键. In 原子的这种占位还解释了为什么六个原子的团簇是稳定的(具有幻数尺寸)结构,增加或减少一个 In 原子都将破坏这种结构的稳定性.我们的计算表明,在无层错的半原胞上,In 团簇的吸附能比有层错的半原胞上面要高 0.1eV ,这就是 In 团簇优先占据有层错的半原胞而形成完全有序的团簇阵列的原因所在.

图 3(d)和(e)给出了两种实验偏压条件下($+0.6\text{V}$ 和 -0.3V)计算得到的 STM 图像.这些图像与实验结果符合得非常好(图 3(b)和(c)).

在运用这一方法生长全同、有序纳米点阵列时,精确控制生长条件非常必要,我们必须限制尺寸相异的团簇形成等不利因素.实验发现,在沉积过程中,如果衬底温度太低(室温或更低)或沉积流速太高,In 原子没有足够的时间到达表面理想的位置,就很难形成所需要的稳定点阵.相反,它们则容易互相结合,形成小尺寸迁移率很差的晶核.高温的热沉积则使 In 原子聚集成较大的团簇,然后通过奥斯特瓦尔德吞并过程形成小岛,或通过相变形成 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 结构.

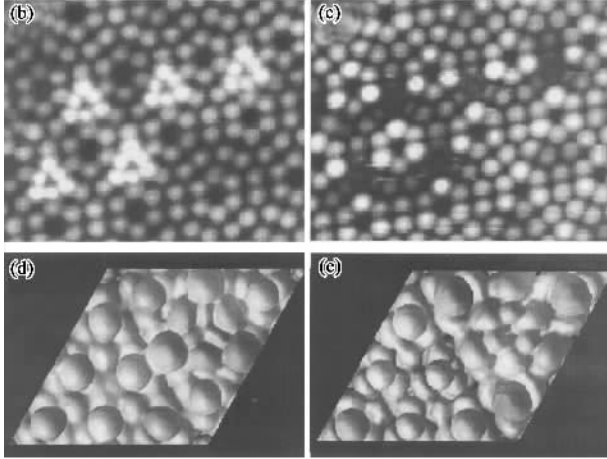
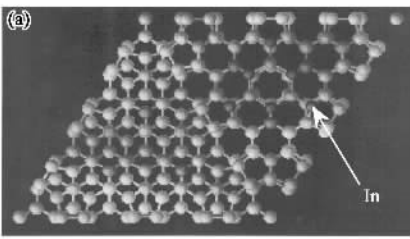


图 3

(a) Si(111)-7×7 表面 In_6 团簇的原子结构俯视图 (b) 和 (c) 分别为正偏压 (+0.06V) 和负偏压 (-0.03V) 下 In_6 团簇的 STM 图像 (d) 和 (e) 分别为用图 (a) 中的模型计算出的正、负偏压下的 STM 图像 (其中正偏压 = +0.6V, 负偏压 = -0.3V)

总之,用这种“幻数稳定团簇+模板”方法,我们成功地在 Si(111) 上制备了具有原子精度的“特定的”“全同、有序纳米点阵列”。在 Si 表面上生长的结构

稳定(温度高达 200℃)的纳米团簇阵列可用于微电子技术中,某些阵列还可能会在表面纳米催化^[4]和纳米磁性^[5]等领域有重要应用。

致谢 作者感谢加拿大国家研究局李志强博士和美国橡树岭国家实验室张振宇博士的合作。

参 考 文 献

- [1] Orlov A O *et al.* Science ,1997 277 928
- [2] Andres R P *et al.* Science ,1996 272 :1323
- [3] Sun S *et al.* Science 2000 287 :1989
- [4] Valden M ,Lai X ,Goodman D W. Science ,1998 281 :1647
- [5] Haruta M Catal. Today ,1997 36 :153
- [6] Bromann K *et al.* Science ,1996 274 956
- [7] Brune H ,Giovannini M ,Bromann K *et al.* Nature ,1998 394 451
- [8] Li J L ,Jia J F ,Liang X J *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2002 84 066101
- [9] Yoon M ,Lin X F ,Chizhov I *et al.* Phys. Rev. B 2001 64 085321
- [10] Knight W D *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1984 52 2141
- [11] Chen D M ,Golovchenko J A ,Bedrossian P *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1988 61 2867
- [12] Lai M Y ,Wang Y L. Phys. Rev. Lett. ,1998 81 :164
- [13] Liu F *et al.* Chem. Phys. Lett. ,1996 248 213
- [14] Takayanagi K ,Tanishiro Y ,Takahashi M *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A ,1985 3 :1502
- [15] Qian G X ,Chadi D J. Phys. Rev. B ,1987 35 :1288
- [16] Wang X S ,Zhai G ,Yang J *et al.* Phys. Rev. B ,1999 60 :R2146 ; Ahn H *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2001 86 2818
- [17] Zhang S B ,Zunger A. Phys. Rev. Lett. ,1996 77 :119
- [18] Hitotsugi T *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1999 82 4034

· 信息服务 ·

招 聘 启 事

中国科学院化学研究所有机固体重点实验室组建理论与化学课题组,从事有机材料的光电性质,分子器件的理论设计,分子激发态与电荷转移,以及其他领域的基础理论研究。负责人帅志刚,在比利时工作 12 年,刚回国。课题组将与化学所的实验化学家广泛合作。

课题组拟招聘副研究员 1 名,博士后两名,硕士、博士研究生各两名。

招聘条件:凝聚态理论,固体理论,理论化学专业,有一定数值计算经验。

联系人:帅志刚 北京市海淀区中关村北一街 2 号,中国科学院化学研究所(邮编 100083)

Http://morris.umh.ac.be/Zhigang/cvshort.htm E-mail:zgshuai@infoc3.icas.ac.cn

电话 010-62521934(办公室),13021024258(手机)