

Na 原子在 Si(111)-(7 × 7) 表面的吸附： 从二维原子气到纳米团簇阵列*

薛其坤^{1,†} 王恩哥¹ 吴克辉² 樱井利夫² 川添良幸² 张绳百³

(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 日本东北大学金属材料研究所)

(3 美国再生能源国家实验室)

摘要 作者利用扫描隧道显微镜 (STM) 详细研究了室温下 Na 原子在 Si(111)-(7 × 7) 表面的吸附. 对 STM 图像及功函数变化的分析表明, 当 Na 原子覆盖度小于临界覆盖度(0.08ML)时, Na 原子具有类气态的性质并可以在一个吸附能阱中快速移动. 从 STM 图像可看出这种移动导致的对比度调制. 在临界覆盖度以上, Na 原子自组装形成团簇阵列. 第一原理模拟计算的结果与作者的实验结论很好吻合.

关键词 纳米团簇, 自组装, Si, 扫描隧道显微镜, 第一性原理计算

Na adsorption on the Si(111)-(7 × 7) surface: from a two dimensional gas to magic clusters

XUE Qi-Kun^{1,†} WANG En-Ge¹ WU Ke-Hui² T. Sakurai² Y. Kawazoe² ZHANG Sheng-Bai³

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

(2 Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan)

(3 National Renewable Energy Laboratory, USA)

Abstract We have performed a detailed investigation of Na adsorption on the Si(111)-(7 × 7) surface at room temperature by scanning tunneling microscopy (STM). By analyzing the images and the work function change, we propose a new scheme for this well-studied system. Below the critical coverage of 0.08ML, the STM images show intriguing contrast modulation, which indicates that Na atoms move freely in the attraction basin, behaving as a gaslike phase. Above the critical coverage, Na clusters emerge and form a self-assembled array. First-principles theoretical simulations agree perfectly with our experiment.

Key words nanocluster, self-assembly, Si, scanning tunneling microscopy, first-principles total-energy calculations

自组装纳米团簇为制备微纳电子器件、超高密度存储器以及纳米催化剂提供了广阔的前景^[1-3]. 目前已经可以实现金属纳米点阵列在周期性模板上的生长, 例如在 Si(111)-(7 × 7) 表面^[4]. 但是对于自组装形成机制的研究仍然还不够深入. 碱金属在 Si(111)-(7 × 7) 表面的吸附特性就是其中的一个例子. 过去各种光电子谱^[5-7] 和扫描隧道显微镜^[8,9] 研究表明, 由于碱金属原子有类氢原子的电子结构, 最初吸附的碱金属应该与 Si(111)-(7 × 7) 表面的

悬挂键反应^[10-16], 就像氢原子的钝化反应一样^[17-21]. 但是这种假设最近受到了理论的挑战^[22].

在本研究中, 通过系统的 STM 研究和理论计算, 我们提出了一个重要的模型, 这个模型基本解决

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: g001cb395, 2002cb613502)、国家自然科学基金(批准号: 60021403, 10174089)和中国科学院知识创新工程资助项目

2003-09-30 收到

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

了该体系长期存在的矛盾. 我们的研究表明, 在小于临界覆盖度 ($\theta_c = 0.08\text{ML}$) 时, Na 原子在室温下会形成二维原子气体, 而不是吸附于 Si 的悬挂键. 当 Na 原子的覆盖度大于 0.08ML 时, Na 原子将自组装形成 Na 团簇阵列, 凝固成所谓的“二维固体”, 每个团簇包含 6 个 Na 原子. 我们的第一性原理的计算进一步证实了这些结论.

实验是在极超高真空中进行的(真空度 $< 1 \times 10^{-11}\text{Torr}$), 真空室由特制的不锈钢材料 (NKK “clean-Z”) 制成^[23], 它可以保证活泼的碱金属不会被污染. 系统配有高分辨电子能量损失谱^[24] 用来检测表面功函数变化 ($\Delta\phi$), 其分辨率为 20meV . Si(111) (7×7) 清洁表面通过标准的高温退火方法制备. Na 原子由经过充分除气的 SAES 蒸发源在室温下蒸镀到 Si 衬底上, 蒸镀过程中真空度好于 $2 \times 10^{-11}\text{Torr}$. 通过对不同的 Na 覆盖度样品进行 STM 扫描, 并检测相应的 $\Delta\phi$ 来独立校正 Na 的覆盖度. 具体过程是利用 Si(100) (4×1)-Na 表面来进行的. 该表面 Na 的覆盖度为 0.25ML , $\Delta\phi$ 是 -1.5eV ^[1, 25, 26].

图 1(a) 到 1(f) 显示的是随 Na 的覆盖度增加 (直至 0.10ML) 过程中占据态的 STM 图像变化情况. 1ML 的定义是指 Si(111) 的面内原子密度, 其值为每平方米 7.8×10^{14} 个原子. 对应的功函数变化则由图 2 所示. 在覆盖度为 0.08ML 时 (每个单位原胞有 4 个 Na 原子), 功函数下降了大约 0.75eV . 根据传统的 Si 悬挂键吸附模型, 由于 Na 吸附饱和了 Si 的悬键, 从图像中应该看到, 在 Si 增原子位的暗点数目随 Na 覆盖度的增加单调上升^[10, 11]. 实际上这种情况并没有出现, 我们观察到的是 STM 图像对比度的调制变化 [图 1(b)—1(f)]. 如果扣除 Si 衬底像 [图 1(a)] 的背底, 这一现象会看得更加清楚 [图 1(h)—1(f)]. 在覆盖度 $0 < \theta < 0.04\text{ML}$ 范围内 [图 1(b)—1(c)], 有层错的半单胞亮度总比无层错半单胞更亮, 且其亮度不断增加. 当覆盖度在 $0.04 < \theta < 0.08\text{ML}$ 范围时 [图 1(d)—1(e)], 无层错的半单胞的亮度也开始逐渐增大, 最终与有层错部分亮度相同. 在整个对比度的变化过程中 (7×7) 衬底的周期性没有变化.

当 Na 原子覆盖度大于 0.08ML 时, 我们观察到了非常有趣的三角形形状的团簇 [图 1(f) 中的蓝箭头所示]. 图 3(a) 和 (b) 则更清晰地显示了在 $\theta = 0.22\text{ML}$ 时形成的团簇的有序阵列. 无论是占据态还是空态, Na 团簇都出现在半单胞的中心, 总具有

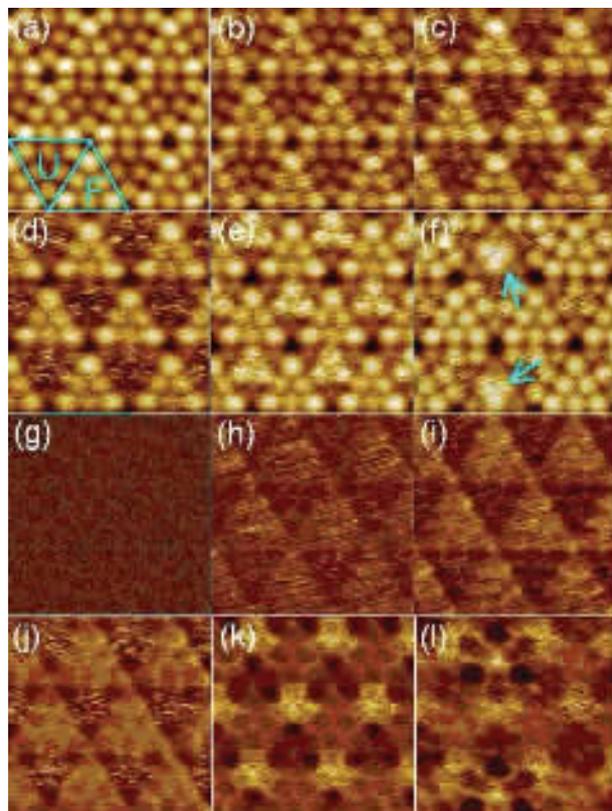


图 1 Na 在 Si(111) (7×7) 表面吸附的占据态 STM 图像 (偏压 -1.3V , 20pA). Na 的覆盖度: (a) 0ML ; (b) 0.02ML ; (c) 0.04ML ; (d) 0.06ML ; (e) 0.08ML ; (f) 0.10ML . (g)—(l) 是 (a)—(f) 背底扣除后的图像. (a) 中的 F 为有层错半单胞, U 为无层错半单胞. (f) 中的蓝色箭头表示 Na 团簇

相同的三重对称性, 占据态像的特征显得比较紧凑, 空态像则显得比较松散. 在正偏压 $0.6—2.5\text{V}$ 和负偏压 $-0.5—-2.5\text{V}$ 范围内, 团簇的 STM 像变化很小, 偏压在 $-0.5\text{V}—0.5\text{V}$ 范围内很难获得隧道电流, 证明团簇具有半导体性质.

尽管在 $\theta < 0.08\text{ML}$ 时 STM 图像没有显示出 Na 原子在 Si 表面的具体位置, 但功函数的下降和 STM 对比度调制信号显然说明了 Na 原子确实存在于 Si 表面. 这样, Na 有两种可能的形态 (1) 吸附在衬底表面的边缘 (2) 吸附在表面上且快速移动 (移动速度大于 STM 扫描针尖的移动速度). 在边缘的无规则吸附将不会产生如图 1(b) 至 1(f) 所示的周期性对比度调制, 所以第一种情况可以排除. 噪声的出现是由于表面有运动的原子, 这在以前有相关的报道, 如 Si 在 Si(111) (7×7) 表面的运动^[27, 28].

1) 可以利用 STM 证明, 当 $\Delta\phi = -1.5\text{eV}$, Si(111) 表面可以形成 (4×1) 再构. 对于 Si(111) (7×7) 表面, Na 的覆盖度可由蒸镀时间测得并通过 $\Delta\phi$ 及 STM 观察确定. 为了保证 Na 流量的稳定, 我们在标准蒸发条件下实时检测 $\Delta\phi$ 变化. 我们的实验误差小于 5% .

为了证实这一点,我们进行低温 STM 实验. 将 Na/ Si(111)(7×7)样品降温到 35K 时,成功地观察到分立的亮点,其密度与 Na 的覆盖度成正比^[29]. 可以说,当 $\theta < 0.08$ ML, 室温下 Na 确实存在于 Si(111)(7×7)表面并快速移动. STM 图像中的对比度调制信号是由于移动的 Na 原子与 Si 表面的电荷转移的时间平均所致. 功函数的下降也清楚地说明了电荷转移的存在,它会造成费米能级的升高.

图 2 给出了 Na 原子覆盖度与 Na 团簇密度以及相应的 $\Delta\phi$ 之间的关系. 当 $\theta = 0.08$ ML(每个单胞有 4 个 Na 原子)时开始形成 Na 团簇,其密度随 Na 覆盖度上升而单调上升. 图中斜率分析表明每个团簇应包含 6 个 Na 原子. 在 0.22ML 以上,我们注意到 Na 团簇的密度开始下降并出现无序特征,说明团簇体由于接纳更多的 Na 原子而产生了变化,因此 Na 原子团簇最大密度为每个单胞 1.3 个团簇(完美的 Na 团簇阵列应为每个单胞占据 2 个团簇).

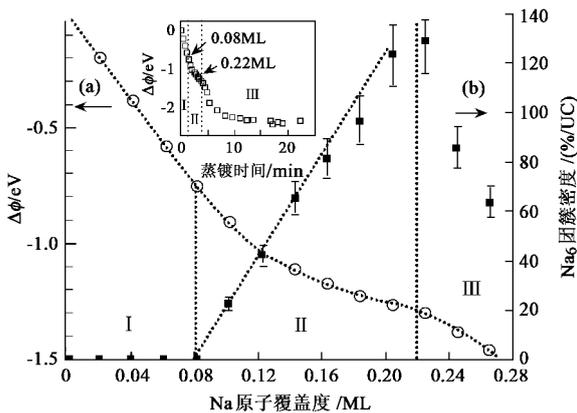


图 2 (a)表面功函数变化 $\Delta\phi$ 与 Na 覆盖度的关系 (b)Na 团簇密度(个数/单胞)与覆盖度的关系(插图表示的是大于 Na 原子临界覆盖度后体系功函数的变化 $\Delta\phi = -2.5$ eV)

STM 研究表明,Na 在 Si(111)(7×7)表面应当有三种不同的吸附状态:(1)类气态($\theta < 0.08$ ML)(2)形成 Na 团簇($0.08 < \theta < 0.22$ ML);(3)团簇的解体($\theta > 0.22$ ML). 对应的 $\Delta\phi$ 也出现了两个形变点和三个区域(如图 2). 这些结果很好地解释了体系功函数变化与结构变化之间的关系.

利用第一原理计算可以更好地理解实验中观察到的现象. 例如,Cho 和 Kaxiras 的计算表明,K 原子在 Si(111)(2×2)表面的稳定吸附位置并不是 Si 增原子的顶端悬键,而是在几个能量高点形成的“吸附能阱”中^[22]. 尽管这时束缚能 E_b 较高(大约 2.0eV),但是能阱内的势能面几乎是平的,因而室

温下 K 原子可以在其中自由移动. 此研究没有考虑 K 原子之间的相互作用,选用的小单胞(2×2)也仅具有(7×7)单胞的局部周期性. 我们的实验表明,在有层错与无层错的单胞中 Na 的吸附性质是不一样的,且与覆盖度之间有着强烈的依附关系. 这样,我们进行了(7×7)大单胞更接近实际情况下的从头计算.

计算选用的模型为 6 层的(7×7)单胞,共有 298 个 Si 原子,真空层厚度为 9Å,用 49 个氢原子钝化未再构的一面. 采用的方法为超软赝势平面波方法^[30],并对交换相关能做广义梯度近似^[31]. 平面波的截止能量为 11Ry,布里渊区的中点取在 Γ 点. 计算时,对所有原子构型进行充分的能量优化,直到作用力小于 5meV/Å.

计算发现,对于单个 Na 原子吸附,在有层错半单胞中, Si 增原子位($E_b = 1.80$ eV)与 Si 静原子位($E_b = 2.04$ eV)都不是理想吸附位置. 能量最低点在 Si 静原子周围,位于图 3(c)圆圈所示的 3 个等价点. 其束缚能在有层错部分为 2.26eV,无层错部分为 2.20eV. Si 静原子周围的其他几个位置点的束缚能比这些能量最低点的束缚能略小 0.14eV. 这些位置点共同组成了图 3(c)绿色六边形所示的“阱”,与 Cho 和 Kaxiras 的计算结果一致. 由于能量势垒仅

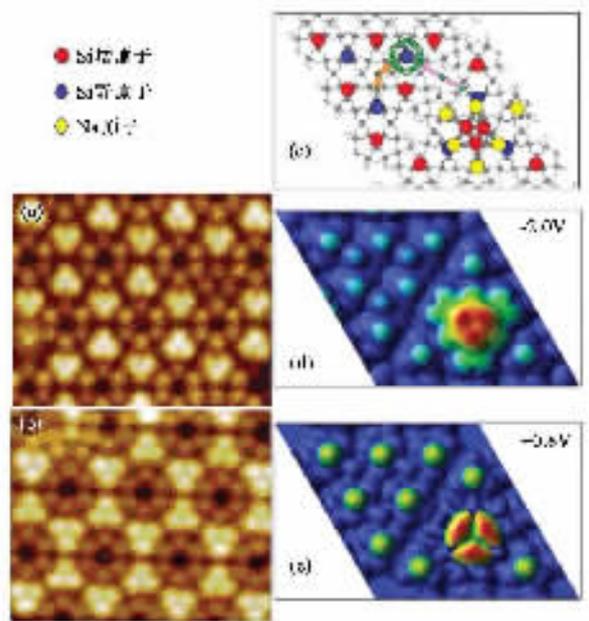


图 3 (a)Na 团簇占据态图象(偏压 -2.0V) (b)Na 团簇空态图象(偏压 0.8V) (c)Na 团簇在最高束缚能下(2.13eV/atom)结构模型 (d)和(e)为模拟得到的占据态和空态的 STM 图象; (c)中的绿色六边形表示“吸附能阱” 橙色线表示 Na 原子在半单胞内的跃迁路线,粉色线表示 Na 原子穿过半胞壁的跃迁路线

为 0.14eV , 室温下 Na 原子在能阱中可以快速移动 (每秒 10^{10} 次跳跃), 这与实验的结论是吻合的. Na 原子在半单胞内三个相邻阱之间跃迁 [图 3(c) 中橙色线] 的势垒为 0.36eV (10^7 次跃迁/s), 穿过半胞壁的跃迁 [图 3(c) 中粉色线] 势垒为 0.42eV . 另外我们发现, 由于 Na 原子向最近的 Si 原子转移电荷而使它在占据态 STM 图像中成为亮点. 有层错半单胞比无层错部分更易吸附 Na 原子 ($\Delta E_b = 0.06\text{eV}$), 这使它在占据态图像中更加明亮.

我们还计算了多个 Na 原子 ($n=2-12$) 吸附在 (7×7) 单胞表面的各种情况. 当两个 Na 原子分布在有层错半单胞的相邻阱中时, 其束缚能均为 $0.26 \pm 0.01\text{eV/atom}$, 与单个原子的情况是一样的. 这样, 相邻阱中的 Na 原子的相互作用是可以忽略的. 当两个 Na 原子处在同一个能阱中时, 有层错半单胞的 E_b 减小到 2.12eV/atom , 说明两个 Na 原子之间产生了强烈的相互作用. 结果, Na 原子将避免进入那些已经被其他 Na 原子占据的能阱.

在每一个 (7×7) 单胞中, 有六个能阱: 三个在有层错半单胞中. 如是单个 Na 原子占据, $E_b = 2.26\text{eV/atom}$, 如为两个 Na 原子占据, 则 $E_b = 2.12\text{eV/atom}$. 另三个在无层错半单胞中, 相应的单个 Na 原子占据的束缚能为 $E_b = 2.20\text{eV/atom}$, 双 Na 原子时, $E_b = 2.06\text{eV/atom}$. 我们可以用巨正则系综来计算 Na 原子分布 (N). $N = 3 \left[e^{(\varepsilon_1 - \mu)/kT} + 1 \right]$, ε_1 和 ε_2 分别是能阱中第一个和第二个 Na 原子的能量 (两者差为 0.14eV). μ 为 Na 原子的化学势. “3” 表示在每个半单胞中有三个能阱 (简并度). 如果 $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + (\varepsilon_2 - \mu) \gg kT$, 此分布等同于费米-狄拉克分布. 计算发现 Na 原子首先占据有层错部分 [图 1(b)—1(c)], 然后到达无层错部分 [图 1(d)—1(e)]. 这就是为什么在图像中有层错的部分先亮, 且亮度不断增加, 然后才是没有层错的部分变亮.

为了研究覆盖度大于 0.08ML 时 Na 团簇的形成机制, 我们对 20 多种可能的团簇模型进行了研究. 计算表明, 图 3(c) 的结构是最稳定的团簇结构 ($E_b = 2.13\text{eV/atom}$). 在这种结构中, Si 增原子有明显的位移. 3 个中心 Si 增原子向内移动形成一种三聚物, 键长为 2.44\AA , 周围由 6 个 Na 原子围成一个三角形. 顶角的 Na 原子被推向外侧, 形成三重简并对称结构. 图 3(d) 和 3(e) 分别是模拟得到的占据态和空态的 STM 图像. 可以看到, 在中心的 Si 增原子附近有三个突出, 占据态图像的结构比较紧凑而空态则较为松散,

这些都与我们的实验结果很好地吻合.

随着 Na 原子覆盖度的增加, Na 原子的化学势相应增加, 更多的 Na 原子被迫进入同一个能阱. 在这种情况下, 系统通过形成 Na 团簇来降低能量 E_b , 由 2.12 上升到 2.13eV/atom . 团聚所得到的能量不大于 0.01eV/atom . 因此, Na 团簇结构将被后来沉积的 Na 原子破坏掉而变得无序, 即实验观察到的第三个阶段——Na 团簇的解体.

总之, 我们提出了室温下 Na 在 Si(111) (7×7) 表面吸附的新机制——从二维的原子气到自组装的纳米团簇阵列. 这个全新的图像解决了长期以来存在的一些矛盾性的结论, 比如功函数的变化与微结构的关系, 它对研究金属在周期性模板上的自组装机制过程也提供了非常有用的信息.

致谢 感谢齐云同学对本文的整理

参 考 文 献

- [1] Bromann K *et al.* Science, 1996, 274 : 956
- [2] Brune H *et al.* Nature, 1998, 394 : 451
- [3] Sun S *et al.* Science, 2000, 287 : 1989
- [4] Li J L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2002, 88 : 066101
- [5] Liebsch A. Phys. Rev. Lett., 1991, 67 : 2858
- [6] Johansson L, Reihl B. Phys. Rev. Lett., 1991, 67 : 2129
- [7] Fouquet P, Witte G. Phys. Rev. Lett., 1999, 83 : 360
- [8] Jeon D *et al.* Phys. Rev. Lett., 1992, 69 : 1419
- [9] Song F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2002, 88 : 167202
- [10] Magnusson K O, Reihl B. Phys. Rev. B, 1990, 41 : 12071
- [11] Weitering H H *et al.* Phys. Rev. B, 1993, 48 : 8119; Surf. Sci., 1994, 307 : 978
- [12] Brommer D D *et al.* Surf. Sci., 1994, 314 : 57
- [13] Hasegawa Y *et al.* J. Vac. Sci. Technol., 1990, A8 : 238
- [14] Hashizume T *et al.* J. Vac. Sci. Technol., 1991, B9 : 745
- [15] Eitle J *et al.* J. Vac. Sci. Technol., 1998, B16 : 2894
- [16] Paggel J J *et al.* Surf. Sci., 1998, 414 : 221
- [17] Sakurai T. Phys. Rev. B, 1975, 12 : 5349
- [18] Boland J J. Phys. Rev. Lett., 1990, 65 : 3325
- [19] Mcellistrem M *et al.* Science, 1998, 279 : 545
- [20] Sakurai T. J. Vac. Sci. Technol., 1990, A8 : 259
- [21] Pandey K C *et al.* Phys. Rev. Lett., 1975, 30 : 532
- [22] Cho K, Kaxiras E. Surf. Sci., 1998, 396 : L261
- [23] Sakurai T *et al.* Prog. Surf. Sci., 1990, 33 : 3
- [24] Nagao T *et al.* Surf. Sci., 1995, 329 : 269
- [25] Glander G S, Webb M B. Surf. Sci., 1989, 222 : 64
- [26] Ko Y J *et al.* Phys. Rev. B, 1995, 51 : 4329
- [27] Sato T *et al.* J. Vac. Sci. Technol., A 2000, 18 : 960
- [28] Uchida H *et al.* Phys. Rev. B 2002, 66 : 161316
- [29] Wu K H *et al.* In press
- [30] Kresse G, Furthmuller J. Comp. Mat. Sci., 1996, 6 : 15
- [31] Perdew J P. In: Electronic Structure of Solids '91. Ed. Ziesche P, Eschrig H Akademie Verlag, Berlin, 1991