

Si(111)-(7×7)衬底上 合成有序的 IV 族金属铅团簇阵列^{*}

李绍春 贾金锋 窦瑞芬 薛其坤[†]

(中国科学院物理研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100080)

张绳百

(美国再生能源国家实验室 戈尔登 科罗拉多州 80401 美国)

摘要 文章作者在 Si(111)-(7×7)衬底上合成出位于同一主族的 Pb 的全同纳米团簇有序阵列。有趣的是,当衬底温度相对于最佳的生长温度范围发生微小的偏离时,Pb 纳米团簇很容易转变为其他结构的团簇。结合实验结果和第一性原理总能量计算,文章作者揭示了几种 Pb 团簇的原子结构。这些结构都是以表面 Pb 和 Si 原子互换导致的混合模型为中心的衍生结构。Pb/Si(111)体系的这种边缘性质为研究表面幻数团簇的合成、分解等动力学过程提供了重要信息。

关键词 Si(111)-(7×7), Pb 纳米团簇,扫描隧道显微镜,第一性原理总能量计算

Fabrication of tetravalent Pb cluster arrays on Si(111)-(7×7) surfaces

LI Shao-Chun JIA Jin-Feng DOU Rui-Fen XUE Qi-Kun[†]

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

ZHANG Sheng Bai

(National Renewable Energy Laboratory Golden Colorado 80401, USA)

Abstract Well-ordered arrays of identical Pb clusters have been fabricated on a Si(111)-(7×7) substrate by the temperature-mediated surface clustering method. Interestingly, these clusters can easily transform into other forms when the growth temperature deviates slightly from the optimal values. In accord with experiments, first-principle total-energy calculations reveal several cluster structures centered on a mixed cluster model involving surface Pb and Si exchange. This borderline Pb/Si(111) system provides a unique controlled way to study surface magic cluster formation and breakup dynamics.

Key words Si(111)-(7×7), Pb nanocluster, STM, first principle total-energy calculations

利用半导体衬底 Si(111)-(7×7)的周期结构作为模板,通过幻数团簇的方法合成出来的 III 族金属有序纳米团簇阵列,实际上是一种新型的二维人造晶格结构^[1-8]。这种结构不仅可能在将来的纳米电子技术中具有应用价值,而且本身也蕴涵着丰富的物理现象。例如,最近发现的碱金属有序纳米团簇阵列中的气相-凝聚相相变就是一个典型的例子^[8]。然而到目前为止,对有序团簇阵列的研究都是局限于与衬底元素 Si 性质差异比较大的一些金属元素。与 Si 同族的 IV 族元素纳米团簇阵列至今

还没有被报道过。由于与 Si 有非常相似的电子组态和化学性质以及 Ge/Si 纳米体系的应用价值,研究 IV 族元素纳米团簇阵列更具有重要的意义。另外,对幻数团簇的形成和分解等动力学过程的深入理解将更有利于推动这种团簇结构在微电子器件、超高

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10274002,10174089,60325415,60128404)资助项目;国家重点基础研究发展计划项目(批准号:2001CB309503);中国科学院知识创新工程资助项目
2004-11-05 收到

[†] 通讯联系人。Email: qkxue@aphy.iphy.ac.cn

密度存储以及纳米催化等方面的应用。

在 IV 族元素中, Pb 最具有代表性: Pb 与 Si 具有相同的化合价, Pb 与 Si 的晶格失配达到 9%, Pb 与 Si 在体材料中近乎不互溶. 又由于 Pb 是金属元素, 适合于前面所述的纳米团簇阵列的制备方法. 同时, Pb/Si(111) 体系本身也是金属/半导体体系的研究热点, 现在已经发现了像 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 3×3 , $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$, 1×1 和“魔梯”(devils staircase) 相等多种表面结构^[9-18]. 对 Pb 吸附的初始阶段行为也进行了大量的研究^[19-23], 但还没有实现其团簇有序阵列.

最近, 我们首次在 Si(111)-(7×7) 衬底上成功制备出了 IV 族金属 Pb 的有序全同纳米团簇阵列^[24]. 我们发现, 制备全同的 Pb 纳米团簇阵列所需要的衬底温度 ($120 \pm 20^\circ\text{C}$) 和覆盖度都处在一个非常狭小的范围内. 这表明, 在采用 Si(111) 衬底模板和幻数团簇方法来制备全同纳米团簇阵列的金属元素中, Pb 处于边缘位置. 与其他金属元素不同的是, Pb 能够形成多种结构的纳米团簇. 这对理解金属/半导体相互作用来说也是非常重要的, 同时这也是 Pb 的边缘性质的体现.

通过第一性原理总能量计算, 我们发现, 一种 Pb₆ 团簇结构 (以下我们称之为 C₆) 最为稳定, 并且是构成稳定团簇阵列的基本单元. C₆ 团簇与以往报道的 In₆ 团簇在原子结构上非常相似^[1], 但是却表现出不同的扫描隧道显微镜 (STM) 像. 我们还确定了另外两种亚稳定的团簇结构——C₅ 和 C₇, 它们的模拟 STM 像也与实验结果一致. 这是我们首次通过释放或吸收一个 Pb 原子的方式来研究幻数团簇的稳定性. 例如, 把表面上孤立的 Pb 原子看作是原子库, 那么 C₆ 原子释放一个 Pb 原子需要 1.9 eV 的能量, 而吸收一个 Pb 原子则需要 0.9 eV 的能量.

实验是在 Omicron 超高真空变温扫描隧道显微镜 ($\sim 5 \times 10^{-11}$ Torr, 1 Torr = 1.33×10^2 Pa) 中进行的. 有关仪器部分的介绍和清洁 Si(111) 衬底的处理过程在以往的文献中都详细报道过^[1, 2]. 高纯度的 Pb (99.9999%) 从一个自制的钽船中通过直接电流加热蒸发出来, 蒸镀速率控制在大约 0.05 单层 (ML) / 分钟 ($1 \text{ ML} = 7.84 \times 10^{14}$ 原子 / cm^2). 衬底的温度控制在从室温到大约 200°C 之间. 扫描用的 W 针尖是用电化学腐蚀方法制备的, STM 像则是在室温下通过恒定电流模式获得的 (隧道电流为 20 pA).

众所周知, 原子在表面的扩散行为会严重影响着外延层的表面形貌: 过低的原子迁移会导致无定型的形貌; 过高的原子迁移则会抑制衬底的模板作

用而使 Pb 原子发生凝聚^[25]. 所以, 为了使 Pb 能够形成有序的纳米团簇阵列结构, 精确地控制衬底温度和沉积速率进而实现特定的动力学路径是至关重要的. 图 1 所示是在保持衬底 $\sim 120^\circ\text{C}$ 时蒸镀 0.1 单层的 Pb 得到的有序的纳米团簇阵列的 STM 像. 几乎所有的 C₆ 团簇都占据在 7×7 单胞的有层错的一半, 而另外没有层错的一半则空着. C₆ 团簇的占有态 STM 像表现为三角形, 中间的 3 个亮点较亮, 顶角处的亮点较暗 [见图 1(a)], 但是在空态像中, 只有中间的 3 个亮点可以被清楚地看到 [见图 1(b)]. 图 1(a) 中的中间 3 个亮点的水平间距为 $6.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 左右, 比理想情况下 7×7 单胞中的剩余原子间距 (7.7 \AA) 小大约 1.7 \AA . 也就是说, 这些亮点实际上并不是占据在剩余原子位置上的, 而是向中心方向发生了偏移. C₆ 团簇的 STM 像与 III 族金属或碱金属团簇完全不同^[1-4, 8], 例如, 空态的 In₆ 团簇表现为由 6 个亮点构成的倒三角形形状, 如图 1(b) 中的插图所示. 通过估算覆盖度确定每个 C₆ 团簇中包含 6 ± 1 个 Pb 原子. 至此, 虽然形貌上的差异很大, C₆ 团簇与 III 族金属团簇所包含的金属原子数目是大致相同的^[1-8].

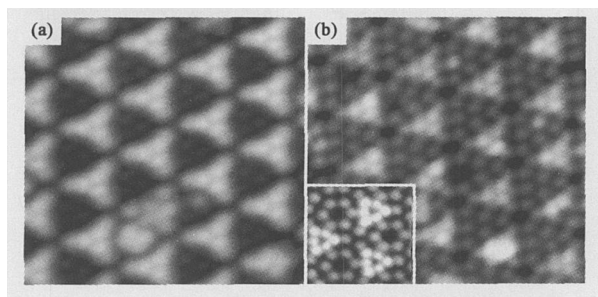


图 1 Si(111)-(7×7) 衬底上 Pb 纳米团簇阵列的 STM 像 (11 nm × 11 nm). (a) 和 (b) 的扫描偏压分别为 -1.0 V 和 +1.5 V. (b) 中的插图显示了 In₆ 纳米团簇的空态 STM 像

为了确定 C₆ 团簇的原子结构, 我们进行了扩展的第一性原理总能量计算. 计算方法在以往的报道中有过详细的介绍, 这里不再赘述^[1-4, 8]. Cho 和 Kaxiras 曾经提出在 Si(111)-(7×7) 单胞中存在“attraction basins”^[26]. 碱金属原子在其中可以自由的运动, 而 IV 族金属 Si 和 Ge 则更易于占据顶戴原子与剩余原子之间的桥位 B₂. 在 B₂ 与 B₂ 之间发生跃迁时, 通过 T₁ 位时需要 2 eV 的能量而通过 H₃ 位时则需要 1 eV 的能量. 我们通过计算发现, 在 7×7 单胞内, Pb 的吸附能量曲线与 Si 或 Ge 都非常相似, 也是最易于占据 B₂ 位. 首先考虑 3 个 Pb 原子吸附在不同 B₂ 处的 Pb₃ 团簇模型, 结果是过大的 Pb-Pb 原子间距造

成团簇的结合能非常小.我们还考虑了其他包含从 3 到 6 个 Pb 原子的一系列团簇模型,发现结合能都不够低,甚至高于 B_2 位的吸附能.这就使得我们重新考虑 III 族金属团簇的 C_6 结构模型.由于 Pb 与 Si 具有相同的价态,在形成团簇的过程中可以发生互换,所以形成的团簇可以具有与 III 族团簇不同的 STM 像^[1-4].图 2(a)中显示了最终优化的 Pb 的 C_6 团簇的原子结构模型.其结合能为 $-0.45\text{eV}/\text{Pb}$ 原子,远小于 Pb 在 B_2 位的吸附能.

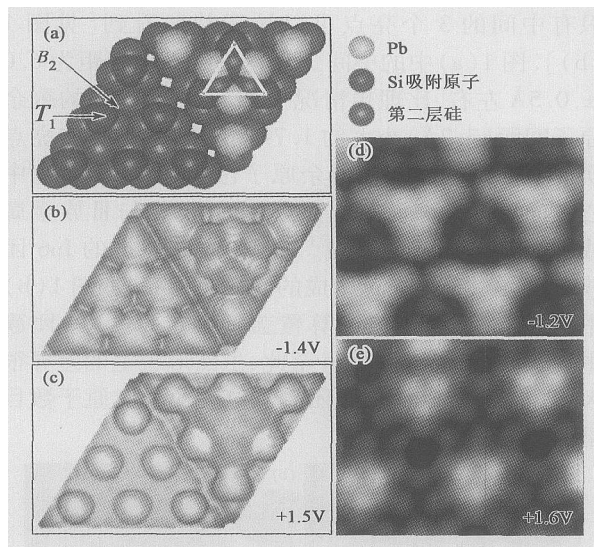


图 2 (a)计算得到的 C_6 团簇的原子结构模型,其中的三角形表示 In_6 模型团簇的位置;(b)和(c)分别显示了模拟的占有态和空态 STM 像,偏压分别为 -1.4V 和 $+1.5\text{V}$;(d)和(e)分别为实验上得到的原子分辨 STM 像,偏压分别为 -1.2V 和 $+1.6\text{V}$

从模拟的占有态 STM 像中[见图 2(b)]可以清楚地看到,有层错的半单胞中的 6 个 Pb 原子,并且是中间的 3 个明显亮于顶角的 3 个.而在另外无层错的半单胞中,由于顶戴 Si 原子被强烈压制,使得剩余 Si 原子也清晰可辨.从模拟的空态像中[见图 2(c)]则可以看到:(1)3 个中间的 Pb 原子仍然保持最亮;(2)层错部分的中间顶戴 Si 原子可见;(3)3 个顶角的 Pb 原子显得相对较暗.无层错的半单胞像与清洁 7×7 像没有明显的差别.图 2(d)和 2(e)分别显示了实验上得到的原子分辨的占有态和空态的 STM 像.理论计算与实验结果符合得非常好,进一步证明了 Pb 团簇的 C_6 结构模型.

从以往报道中可以看到,在没有 Pb/Si 团簇相形成的情况下,通常的 Pb/Si 原子替换只能发生在更高的温度.而以上的分析表明,团簇的形成实际上在更低的温度下热激发了顶角处的 Pb/Si 原子互

换.另外,Pb 原子的占据顶角位置的趋向可以通过退火实验得到证明:把小覆盖度 ($\sim 0.02\text{ML}$) 的 Pb 纳米团簇样品在 $\sim 200^\circ\text{C}$ 下退火处理 2min .我们发现,原来的 Pb 纳米团簇都分解成单个的 Pb 原子.通过统计分析得出,顶角处的 Pb 原子数目大约是边上 Pb 原子数目的 1.5 倍,而总的单原子数目大约是初始时团簇数目的 6 倍.

Pb 的完全有序的 C_6 纳米团簇阵列事实上只能在一个狭小的温度范围内得到,优化的生长温度区间是 $100-140^\circ\text{C}$.微小的温度偏移都会导致其他结构的 Pb 纳米团簇生成[见图 3(a)].例如降低衬底温度到 80°C 左右时,就会产生第二种结构的纳米团簇,如图 3(b)所示的 C_7 .除了中间的一个亮点变成了模糊的长条形状外, C_7 团簇在尺寸和形状上都与 C_6 团簇相似. C_6 团簇具有三重对称性,而 C_7 团簇具有镜像对称性,并且对称轴具有 3 个等价的不同取向.利用不同的针尖进行重复扫描,我们发现 C_7 团簇的不同取向以及中间的长条形状并不是由针尖的各向异性造成的,而是团簇的本征性质.从图 3(a)中可以看到第三种团簇结构就是由 C_6 团簇缺失一个中间 Pb 原子而得到的 C_5 团簇[见图 3(c)].

图 3(d)和 3(e)分别给出了 C_7 和 C_5 的原子结构模型.在 C_7 团簇中,一个额外的 Pb 原子占据在 C_6 团簇上方的桥位处.额外 Pb 原子的能量比在 B_2 处吸附要低 0.26eV ,但是比 C_6 团簇中的 Pb 原子高出 0.19eV .我们还计算了在镜像的桥位上同时再吸附一个 Pb 原子而得到的 C_8 团簇的能量[见图 3(d)]. C_8 团簇相对于 C_7 来说更加不稳定,但是仍然比 B_2 位吸附低 0.12eV 的能量.在 C_6 或 C_7 团簇中,从 B_2 位提取一个额外 Pb 原子来形成 C_7 或 C_8 团簇所需要的能量都是 0.9eV (见图 4).由 C_6 团簇释放一个中间 Pb 原子就可以形成 C_5 团簇,结合能是 $-0.16\text{eV}/\text{Pb}$ 原子.但是,从 C_6 转变到 C_5 所需要的能量是 1.9eV ,远大于形成 C_7 团簇所需的能量.总体看来, C_5 , C_7 和 C_8 团簇的能量都远低于单原子在 B_2 位的吸附.所以, C_6 团簇是比较稳定的结构,在缺失或增加一个 Pb 原子的情况下并不会分解.图 3(f)和 3(g)分别显示了 C_7 和 C_5 团簇的模拟 STM 像.在模拟 C_7 团簇的 STM 像时,我们假定额外的 Pb 原子可以在 STM 针尖扫描的诱导下前后跃迁[见图 3(d)中的圆圈位置],从而形成长条状形貌.计算的 C_8 团簇形貌与 C_7 团簇形貌基本相同.总之, C_5 , C_7 和 C_8 团簇的模拟 STM 像与实验结果保持一致.从上述分析还可以得出 C_6 型幻数团

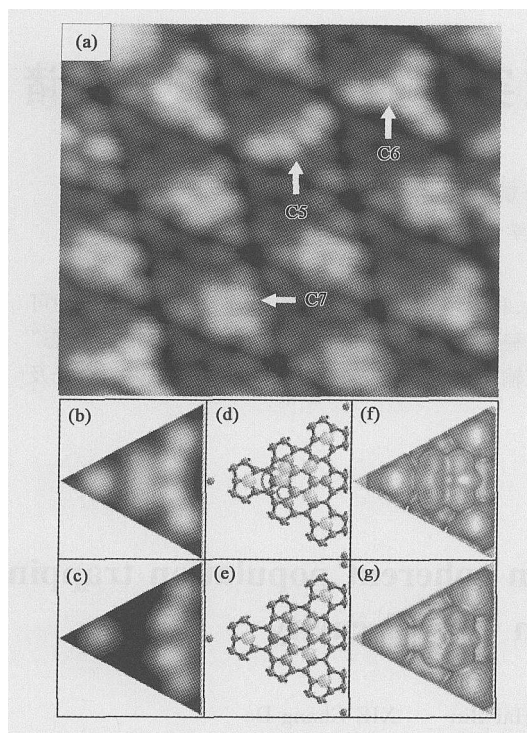


图 3 (a)多种团簇的占有态 STM 像 ($9\text{ nm} \times 9\text{ nm}$); (b)和 (c)分别为 C7 和 C5 团簇的高分辨 STM 像; (d)和 (e)分别表示 C7 和 C5 的原子结构模型; (f)和 (g)分别为 C7 和 C5 的模拟 STM 像

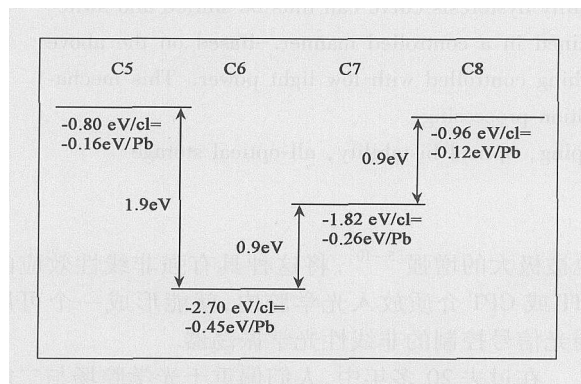


图 4 团簇 (c) 的能量与尺寸的关系图 (单个原子在 B_2 位的吸附能定义为零点, 每个原子的能量定义为团簇的能量除以原子数目)

簇的破缺是在边上位置开始。

我们的计算结果还表明, C_6 团簇的形成并不完全是表面的热力学过程. 因为热力学过程会导致 C_5 和 C_7 团簇的比例随着温度的升高而逐渐增加, 这是与实验结果不相符的. 从 C_6 转变为 C_5 团簇所需要的 1.9 eV 能量势垒, 也是很难在此生长温度 ($\sim 120^\circ\text{C}$) 下克服的. 所以, Pb 纳米团簇的统计分布主要取决于生长动力学, 这一点是与 III 族金属团簇的

情况不同的. 小的动力学势垒是导致 III 族金属有序团簇阵列的形成温度窗口较大的一个主要原因: III 族金属跃迁出 “attraction basins” 的势垒只有 0.5 eV , 而 IV 族金属是 1.0 eV . 团簇的电子态也是另外一个重要因素. III 族金属团簇中的 6 个金属悬挂键都处于空态饱和, 所以团簇相对比较稳定. 但是, 对于 IV 族元素来说, 悬挂键必须处于半满状态来容纳多余的 6 个电子. 这就使得团簇更容易吸收额外的 Pb 原子来形成 C_7 或 C_8 团簇.

在此工作中, 我们首次证明 IV 族元素可以在 Si (111)-(7×7) 衬底上形成纳米团簇, 并且可以形成有序的全同纳米团簇 (C_6) 阵列. 在生长温度窗口 ($\pm 20^\circ\text{C}$) 之外, 团簇的全同性将被破坏, 其他结构的纳米团簇开始形成. 第一性原理总能量计算揭示了团簇的原子结构, 模拟的 STM 像与实验结果完全一致. 通过研究 Pb 纳米团簇的形成和破缺等动力学过程, 我们得出结论: 合成有序的全同 Pb 纳米团簇阵列必须同时克服低的表面扩散和高的化学反应活性.

参 考 文 献

- [1] Li J L et al Phys Rev Lett, 2002, 88: 066101
- [2] Jia J F et al Phys Rev B, 2002, 66: 165412
- [3] Jia J F et al Appl Phys Lett, 2002, 80: 3186
- [4] Jia J F et al Mod Phys Lett B, 2002, 16: 889
- [5] Lai M Y, Wang Y L Phys Rev B, 2001, 64: 241404
- [6] Kotlyar V G et al Phys Rev B, 2002, 66: 165401
- [7] Chang H H et al Phys Rev Lett, 2003, 92: 066103
- [8] Wu K et al Phys Rev Lett, 2003, 91: 126101
- [9] Hupalo M, Schmalian J, Tringides M C Phys Rev Lett, 2003, 90: 216106
- [10] Brochard B et al Phys Rev B, 2002, 66: 205403
- [11] Custance O et al Surf Sci, 2001, 482-485: 1399
- [12] Slezak J, Mutombo P, Chab V Phys Rev B, 1999, 60: 13328
- [13] Seehofer L et al Phys Rev B, 1995, 51: 13503
- [14] Hwang I S et al Surf Sci, 1995, 323: 241
- [15] Tong X, Horikoshi K, Hasegawa S Phys Rev B, 1999, 60: 5653
- [16] Ressel B et al Phys Rev B, 2002, 66: 035325
- [17] Tang D et al Phys Rev B, 1995, 52: 1481
- [18] Ganz E et al Phys Rev B, 1991, 43: 7316
- [19] Gómez-Rodríguez J M et al Phys Rev Lett, 1996, 76: 799
- [20] Slezak J et al J Vac Sci Technol B, 2000, 18: 1151
- [21] Gómez-Rodríguez J M, Veuillen J Y, Cinti R C J Vac Sci Technol B, 1996, 14: 1005
- [22] Sonnet P, Stauffer L, Minot C Surf Sci, 1998, 407: 121
- [23] Custance O et al Phys Rev B, 2003, 67: 235410
- [24] Li S C et al Phys Rev Lett, 2004, 93: 116103
- [25] Zhang Z Y, Lagally M G Science 1997, 276: 377
- [26] Cho K, Kaxiras E Europhys Lett, 1997, 39: 287