

# 液相基底表面金属原子团簇的微观结构及其演化

张初航 张晓飞 吕能 叶高翔<sup>†</sup>

(浙江大学物理系 杭州 310027)

**摘要** 由于与单颗原子、分子以及高分子在结构上的显著差异,原子团簇具有独特的物理和化学性质,该领域的研究在理论和应用方面均具有重要意义.最近几年来,人们对原子团簇微观结构及其稳定性的研究取得了较大进展,特别在原子团簇的幻数结构、结合能及稳定性等方面的研究成果引起了人们高度关注.文章简要介绍了该领域的主要进展,并对生长在液相基底表面的金属原子团簇的微观结构及其演化规律进行了介绍.

**关键词** 原子团簇,微结构演化,幻数,结合能

原子团簇是由几颗乃至上千颗原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体,其几何尺寸从几纳米到几百纳米不等,具有与单颗原子和一般高分子完全不同的诸多特性.另一方面,由于原子团簇的尺寸介于宏观和微观之间,使团簇物理学的研究与量子力学、表面科学、原子和分子物理、材料科学等相互渗透,逐渐发展成为一门领域广阔的新兴交叉学科,得到了快速的发展.相关的研究成果已在微电子学、介观纳米元器件、自旋电子学等高新技术领域得到了越来越多的应用.

迄今为止,团簇物理学有如下几个主要研究方向:(1)研究团簇的组成及电子构型规律、原子幻数、几何结构及稳定性;(2)研究团簇的成核、生长过程及机制,研究团簇的制备方法,尤其是获取尺寸均一且可控的团簇束流;(3)研究金属、半导体及非金属和各种化合物团簇的光、电、磁、力学、化学等性质,它们与结构和尺寸的关联以及向宏观块体材料转变的关节点;(4)研究团簇材料的合成及特性;(5)探索新的理论,不仅能解释现有团簇的效应和现象,而且能解释和预言团簇的微观结构,模拟团簇动力学性质,从而指导实验研究;(6)寻找新的实验方法,对团簇表面进行修饰和控制,其中对团簇的形成、几何结构以及团簇中原子数目的幻数结构研究尤为重要.

金属原子团簇的形貌强烈依赖于基底温度、晶体基底表面的对称性等.例如 T. Michely 等人对 Pt/Pt(111) 同质生长过程的扫描隧穿显微镜 (STM) 研究中发现,当基底温度  $T < 200\text{K}$  时,金属原子团簇呈现分枝状结构;若将温度提高至  $T = 400\text{K}$ ,团簇转化为规则的三角形结构;若进一步提高温度至  $T = 455\text{K}$ ,则出现六角形结构的原子团

簇等等.一般认为,此类现象是由团簇边缘的吸附原子以不同形式沿边缘扩散而引起的<sup>[1]</sup>. Röder 等人发现,由于沉积原子在不同晶面上的扩散势垒不同,原子团簇的分形生长一般仅限于面心立方金属的 (111) 面和密排六角金属的 (0001) 面<sup>[2]</sup>.

$C_{60}$  及其家族是典型的具有幻数结构的原子团簇系列. $C_{60}$  是由 12 个五边形和 20 个六边形组成的足球状多面体,60 颗碳原子位于多面体的顶点.从结构分析可知,导致幻数为 60 的原因是  $C_{60}$  具有 20 面体 (Ih) 的几何结构对称性<sup>[3]</sup>.最近的实验显示,生长在量子岛 (quantum island) 表面的二维原子团簇也有明显的幻数存在,其结构与量子岛的对称性密切相关<sup>[4]</sup>.

1996 年,人们采用液相基底制备金属薄膜获得成功<sup>[5]</sup>.此后,在液相基底表面生长原子团簇的研究受到了人们的关注.从原子尺寸分辨率看,液相基底表面是一个不稳定的动态表面,其中的所有分子均可随机地进行表面扩散和纵向迁移.因此,与固相基底的情况不同,生长在液相基底表面的原子团簇拥有独特的准自由支撑边界条件,液相基底与原子团簇之间的切向相互作用力十分微弱,在一般情况下可以被忽略,从而导致了此类原子团簇具有独特的形貌和微观结构.

我们采用热蒸发方法真空沉积制备样品:把均匀涂抹于毛玻璃表面的扩散泵硅油 (Dow Corning 705 Diffusion Pump Fluid) 作为液相基底;沉积前,真空室内气压为  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ;沉积时,可从石英晶振测厚仪中直接读出沉积速率  $f$  和沉积名义厚度  $h$ ;沉积结束后,样品在真空室中滞留时间  $\Delta t$ ,然后取

2010-05-24 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: gxye@mail.hz.zj.cn

出样品,并令此时  $t = 0$ . 采用光学显微镜(型号为 Leica DMLM)在时刻  $t$  对样品进行无接触拍摄,可获得原子团簇的形貌照片;通过对照片的测量和计算,可得到原子团簇在液体表面的覆盖率  $\rho$ .

根据二阶段生长模型<sup>[5]</sup>,生长在液相基底表面的分枝状金属原子团簇是由大小为  $10^2 - 10^3$  nm 量级(介观尺度)的准圆形颗粒凝聚而成的. 我们采用原子力显微镜(AFM,型号为 Veeco DI3000)对脱膜后的原子团簇的测量证明了这一结论,如图 1(a)所示. 与固体基底的情况相比,此类金属原子团簇具有团簇几何尺寸大,表面不规则,所包含的原子数目多等特点,是一种由准圆形原子颗粒凝聚而成的新型分维结构. 影响颗粒凝聚过程的主要原因有布朗运动、液相基底表面的形变张力、原子之间以及原子团簇之间的相互作用力等. 由 AFM 测量还可得到原子团簇的平均厚度,然后根据沉积名义厚度  $h$  和团簇覆盖率  $\rho$ ,可以得到原子团簇内部的物质密度. 结果表明,液相基底表面的原子团簇的物质密度较小,大约是相应块体材料密度的 50%—70%! 显然,此类原子团簇疏松结构的形成与液相基底的作用密切相关.

我们的进一步实验显示,当  $h < h_c \approx 0.8$  nm 时,  $\rho$  与  $h$  为线性关系;当  $h > h_c$  时,  $\rho$  与  $h$  明显偏离线性关系而呈现振荡现象,如图 1(b)所示.

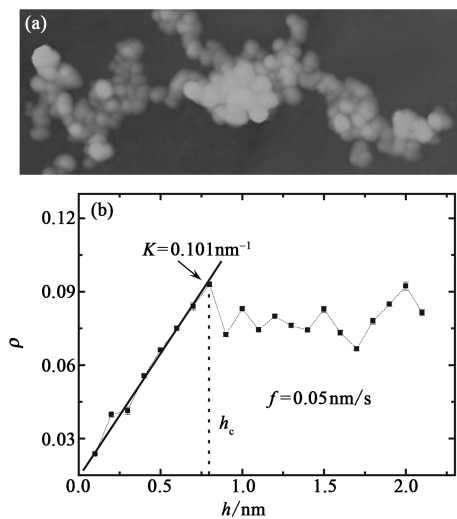


图 1 (a)生长在液相基底表面的 Ag 原子团簇的 AFM 形貌照片,沉积名义厚度  $h = 2.0$  nm; (b)原子团簇覆盖率  $\rho$  与名义厚度  $h$  的关系.  $\Delta t = 120$  min, 照片尺寸为  $1.73 \times 0.65 \mu\text{m}^2$

在沉积初期,团簇的覆盖率很小,团簇中的物质密度基本上维持恒定. 团簇覆盖率的增量可近似表示为  $d\rho = K(1-\rho) f dt$ . 当  $\rho$  很小时,此方程的解为  $\rho \approx Kh$ , 其中斜率  $K$  近似为常数. 此结果与图 1(b)中  $h < h_c$  的情况相一致. 随着沉积名义厚度  $h$  的增加,原子团簇中

的物质密度不断演化. 当  $h$  达到某临界值  $h_c$  时,即原子团簇尺寸达到一定大小后,团簇中的平均密度突然增加,导致覆盖率  $\rho$  突然下降;然后随着  $h$  继续增加,  $\rho$  呈现振荡行为. 图 1(b)中所描述的现象说明,对于某些特定的沉积厚度,团簇中的原子数目达到“幻数值”,使其团簇更加致密,结构更加稳定.

1959 年, Fujiki 等详细研究了沉积在玻璃表面的 Cu 薄膜,发现其厚度和电阻均随着放置时间的增加而减少,在 250 小时内,薄膜的密度增加 5%<sup>[6]</sup>. 他们认为这是由于薄膜内部空穴移动以及空穴与原子复合等因素引起的. 在我们的实验中,通过对团簇覆盖度的研究,也发现了类似的现象:对于  $h = 0.5$  nm 的样品,在将其从真空腔中取出的 2 分钟内,硅油表面的银原子团簇覆盖率随时间下降了近 20%.

上述实验结果表明:(1)与块体材料相比,生长在液相基底表面的银原子团簇拥有比较疏松的颗粒结构;(2)当团簇中原子数达到某些“幻数”时,外界稍有扰动,其密度便发生突变而趋于致密,最终趋于固相基底表面的情况.

实验结果还表明,对于固定的名义厚度  $h$ ,随着沉积速率  $f$  的增加,沉积在液相基底表面银原子团簇的平均尺寸与覆盖度均明显下降. 此现象说明,当速率增加的时候,团簇的生长可偏离一般的二维生长模式,沉积原子更多地向三维方向上堆积,使得在团簇的生长过程中,受液相基底影响的效果趋于减弱,从而导致原子团簇的结构趋向于相应的块体材料. 我们的实验证明:随着沉积速率的不断增加,原子团簇覆盖率随时间下降,图 1(b)中所示的振荡现象均变得越来越不明显,说明了沉积速率对此类原子团簇结构的影响程度.

与固相基底的情况相比,液相基底与生长其上的金属原子团簇之间的切向相互作用力十分微弱,因此它们可比较自由地在液体表面无规扩散和转动<sup>[5]</sup>. 进一步观察发现,原子团簇的拓扑结构也随时间不断演化. 图 2 给出了一折线形 Ag 原子团簇逐渐演变为闭合圆圈的系列照片,从中还可以看出,此过程同时伴随着原子团簇的无规旋转现象.

B · Müller 等人对沉积在 Ni(100) 面上的 Cu 原子团簇进行研究时,发现了类似的团簇形变现象:随着沉积厚度的增加,团簇的形貌由规则形状转为分形结构<sup>[7]</sup>. 他们认为,异质外延生长中团簇与基底晶格失配引起内应力,而这样的形态转变正是团簇释放内应力的一种形式. 虽然液相基底表面不存在

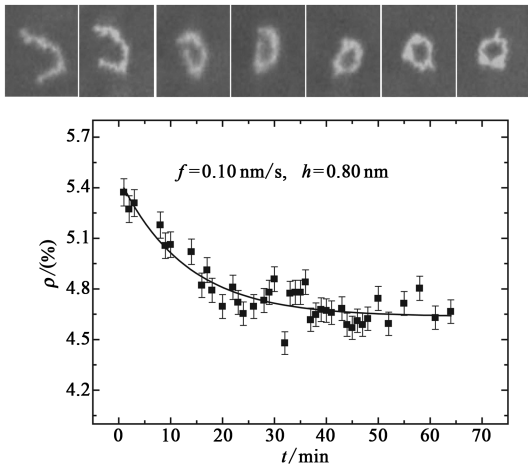


图2 折线形 Ag 原子团簇演变为闭合圆圈过程中覆盖率随时间的变化规律. 系列照片所对应的测量时间  $t=1, 8, 20, 22, 28, 34, 57$  min.  $\Delta t=30$  min, 照片尺寸均为  $8.8 \times 13.5 \mu\text{m}^2$

晶格失配的问题,但是由于与液相基底分子的微弱相互作用以及疏松的微观结构,原子团簇内部仍存在一定的内应力,其能量释放或内应力释放过程便通过团簇形貌以及微观结构的演化反映出来.

实验观察发现:在团簇形貌的演化过程中,团簇的平面面积也随时间明显减小,如图2所示,当团簇形貌演化成闭合圈后,团簇的平面面积达到一个稳定值.分析认为,团簇形貌的演化与其内部原子的不断迁移是相互联系的,原子和原子颗粒之间的不断重构导致原子团簇微观结构趋于不断致密.换言之,团簇的形变过程其实也反映了团簇内部微观结构的演化过程.图2显示此类演化过程的弛豫时间为1个小时左右.

已有的实验结果表明,生长在液相基底表面的金属原子团簇具有独特的形成机理、微观结构及稳定性特征,因而可以期待它们具有独特的物理特性.由于液相基底的流动特性,采用常规的探测方法(如透射电子显微镜、扫描电子显微镜、X射线衍射等)实时测量金属原子团簇的微观结构及演化规律显然是十分困难的.另一方面,图1和图2所给出的每颗原子团簇所包含的原子数目大约在  $10^{10}$  数量级或更多,因此采用一般的计算机模拟方法研究此类具有介观尺度的原子团簇生长过程中的普遍规律(如微观结构及其演化、幻数结构等)也是不可取的.本文中所述的实验方法和结果说明,采用光学显微镜对液相基底表面的原子团簇进行无接触拍摄,计算照片中原子团簇的覆盖率,然后对脱膜后的原子团簇进行 AFM 测量,从而获得此类原子团簇的内部微观结构及演化规律,这是一种行之有效的方法.当然此方法目前的研究精确度仍有一定的局限性.例如,本文中对具有介观尺度的原子团簇幻数结构的研究结果并不能令人十分满意,进一步工作仍在进行之中.

### 参考文献

- [1] Michely T *et al.* Phys. Rev. Lett., 1993, 70: 3943
- [2] Röder H *et al.* Nature, 1993, 366: 141
- [3] Kroto H W *et al.* Nature, 1985, 318: 162
- [4] Chiu Y P *et al.* Phys. Rev. Lett., 2006, 97: 165504
- [5] Ye G X *et al.* Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 622
- [6] Fujiki Y *et al.* J. Phys. Soc. Japan, 1959, 14: 1308
- [7] Müller B *et al.* Phys. Rev. Lett., 1997, 80: 2642