

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 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

2 美国再生能源国家实验室)

摘要 利用“幻数稳定团簇+模板”方法在半导体 Si(111)衬底上第一次成功地外延生长出了尺寸相同、空间分布均匀的金属纳米团簇阵列。这种方法适用于不同的金属,制备出的纳米团簇阵列热稳定性非常高。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纳米团簇的原子结构以及阵列的形成机理。

关键词 纳米团簇, 硅, 扫描隧道显微镜, 第一性原理计算

金属纳米团簇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中的自组织^[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 1—2nm 尺寸范围内制备高度有序、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,这种超小团簇阵列的尺寸和大多数金属的费米波长 (约 1nm)相比拟。在此尺度上,我们可以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。

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。

^{*} 参加本课题的还有:厉建龙,梁学锦,刘熙,王俊忠,刘洪,李绍春,窦瑞芬,徐茂杰,潘明虎,李志强,张振宇

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。

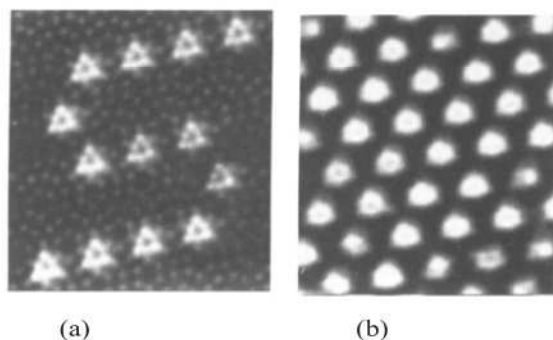


图 1

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^[4,15]有层错的半个单胞。纳米团簇惊人的相似: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)-7×7的单胞尺寸(见图1(B))。

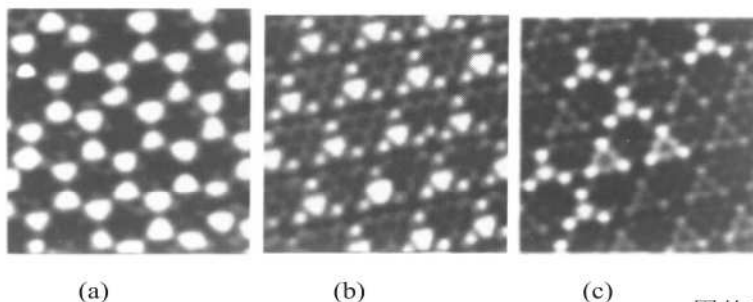


图 2

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图像特征所反应的化学成分可通过跟踪生长过程而进行分析。图2(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(2.7nm×2.7nm)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有潜在的优势。我们发现:(i)团簇阵列被加热到200℃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Pt(111)上生长Ag团簇,稳定温度为150K^[7]。(ii)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。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。比如将Si(111)氮化而得到的Si₃N₄(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In₆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

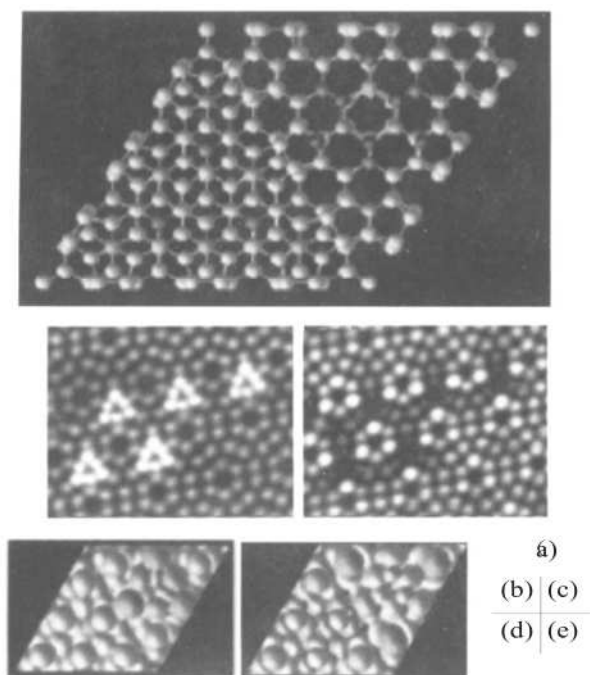


图 3

个价电子都成键,而且还除去了 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 6 个原子的团簇是稳定的(具有幻数尺寸)结构,增加或减少 1 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,必须限制尺寸相异的团簇的形成等不利因素。实验发现在沉积过程中如果衬底温度太低(室温或更低)或沉积速流太高,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。

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 表面上生长结构

稳定(温度高达 500°C)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。

本工作先后发表在 *Phys. Rev. Lett.* 88, 066101 (2002)、*Appl. Phys. Lett.* 80, 3186 (2002) 和 *Phys. Rev. B* 66, 165412 (2002) 等国际著名杂志上,并引起广泛反响,被科学界几乎所有最好的媒体/杂志进行了转载和介绍。*Phys. Rev. Focus* 在 2002 年 1 月 31 日以“The Magic of Nanoclusters”为题介绍了该工作,两次被英国 *Nature* (物理和材料的 Research Highlights- 从 *Nature*、*Science*、*Phys. Rev. Lett.* 等选载每周最有影响的物理学和材料学论文)、一次被美国的 *Science News*、一次被美国的 *MRS Bulletin* (材料学界最有影响的杂志)以及美国的 *Information Satellite*、*Technology Research News*, 英国 *Electronics Technology Times*, 甚至克罗地亚等国杂志和媒体也进行了报道和介绍。

致谢 该项目得到中国科学院“知识创新工程”和“百人计划”的资助及国家杰出青年基金(69625608)、国家自然科学基金委员会“优秀研究群体”(60021403)、重点基金(40134030)以及面上基金(60076009)的资助。

主要参考文献

- 1 Orlov A O et al. *Science*, 1997, 277: 928-931.
- 2 Andres R P. et al. *Science*, 1996, 272: 1323-1326.
- 3 Sun S. et al. *Science*, 2000, 287: 1989-1992.
- 4 Valden M, Lai X, Goodman D W. *Science*, 1998, 281: 1647-1649.
- 5 Haruta M., *Catal. Today*, 1997, 36: 153-156.
- 6 Bromann K et al., *Science*, 1996, 274: 956-959.
- 7 Brune H, Giovannini M, Bromann K et al. *Nature*, 1998, 394: 451-454.
- 8 Li J L, Jia J F, Liang X J et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: 066101-066104.
- 9 Yoon M, Lin X F, Chizhov I et al. *Phys. Rev. B*, 2001, 64: 085321-085325.
- 10 Knight W D et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 52: 141-144.
- 11 Chen D M, Golovchenco J A, Bedrossian P et al. *Phys. Rev.*

- Lett. 1988, 61:2 867-2 870 .
- 12 Lai M Y, Wang Y L. Phys. Rev. Lett., 1998, 81:164-167.
- 13 Liu F et al. Chem. Phys. Lett., 1996, 248: 213-217.
- 14 Takayanagi K, Tanishiro Y, Takahashi M et al. J.Vac. Sci. Technol. A, 1985, 3:1 502-1 506.
- 15 Qian G X, Chadi D J. Phys. Rev. B, 1987, 35:1 288-1 293.
- 16 Wang X S, Zhai G, Yang J et al. Phys. Rev. B, 1999, 60: R2 146-2 149.
- 17 Zhang S B, Zunger A. Phys. Rev. Lett., 1996, 77:119-122.
- 18 Hitotsugi T et al. Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 4 034-4 037.

Spontaneous Fabrication of Periodic Arrays of Identical Metal Nano-clusters

Jia Jinfeng¹, Xue Qikun¹, Zhang Shengbai²

(¹ State Key Laboratory for Surface Physics and International Center for Quantum Structures,
Institute of Physics, CAS, 100080, Beijing

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

Periodic two-dimensional arrays of identical metal clusters of nanometer size and spacing were successfully fabricated on Si(111) substrate by molecule beam epitaxy. The method we propose is based on surface mediated clustering on a periodic 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 vital steps that lead to the success of this method.

贾金锋 男,物理研究所表面物理国家重点实验室研究员,博士生导师。1966 年出生。1987 年毕业于北京大学物理系,1992 年获北京大学理学博士学位。1992—1995 年在中国科学院高能物理研究所同步辐射室做博士后;1995—1996 年日本东北大学金属材料研究所 JSPS 博士后;1996—1998 年北京大学物理系副教授;1998—2001 年先后在美国佛罗里达大学、北卡罗莱纳大学、印地安纳大学做研究工作。2001 年入选“百人计划”。研究工作主要涉及利用扫描隧道显微镜、低能电子衍射、光电子能谱及各种表面分析手段研究各种金属、半导体表面/界面的原子结构/电子结构/化学性质及有机生物分子在表面的吸附等;利用 MBE 生长低维纳米结构、研究生长动力学以及量子效应对低维纳米结构电子性质的影响等。在 *SCI* 收录的杂志上发表论文 40 多篇,其中 *Phys. Rev. Lett.*, *Phys. Rev. B* 和 *Appl. Phys. Lett.* 10 多篇,综述论文 1 篇,被引用 100 多次。在国际会议上做过 3 个邀请报告,在国内学术会议做过 10 多个邀请报告。研究工作曾获得国家教育委员会科技进步奖一等奖。