

高定向石墨表面金纳米粒子和金纳米线的研究*

侯士敏 陶成钢 刘虹雯 赵兴钰 刘惟敏 薛增泉

(北京大学电子学系, 北京 100871)

(2000 年 5 月 18 日收到, 2000 年 8 月 11 日收到修改稿)

利用真空沉积方法在高定向石墨(HOPG)基底上直接制备了粒径分布较小的金纳米粒子. 超高真空扫描隧道显微镜(STM)研究发现, 在 74°C 退火后, 表观直径为 2.5 nm 的金纳米粒子在 HOPG 基底上形成了排列均匀的准一维纳米粒子链, 并且此金纳米粒子链结构稳定. 在 122°C 退火后, 不同粒径的金纳米粒子在 HOPG 基底表面上聚合长大形成了准一维金纳米线. 这一发现为制备由金粒子组成的有序纳米结构开辟了探索途径.

关键词: 金纳米粒子, 金纳米粒子链, 金纳米线

PACC: 6116, 7340

1 引 言

沿一个或多个方向降低材料的空间维数, 材料的电子结构会发生巨大变化. 量子尺寸效应导致低维体系出现无体材料相对应的新的电子特性^[1]. 准二维磁性超薄膜和超晶格结构具有巨磁阻特性. 由于准一维金属纳米线具有大的长宽比, 二维量子限域效应改变了纳米线的电子态密度从而使纳米线表现出新的电子输运性质, 如电导量子化等. 金属纳米粒子则表现出单电子现象. 单电子现象是指由金属纳米粒子构成的纳米电子器件的电流-电压($I-V$)曲线表现出库仑阻塞(Coulomb blockade)和库仑台阶(Coulomb staircase)现象^[2]. 金属纳米粒子和金属纳米线所具有的独特性质使其成为纳米功能材料和纳米电子器件的基本组成单元. 纳米电子器件的最主要特征是单电子现象和超高密度集成特性. 扫描隧道显微镜(STM)被广泛应用于单电子现象的研究, 这时 STM 针尖-金属纳米粒子-基底构成一纵向双隧道结系统. 理论计算和纵向单电子实验结果表明, 只有当金属纳米粒子直径小于 10 nm 时才可能观察到室温单电子现象^[3-5]. 但目前横向单电子三极管及其逻辑器件多工作在低温条件下^[6-9]. 尽管横向单电子器件的金属纳米点可以小至几纳米, 但由于微加工技术(电子束曝光和反应离子束曝光)的限制, 其微电极的最小尺寸仍大于 30 nm. 为了提高单电

子器件的工作温度和信噪比, 一方面要研究多结单电子器件, 其核心问题是制备粒径单一、间距均匀的准一维金属纳米粒子链, 进而制备出金属纳米粒子有序阵列. 这也是制造超高密度集成单电子器件的前提. 另一方面要制备出与金属纳米点尺寸相匹配的金属纳米线作为电子器件的连线. Francis 等人在高定向石墨(HOPG)基底上利用表面原子台阶成功地制备了银纳米粒子链, 但银粒子直径分布较宽(1—10 nm)且间距也不均匀^[10], 难以满足纳米电子器件的需要. 目前金纳米粒子的制备广泛采用化学合成方法^[11, 12], 但正如美国惠普公司技术专家 Birnbaum 和 Williams 所指出的, 这样制备的金纳米粒子很难排成有序阵列^[13]. 本文报道了金纳米粒子的真空沉积制备方法和在不同温度退火后金粒子形成的准一维金纳米粒子链和金纳米线等有序结构.

2 实 验

在大气中新解理的 HOPG 基底立即装入超高真空系统的制备室中, 系统的本底真空度为 1.5×10^{-8} Pa. 利用德国 Omicron 公司 EFM3 型超高真空电子束轰击加热蒸发枪在 HOPG 基底上沉积金纳米粒子, EFM3 型蒸发枪通过集成流量控制器精确控制样品的蒸发速率, 从而能达到亚原子层沉积^[14]. 金丝在蒸发前经过多次反复去气, 蒸发时系统真空度为 1×10^{-7} Pa, HOPG 基底保持在室温. 金

* 国家自然科学基金(批准号 69890221, 69902002, 69701001)资助的课题.

的蒸发速率小于 $10^{13} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, 采用这样低的蒸发速率以保证只在基底的部分区域上形成金纳米粒子。制备的样品可在制备室中退火, 温度用热偶计来监控。所得样品在真空中直接传入分析室, 用 Omicron 公司的超高真空 STM 研究在 HOPG 基底上的金纳米粒子的形貌及退火对金纳米粒子的影响^[15]。

3 结果与讨论

图 1 是 HOPG 基底上沉积的金纳米粒子的 STM 形貌像, 扫描范围为 $200 \text{nm} \times 200 \text{nm}$ 。STM 的工作条件为偏压 $V_b = 0.6 \text{V}$ 和隧道电流 $I_{\text{setpoint}} = 0.21 \text{nA}$ 。为了能同时显示出不同高度平台上的金纳米粒子, 图像沿 x 方向作了微分处理。由于相对低的基底温度, 金粒子在平台上和台阶附近都能成核生长, 金粒子的尺寸分布为 $1.8 \text{nm} - 2.8 \text{nm}$ 。由于 STM 针尖不是理想的点源具有一定的放大作用, 因此金粒子的实际直径更小。在整个扫描范围内共有约 170 个金纳米粒子, 相当于金粒子的密度为 $4 \times 10^{11} \text{个}/\text{cm}^2$ 。图 1 中存在两个台阶, 由截面分析可知左上方的台阶高度为 0.34nm 是石墨表面的单原子台阶, 下方台阶的高度为 1.35nm 是石墨表面的四原子台阶, 这也可以从此台阶右上方的图像中看出它分成了 4 个单原子台阶。与 Francis 等人在 HOPG 基底上沉积银粒子的结果不同^[9], 金粒子在 HOPG 基底的台阶处并未聚集, 而是零散分布在平台上。即基底台阶对金粒子临界核的形成影响不大, 图 1 中

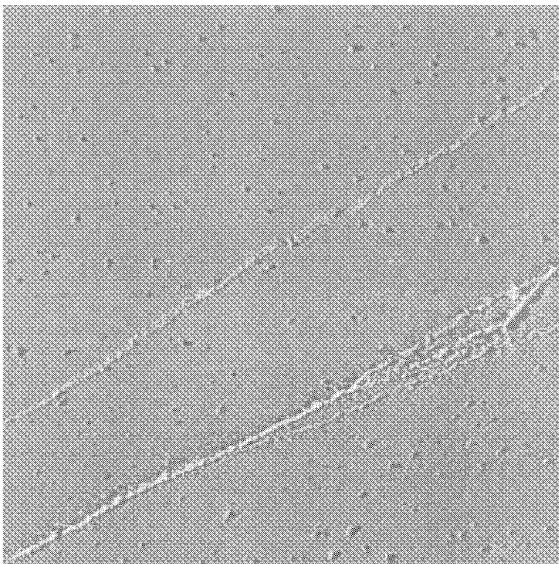


图 1 HOPG 基底上沉积的金纳米粒子的 STM 像(扫描范围为 $200 \text{nm} \times 200 \text{nm}$)

两个不同高度的原子台阶附近几个纳米范围内都存在纳米金粒子。这表明在室温条件下金纳米临界核的位置是随机分布的, 金粒子也不能在石墨平台上扩散运动。

在 74°C 给样品退火, 金粒子在 HOPG 基底平台上排列成链, 如图 2 所示。STM 的成像条件为偏压 $V_b = 1.5 \text{V}$ 和隧道电流 $I_{\text{setpoint}} = 0.15 \text{nA}$ 。由沿金纳米粒子链方向的截面分析可知, 在整条链子金粒子大小一致、间距均匀, 金粒子的表观直径为 2.52nm 。在扫描范围内的整个平台上, 绝大部分金粒子都整齐排列在链内, 这表明表观直径为 2.52nm 的金粒子在 74°C 可以在 HOPG 基底平台上扩散运动。扩大 STM 的扫描范围发现, 此有序金粒子链的长度可达 $2 \mu\text{m}$ 。

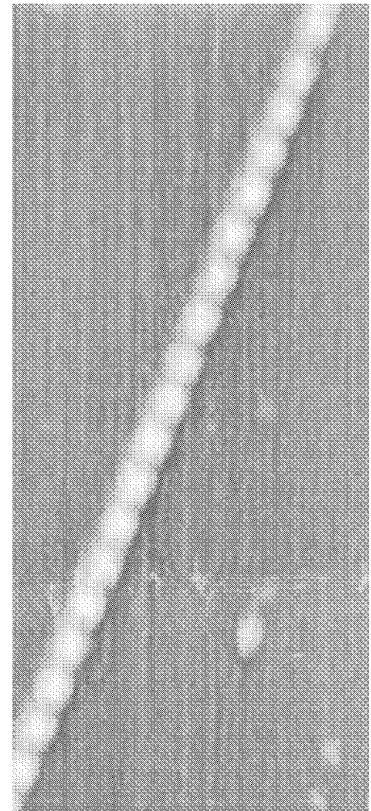


图 2 HOPG 基底上金纳米粒子链的 STM 形貌像(扫描范围为 $22.5 \text{nm} \times 50 \text{nm}$)

表观直径为 2.52nm 的金纳米粒子形成的金粒子链在 HOPG 基底上较为稳定, 样品在 122°C 退火后依然能够观察到有序金粒子链。但不同粒径的金纳米粒子中有的粒子结构不稳定, 在样品退火过程中金粒子聚合长大形成了准一维金纳米线, 如图 3 所示。STM 工作在偏压 $V_b = 0.8 \text{V}$ 和隧道电流

$I_{\text{setpoint}} = 0.2 \text{ nA}$, 扫描范围为 $75 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$. 由截面分析可知, 此纳米线的平均宽度为 2.8 nm . 在金纳米线附近 10 nm 范围内基本上没有金粒子存在一耗尽区, 而在较远处尚存在十几个金粒子, 对此金纳米线进行放大分析, 可以清晰地看到金纳米线由金粒子形成的痕迹, 即金纳米线的宽度沿其轴线不太均匀但已不能分辨出单个的金纳米粒子, 表明金纳米粒子间发生了互扩散.

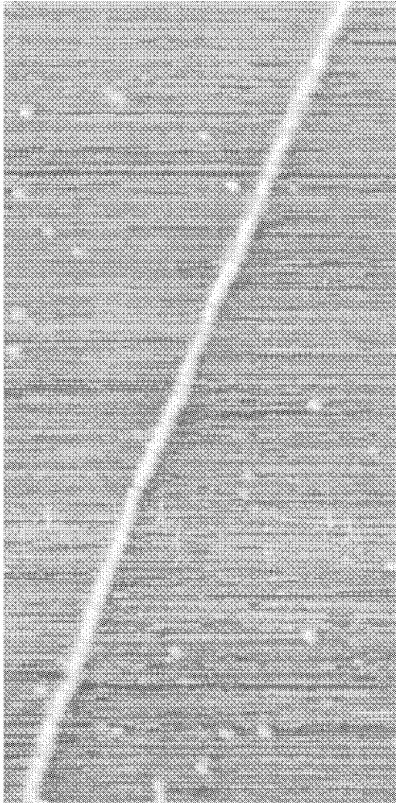


图3 HOPG 基底上金纳米线的 STM 形貌像
(扫描范围为 $75 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$)

对在 HOPG 基底上的金纳米粒子的研究已有多年^[16,17], 但理论和实验一般证明金属纳米粒子链和金属纳米线的形成要在基底的台阶处^[10,18], 因此我们的实验结果不能用现有的理论解释. 从图 2 可知, 金纳米粒子链中的金粒子大小一致, 表观直径为

2.52 nm . STM 图像是样品的表面形貌与针尖卷积的结果, 因此金粒子的实际直径可能小于 2 nm . 根据 Cleveland 等人的结果^[19], 等效直径在 1 nm 和 2 nm 之间的金粒子其最稳定结构为三种截角十面体结构, 即 $m\text{-Dh}75$, $m\text{-Dh}101$ 和 $m\text{-Dh}146$ 结构; 同时, 去掉这三种稳定结构顶部和底部的顶角原子仍然能得到三种稳定结构, 即 $m\text{-Dh}73$, $m\text{-Dh}99$ 和 $m\text{-Dh}144$ 结构, 这新的三种稳定结构金粒子的高度小于其等效直径, 我们的实验结果与之相一致. 金的表面能大于石墨的表面能而且金原子与石墨碳原子之间的相互作用很弱, 因此沉积的金在石墨表面能形成粒子状稳定结构. 合理推测可知, 金粒子链中的金粒子很可能为 $m\text{-Dh}144$ 结构, 粒子的幻数 (magic number) 是 144, 故这样的金粒子结构稳定, 在一定的退火温度范围内粒子不会合并长大. 金粒子的多面体结构决定了在不同的方向上金粒子之间的相互作用不同, 使得粒子间相互作用存在方向性, 这可能是形成准一维有序金粒子链的主要原因. 实验中还发现金粒子链的走向在大粒子处发生变化也证实了这一点. 其他不同等效直径的金粒子的结构与此三种稳定结构不同, 在 122°C 样品退火过程中结构不稳定. 退火后在 HOPG 基底上由金粒子相互扩散热化长大形成宽度不太均匀的准一维金纳米线. 利用变温 STM 直接成像退火过程中金粒子在 HOPG 基底表面的运动过程更有利于阐明金粒子链和金纳米线的成因, 进一步的实验工作正在进行中.

4 结 论

利用真空沉积法在 HOPG 基底表面制备了金纳米粒子. 在不同温度退火后金纳米粒子在 HOPG 基底平台上形成了间距均匀、结构稳定的准一维金粒子链和金纳米线. 金粒子之间相互作用存在方向性可能是金纳米粒子链的主要形成原因. 这一发现为制备由金纳米粒子组成的多结单电子纳米器件开辟了探索途径.

[1] D. K. Ferry, S. M. Goodnick, Transport in Nanostructures (Cambridge University Press, 1997).
[2] D. V. Averin, K. K. Likharev, Mesoscopic Phenomena in Solids, edited by B. L. Altshuler, P. A. Lee, and R. A. Webb, North-Holland, New York, 1991.

[3] P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, M. Enachescu, E. Stefanov, E. Hartmann, F. Koch, J. Vac. Sci. Technol., **B14**(2) (1996), 1229.
[4] H. H. Park, J. S. Ha, W. S. Yun, M. Shin, K. W. Park, Ei-Hang Lee, Appl. Phys. Lett., **71**(11) (1997), 1469.

- [5] E. Bar-Sadeh , Y. Goldstein , M. Wolovelsky , D. Porath , C. Zhang , H. Deng , B. Abeles , O. Millo , *J. Vac. Sci. Technol.* , **B13** (3) (1995) , 1084.
- [6] S. H. Magnus Persson , L. Olofsson , L. Gunnarsson , *Appl. Phys. Lett.* **74** (17) (1999) 2546.
- [7] R. J. Schoelkopf , P. Wahlgren , A. A. Kozhevnikov , P. Delsing , D. E. Prober , *Science* **280** (1998) , 1238.
- [8] C. P. Heij , D. C. Dixon , P. Hadley , J. E. Mooij , *Appl. Phys. Lett.* **74** (7) (1999) , 1042.
- [9] A. O. Orlov , I. Amiani , G. Toth , C. S. Lent , G. H. Bernstein , *Appl. Phys. Lett.* **73** (9) (1998) 2787.
- [10] G. M. Francis , L. Kuipers , J. R. A. Cleaver , R. E. Palmer , *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 2942.
- [11] P. J. Durston , J. Schmidt , R. E. Palmer , J. P. Wilcoxon , *Appl. Phys. Lett.* **71** (20) (1997) 2940.
- [12] M. M. Alvarez , J. T. Khoury , T. G. Schaaff , M. Shafigullin , I. Vezmar , R. L. Whetten , *Chem. Phys. Lett.* **266** (1997) 91.
- [13] J. Birnbaum , R. S. Williams , *Physics Today* **53** (1) (2000) 38.
- [14] Instruction Manual UHV Evaporator EFM3/4 , Omicron , Germany.
- [15] The Variable Temperature STM User's Guide , Omicron , Germany.
- [16] E. Ganz , K. Sattler , J. Clarke , *J. Vac. Sci. Technol.* , **A6** (1988) 419.
- [17] E. Ganz , K. Sattler , J. Clarke , *Surf. Sci.* **219** (1989) 33.
- [18] C. D. Pownall , P. A. Mulheran , *Phys. Rev.* , **B60** (12) (1999) , 9037.
- [19] C. L. Cleveland , U. Landman , T. G. Schaaff , M. N. Shafigullin , P. W. Stephens , R. L. Whetten , *Phys. Rev. Lett.* , **79** (10) (1997) , 1873.

STUDY ON GOLD NANOCCLUSERS AND GOLD NANOWIRES ON THE SURFACE OF HIGHLY ORIENTED PYROLYTIC GRAPHITE*

HOU SHI-MIN TAO CHENG-GANG LIU HONG-WEN ZHAO XING-YU LIU WEI-MIN XUE ZENG-QUAN

(Department of Electronics , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 18 May 2000 ; revised manuscript received 11 August 2000)

ABSTRACT

We have investigated the growth of gold nanoclusters on the surface of highly oriented pyrolytic graphite in ultrahigh vacuum. Studies by ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy indicated that the size distribution of gold clusters was very narrow and quasi-one-dimensional chains of gold nanoclusters of approximately 2 nm diameter were produced after annealed at 74°C. And gold nanowires made of different sized gold clusters could also be formed after annealed at 122°C. These results suggest the viability of a new route to the creation of ordered nanoscale structures.

Keywords : gold nanoclusters , chains of gold clusters , gold nanowires

PACC : 6116 , 7340

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 69890221 , 69902002 , 69701001).