

石墨上纳米尺度金岛的形成^{*}

于洪滨 杨威生

(北京大学物理系, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(1996 年 6 月 28 日收到)

用扫描隧道显微镜研究了真空蒸镀在高定向热解石墨上金岛的形成和形状. 随着蒸镀量的增加及时间的推移, 金原子在表面通过扩散而逐渐合并成越来越大的原子团, 以至岛, 甚至岛群. 虽然几个纳米大小的原子团仍十分可动, 但在蒸镀量大于 20 单层时的岛或岛群已十分稳定. 研究发现, 同一蒸镀量下, 各个金岛具有非常接近的宽度和高度, 用薄膜成核的圆柱状模型计算岛的宽度与高度之比表明, 金岛非常接近热力学平衡状态. 这些形状各异的通过生长而自组装形成的纳米尺度金岛可用来进行介观物理的研究.

PACC: 6146; 6116P; 7335

1 引 言

纳米尺度的结构日益成为研究的重要领域. 这些介观尺度的结构有着与宏观物体不同的独特的电学和光学特性^[1], 因此有可能用来制作新一代的电子器件^[2]. 目前制作小尺度介观结构的标准方法是用电子束曝光形成所需的模板的图案, 但是受到仪器分辨率的影响, 要用传统的电子束曝光方法形成小于几十纳米的结构是十分困难的.

另一种不受产生图案的仪器分辨率限制的方法, 是利用一些材料在生长时的自组装 (self assembly) 现象来形成介观尺度的结构^[3,4]. 这种方法已广泛地在材料科学、化学、生物学等领域中受到关注, 并越来越受到人们的重视. 把少量贵金属, 如金或银等, 蒸镀在空气中解理的高定向热解石墨 (HOPG) 上, 金或银原子就能在石墨表面形成纳米尺度的小岛^[5-8]. 最近, 在用光电子能谱研究石墨上的孤立银岛时发现: 银岛形成量子阱, 银岛中电子波矢是量子化的^[9]. 因此对这样的纳米尺度小岛进行研究是非常吸引人的. 虽然以前也对这样一个系统进行过观测 (见文献[5]及其所附文献以及文献[7,8]), 但由于当时的仪器主要是扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM), 也由于受到它们分辨率, 特别是纵向分辨率的限制, 对岛的生长的早期很难进行充分的研究. 因此, 为了进一步探索发生在这一介观尺度结构中的物理现象, 有必要对这一尺度的岛进行研究. 扫描隧道显微镜 (STM) 具有很高的分辨能力, 非常适合进行这方面的研究.

我们用 STM 对真空蒸镀在 HOPG 上的金岛的形成过程和形状进行了研究, 观察了从尺度为几个纳米的金原子团到合并后形成的介观尺度的金岛在石墨表面的分布和形貌. 借助薄膜成核的毛细作用理论, 研究了金岛的宽度与高度有一定关系背后的物理机制.

^{*} 国家自然科学基金和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目.

2 实验条件

实验是在自制的工作压强为 $3 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 高真空 STM 系统中进行的. 衬底为 HOPG. 在放入真空之前将石墨在空气中解理. 金源是一片纯度为 99.99% 的金箔, 用钼片包住并用通电的钨丝加热. 在真空中原位将金蒸镀在石墨上. 从石墨衬底上积累的金量和蒸镀时间估计蒸镀速率为 0.01nm/s . 实验中, 蒸镀源与石墨样品相距约 10cm , 蒸镀源辐射的热量会使衬底表面温度高于室温. 通过与文献[7,8]中相近蒸镀量下金岛的形貌比较, 估计蒸镀时石墨衬底表面温度为 100°C . 实验中所用针尖是用电化学方法腐蚀的钨针尖.

STM 横向尺度是用石墨原子的间距标定; 纵向尺度则是用金岛(111)表面上的单原子台阶的高度(0.235nm)校准.

3 实验结果与分析

随着蒸镀量的增加及时间的推移, 金原子在表面通过扩散而逐渐合并成越来越大的原子团, 以至岛, 甚至岛群, 证实了 TEM 的观察^[5-8].

我们用 STM 对金原子团进行观察的典型结果见图 1. 但在同一地方连续采集的图像间, 却几乎看不出任何相似之处. 表明金原子团的位置经常在变动, 从而阻碍了进一步用 STM 对这一尺度的金原子团进行研究. 金原子团的移动有两个原因: 一是金原子团自发地在石墨表面的移动; 二是由于金原子团与石墨间相互作用弱, 扫描过程中针尖会对金原子团产生扰动, 使其移动^[10]. 但主要原因看来是前者, 因为前人的 TEM 实验表明, 金最初在石墨表面形成大小几个纳米、分布均匀的原子团^[5-8]. 这些原子团在室温下随着时间或蒸镀量的增加会移动而合并长大^[5,11]. 金属原子团能在石墨表面移动扩散的事实最近得到直接证实: 蒸镀在石墨上的铈原子团在室温下可以经移动扩散形成分形结构^[12]. 这种原子团的移动扩散现象归因于石墨对原子团的束缚作用非常弱^[12,13].

当蒸镀的量大于约 20 个单层时, 合并、长大后的金岛在室温下已很稳定, 而且用 STM 在大隧道阻抗(大偏压、小隧道电流)的条件下扫描, 针尖不会对金岛产生扰动, 因而可稳定地进行观察(图 2). 我们曾连续几天对同一区域观察, 但未发现金岛形状及位置有任何可觉察的变化^[14].

从图 2(a)可看出这些散布在石墨

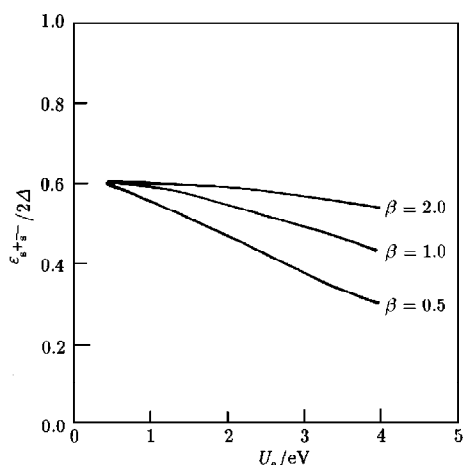


图 1 蒸镀在石墨上金原子团的 STM 图 偏压 $V_b = 1 \text{V}$, 隧道电流 $I_t = 1 \text{nA}$, 扫描范围为 $75 \text{nm} \times 75 \text{nm}$, 图像从黑到白的高度为 2.4nm

上的金岛形状大同小异. STM 观察表明金岛之间为裸露的石墨. 比较图 1 和图 2(a) 可看出: 图 2(a) 中金岛之间裸露的石墨面积要大于图 1 中的石墨面积, 表明金的原子团的确可以通过移动扩散合并成金岛, 而金岛又可聚集成集团. 仔细观察发现虽然这些金岛形状各异, 但也有共同点: 每个岛的高度和宽度大体都是相近的. 在如图 2(a) 的蒸镀量下, 各处金岛的宽度大体为 12nm , 岛的高度大都在 9nm . 虽然随着蒸镀量的增加, 金岛的宽度和高度都有所增加. 但同一蒸镀量下, 金岛都具有相近的宽度和高度. 金岛的顶部是(111)表面, 因为我们不仅能看到其特有的 $22 \times \sqrt{3}$ 的重构起伏线^[15-17] (图 2(b)), 还可看到其上密排的原子(图 2(c)), 甚至还能看到由于金(111)表面态的存在而形成的驻波^[18-21] (图 2(d)).

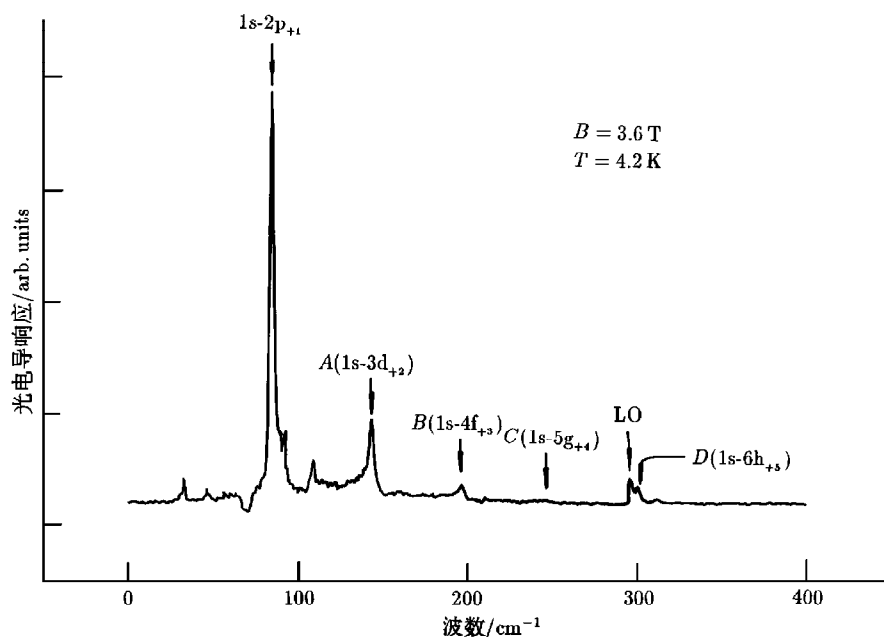


图 2 蒸镀在石墨上的金岛的 STM 图 (a) 为扫描范围为 $250\text{nm} \times 250\text{nm}$, $V_b = 1\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$, 从黑到白的高度为 10nm ; (b) 为 (a) 右上角金岛(111)表面的 $22 \times \sqrt{3}$ 重构, 扫描范围为 $25\text{nm} \times 25\text{nm}$, 高度为 0.01nm , $V_b = 20\text{mV}$, $I_t = 5\text{nA}$; (c) 为金(111)表面的原子分辨图; (d) 与 (c) 为同一区域的表面态驻波图

研究表明, 薄膜生长总是由热力学因素与动力学限制决定的, 结果造成在不同的条件下薄膜的形貌不同^[5, 22]. 由于我们的实验中在一定蒸镀量下金岛具有均匀的宽度和高

度,因此暗示着这些金岛可能处于热力学平衡状态.

为了进一步探究一定蒸镀量下的金岛具有特定的宽度和高度的内在机理,我们运用热力学平衡条件下的薄膜成核的毛细现象模型来模拟金岛的形状.考虑到金岛顶部平坦、边缘光滑,所以用圆柱代表单个金岛.圆柱具有与金岛相同的高度 h ,两倍圆柱半径 $2r$ 为金岛的宽度.圆柱顶面为金岛与真空的界面,是金(111)面,其表面能用 σ_{111} 表示;圆柱的底面为金岛与石墨的界面,界面能为 σ_{in} ;由于实验中金岛的边缘是光滑的,同时金、铜这些贵金属的不同指数面的表面能差别不大^[23],所以圆柱侧面的平均表面能用 σ_a 表示;石墨的表面能用 σ_{Gr} 表示.实验事实表明,石墨的表面能为 $50 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$,远远小于金的表面能(见下文),因此对体系总的自由能贡献很小,可以忽略不计.在体积 $V = \pi r^2 h$ 一定的条件下,系统总的表面、界面能 S 为

$$S = \pi r^2 \sigma_{111} + \pi r^2 \sigma_{in} + 2\pi r h \sigma_a.$$

热力学平衡要求金岛和石墨体系的自由能极小,因此在金岛体积一定的条件下,求得自由能极小值时圆柱的半径与高度之间的简单关系为

$$r/h = \sigma_a / (\sigma_{in} + \sigma_{111}).$$

由于石墨与金之间作用很弱, σ_a , σ_{in} , σ_{111} 有相近的温度系数,于是将 TEM 实验中测得的 1000°C 时的表面能、界面能 $\sigma_a = 1400 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$, $\sigma_{in} = 890 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$, 以及 $\sigma_{111} = 1354 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ ^[24] 代入上式,得到热力学平衡条件下的形状因子 $\lambda_0 = 2r/h = 1.2$. 而由 STM 实验测得的金岛平均宽度和高度的数据求得 $\lambda = 2r/h = 1.3$, 与计算值非常接近,误差不到 10%. 表明这个简单的模型对于描述金岛宽度和高度之间的关系是成功的,金岛的形状因子反映出它们非常接近热力学平衡状态.

4 结 论

用 STM 研究了真空蒸镀在石墨上金岛的形成和形状.随着蒸镀量的增加及时间的推移,金原子在表面通过扩散而逐渐合并成越来越大的原子团,以至岛,甚至岛群.我们发现同一蒸镀量下,各个金岛具有非常接近的宽度和高度.用薄膜成核的圆柱状模型计算金岛的形状因子 $\lambda = 2r/h$,表明金岛非常接近热力学平衡状态.这些形状各异的通过生长而自组装形成的纳米尺度的金岛可用来进行介观物理的研究.

- [1] 阎守胜、甘子钊主编,介观物理(北京大学出版社,1995).
- [2] W. P. Kirk and M. A. Reed, eds., Nanostructures and Mesoscopic Systems(Academic, New York, 1992).
- [3] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Andre and O. Vatel, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 196.
- [4] T. L. Morkved, P. Wiltzius, H. M. Jaeger, D. G. Grier and T. A. Witten, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 422.
- [5] J. A. Venables, G. D. T. Spiller and M. Hanbucken, *Rep. Prog. Phys.*, **47**(1984), 399.
- [6] J. J. Metois, J. C. Heyraud and Y. Takeda, *Thin Solid Films*, **51**(1978), 105.
- [7] T. P. Darby and C. M. Wayman, *J. Crystal Growth*, **28**(1975), 41.
- [8] C. M. Wayman and T. P. Darby, *J. Crystal Growth*, **28**(1975), 53.
- [9] F. Patthey and W. D. Schneider, *Phys. Rev.*, **B 50**(1994), 17560.
- [10] J. M. Wen, S. L. Chang, J. W. Burnett, J. W. Evans and P. A. Thiel, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 2591.

- [11] S. Stoyanov and D. Kaschiev, *Current Topics in Materials Science*, ed. by Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1981), Vol. 7.
- [12] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux and B. Cabaud, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 4694.
- [13] D. L. Koch, *J. Chem. Phys.*, **101**(1994), 4391.
- [14] 于洪滨、高波、盖峥、杨威生, *物理学报*, **46**(1997), 505.
- [15] Ch. Woll, S. Chiang, R. J. Wilson, P. H. Lippel, *Phys. Rev.*, **B 39**(1989), 7988.
- [16] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, *Phys. Rev.*, **B 42**(1990), 9307.
- [17] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 1721; *J. Vac. Technol.*, **B 9**(1991), 933.
- [18] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Nature*, **363**(1993), 524.
- [19] Y. Hasegawa, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **71**(1993), 1071.
- [20] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Science*, **262**(1993), 218.
- [21] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Nature*, **369**(1994), 464.
- [22] R. Q. Hwang, C. Gunther, J. Schroder, S. Gunther, E. Kopatzki and R. J. Behm, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 10**(1992), 1970.
- [23] N. Eustathopoulos *et al.*, *Current Topics in Materials Science*, ed. by Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1980), Vol. 4.
- [24] J. C. Heyraud and J. J. Metois, *J. Crystal Growth*, **50**(1980), 571.

SCANNING TUNNELING MICROSCOPY INVESTIGATION OF GOLD ISLANDS FORMED ON HOPG SURFACE BY VACUUM DEPOSITION

YU HONG-BIN YANG WEI-SHENG

(Department of Physics and State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics,
Peking University, Beijing 100871)

(Received 28 June 1996)

ABSTRACT

Formation and shape of the gold islands formed by vacuum deposition on the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surface has been studied by means of scanning tunneling microscopy (STM). In the early stage of formation, gold atoms tend to aggregate into large clusters, which may be disturbed easily by the STM tip in the course of imaging. With the increasing coverage, the gold clusters can move and coalesce into large oblong islands, and the islands can further aggregate into clusters with variable shapes. When the coverage reaches about 20 monolayers, the islands or island clusters can be imaged without being disturbed by the tip, provided that the tunneling resistance is high enough. It has been noticed that the islands have a very similar ratio of width-to-height. The value of this ratio indicates that the islands essentially have a thermodynamically equilibrium shape. Such islands formed by self assembly may have potential in investigations of mesoscopic physics as well as applications.

PACC: 6146; 6116P; 7335