

超高真空原子尺度 $\text{Au}_x/\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 表面吸附的电荷分布测量*

冯婕¹⁾²⁾³⁾ 郭强¹⁾²⁾³⁾ 舒鹏丽¹⁾²⁾³⁾ 温阳¹⁾²⁾³⁾ 温焕飞¹⁾²⁾³⁾ 马宗敏^{1)2)3)†}
李艳君¹⁾⁴⁾ 刘俊^{1)2)3)‡} 伊戈尔·弗拉基米罗维奇·雅明斯基¹⁾⁵⁾

1) (中北大学, 省部共建动态测试技术国家重点实验室, 太原 030051)

2) (中北大学仪器与电子学院, 太原 030051)

3) (量子传感与精密测量山西省重点实验室, 太原 030051)

4) (日本大阪大学工学研究科精密科学应用物理学, 大阪 5650871, 日本)

5) (俄罗斯国立莫斯科大学先进技术中心, 莫斯科 119311, 俄罗斯)

(2023年1月10日收到; 2023年3月6日收到修改稿)

原子尺度表面吸附 Au 原子的物理化学性质对研究纳米器件的制备以及表面催化等起着非常重要的作用. 利用调频开尔文探针力显微镜研究了室温下 Au 在 $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 表面吸附的电荷分布的特性. 首先, 利用自制超高真空开尔文探针力显微镜成功得到了原子尺度 Au 在 $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 不同吸附位的表面形貌与局域接触电势差 (LCPD); 其次, 通过原子间力谱与电势差分析了 $\text{Au}/\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 特定原子位置的原子特性, 实现了原子识别; 并通过结合差分电荷密度计算解释了 $\text{Au}/\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 表面间电荷转移与 Au 的吸附特性. 结果显示, Au 原子吸附有单原子和团簇形式. 其中, Au 团簇以 6 个原子为一组呈六边形结构吸附于 $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 的层错半单胞内的 3 个中心原子位; 单个 Au 原子吸附于非层错半单胞的中心顶戴原子位; 同时通过电势差测量得知单个 Au 原子和 Au 团簇失去电子呈正电特性. 表面差分电荷密度结果显示金在吸附过程中发生电荷转移, 失去部分电荷, 使得吸附原子位置上的功函数局部减少. 在短程力、局域接触势能差和差分电荷密度发生变化的距离范围内, 获得了理论和实验之间的合理一致性.

关键词: 开尔文探针力显微镜, $\text{Si}(111)-(7\times 7)$, 局域接触势能差, 表面电荷

PACS: 07.79.Lh, 61.05.-a, 68.37.-d, 73.40.Cg

DOI: 10.7498/aps.72.20230051

1 引言

功函数^[1]是材料表面的重要物理参量, 定义为把一个电子从材料内部移到真空中某一点所需要的最小能量或做的最小功. 功函数与样品表面的成分密切相关. 近些年, 基于原子力显微镜 (AFM)

发展起来的开尔文探针力显微镜 (KPFM)^[2]通过测量样品与探针之间的接触电势差 (CPD), 以高分辨率绘制各类洁净样品表面的功函数或表面电势^[3], 成为研究表面特性的有力表征工具.

目前 KPFM 应用广泛, 在各种表面上都达到了原子分辨率^[4-6], 包括金属半导体表面界面^[7,8]的应用. 其中 $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 重构表面由于其较好

* 国家自然科学基金国际合作与交流项目 (批准号: 62220106012)、国家自然科学基金 (批准号: 51727808, 61874100, 51922009)、山西省杰出青年基金 (批准号: 202103021221007) 和山西省“1331”项目重点学科建设基金 (批准号: 1331KSC) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mzmncit@163.com

‡ 通信作者. E-mail: liuj@nuc.edu.cn

的电荷转移性以及应力平衡, 经常被选作沉积一系列金属^[9,10]的基底, 被广泛应用于表面科学、材料科学和纳米技术等研究领域. Si(111)-(7×7)表面由相对较大的单元(2.7 nm×2.7 nm)组成, 每个单元分为2个不同堆叠类型的三角形半单元(HUC)^[11]. 近些年, 已采用不同方法对Si(111)-(7×7)表面特性进行了广泛的研究. 国内外关于Si(111)-7×7表面的研究已经取得了很多重要成果^[12–15]. 2012年, Zhang等^[12]给出了在不同偏压下, 单个Au原子和金二聚体在Si(111)-(7×7)表面的成像, 室温下, 单个Au原子形成明显的三角形特征, 金二聚体则表现为HUC中心区域的噪声特征, 或者位于角落Si顶戴原子位置附近的明亮突起. 2015年, Qu等^[13]提出一种采用直流加热方法在Si(111)-(7×7)表面上制备大规模形状良好的二维Au纳米团簇的六边形阵列的方法, Au六边形的大小约为2.5 nm×2.5 nm. 2017年, Liu等^[14]研究了单个Au, Ag, Cu原子在Si(111)-(7×7)表面的扩散行为, Au和Cu原子的扩散行为存在明显的不对称性, 2个半单胞之间的不对称行为是由2个半单胞内的稳定吸附位点的吸附能差异引起. 2021年, Li等^[15]通过扫描隧道显微镜(STM)结果推断出Si(111)-(7×7)表面台阶区金属(Au, Fe)的沉积规律, 在Si(111)-(7×7)表面台阶区提出了强/弱相互作用理论. Au和Si原子间的相互作用相对较弱, 在台阶区出现了弱沉积的线性, Fe原子则倾向于沿平整区和台阶区之间的边界形成强烈的沉积. 2022年, Baranov等^[16]发现在Si(111)上生长的Pb单层膜中, 加入少量的Au原子会影响其原子薄层的超导性.

本团队长期从事非接触式原子力显微镜(NC-AFM)相关系统开发和Au/Si吸附体系物理特性的研究, 取得了一系列的成果. 本团队报道了^[17]单个Au原子吸附在Si(111)-(7×7)表面上的三角形不定域特征形貌和原子尺度上CPD的变化, 给出不定域吸附形成的原因以及表面局域接触电势差(LCPD)差异原因, 但关于Au团簇在Si(111)-(7×7)表面原子尺度形貌成像、LCPD成像以及原子尺度上CPD的成因与单个Au原子是否存在区别还需进一步研究. 探索Au表面团簇中相互作用和电荷传递, 对于进一步了解团簇在Si(111)-(7×7)表面的基本物理特性具有重要意义, 对于进一步认识物质结构与功能关系具有重要作用.

本文采用调频开尔文探针力显微镜(FM-

KPFM)在室温下对单个Au原子以及Au团簇吸附在Si(111)-(7×7)表面进行了原子分辨形貌及LCPD测量. 首先得到原子尺度Au在Si(111)-(7×7)表面上不同吸附位的表面形貌与LCPD; 其次, 通过原子间力谱与电势差分析了Au/Si(111)-(7×7)特定原子位置的原子特性, 实现了原子识别; 并通过结合差分电荷密度计算解释了Au/Si(111)-(7×7)表面间电荷转移与Au的吸附特性.

2 实验

KPFM结合了NC-AFM和开尔文探针技术, 用KPFM来测量样品表面功函数, 将针尖和样品视为一个电容器, 由于二者费米能级不同, 在针尖和样品逐渐靠近时会产生CPD. 通过在针尖和样品之间施加直流电压(V_{dc})来补偿CPD, 使用静电力(F_{el})作为控制参数. 除补偿针尖与试样之间的直流电压外, 还施加一个频率为 ω_{ac} 的交流电压 $V_{ac}\sin(\omega_{act})$, 因此产生的振荡静电力导致悬臂梁以相同的频率 ω_{ac} 振荡. 静电力可表示为

$$F_{el} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac}\sin(\omega_{act})]^2, \quad (1)$$

其中 $\frac{\partial C}{\partial z}$ 是针尖-样品间的电容梯度, V_{CPD} 为针尖和样品之间的功函数之差;

$$V_{CPD} = \frac{\Delta\Phi}{e} = \frac{(\Phi_{sample} - \Phi_{tip})}{e}, \quad (2)$$

其中 Φ_{sample} 和 Φ_{tip} 分别为样品和探针的功函数, e 为电荷; F_{el} 可以写成

$$F_{el} = F_{dc} + F_{\omega_{ac}} + F_{2\omega_{ac}}, \quad (3)$$

其中

$$F_{dc} = -\frac{\partial C}{\partial z} \left[\frac{1}{2}(V_{dc} - V_{CPD})^2 + \frac{V_{ac}^2}{4} \right], \quad (4)$$

$$F_{\omega_{ac}} = -\frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac}\sin(\omega_{act}), \quad (5)$$

$$F_{2\omega_{ac}} = -\frac{\partial C}{\partial z} \frac{V_{ac}^2}{4} \cos(2\omega_{act}), \quad (6)$$

其中 F_{dc} 可产生形貌信号, 交流频率 ω_{ac} 下的 $F_{\omega_{ac}}$ 用于测量CPD, $F_{2\omega_{ac}}$ 用于电容显微镜. V_{CPD} 是样品相对于针尖的功函数.

本文采用自制的室温下的超高真空(2.5×10^{-11} Torr, 1 Torr=133 Pa)NC-AFM/KPFM系统进行实验. 图1显示了NC-AFM/KPFM的实验原理,

AFM以调频模式(FM)工作,即使交流频率处的频移 Δf 变化最小.在FM下,悬臂梁以相同的频率 ω_{ac} 振荡,此振荡由锁相放大器来检测,测得的信号 Δf 与 $\frac{\partial F}{\partial z}$ 近似成正比. Δf 最小时,即 $V_{dc} = -V_{CPD}$.此时可得到样品与针尖之间的 V_{CPD} ,进而通过(2)式可以从CPD测量中推导出样品在绝对尺度上的功函数.

在实验过程中,通过自动增益反馈实现探针以恒定振幅在谐振频率处振荡,通过调整探针-样品间的距离改变作用力,从而导致探针-样品的实时振荡频率偏移(Δf),同时进行偏置电压反馈;使用Nanonis软件来控制 and 获取数据;使用原子跟踪技术消除力谱测量中的热漂移效应,由测量的频移确定相互作用力,通过力-频率偏移算法去掉作用力中的长程力,从而得到短程力[17].

实验采用Pt/Ir涂层的导电探针,悬臂的弹性系数为50 N/m,谐振频率为151 kHz.在KPFM测量中,将频率 $f_{ac} = 500$ Hz的交流偏置电压($V_{ac} =$

500 mV)添加到尖端和表面之间的直流偏置电压(V_{LCPD})中.实验样品为N型Si(111)(Sb掺杂),电阻率为0.018—0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$. Au在Si(111)-(7 \times 7)表面制备过程如图2所示.首先,将样品在600 $^{\circ}\text{C}$ 下加热约12 h;然后,通过直流电流闪蒸至1200 $^{\circ}\text{C}$ 数秒,然后在900 $^{\circ}\text{C}$ 下退火20 min,缓慢冷却至室温;最后,用超高真空电子束蒸发源将4 nA的Au通量以约0.001 ML/s的速率沉积在Si表面(1 ML = 7.83×10^{14} atoms/ cm^2).本文Au团簇的形成同样在此条件下形成,未在特定的温度下退火处理.本文模拟了Si(111)-7 \times 7表面原子尺度Au的不同吸附位的模型,模拟采用了广义梯度近似(GGA-PBE)交换关联泛函,其截断能为299 eV.表面的布里渊区用 k 点进行采样.Si(111)-7 \times 7表面模型有6层原子层,其中包含5层Si原子层与1层H原子层.共由200个Si原子和49个H原子组成,H原子饱和了底部Si层,同时施加1.5 nm真空层来消除上下层原子的影响.

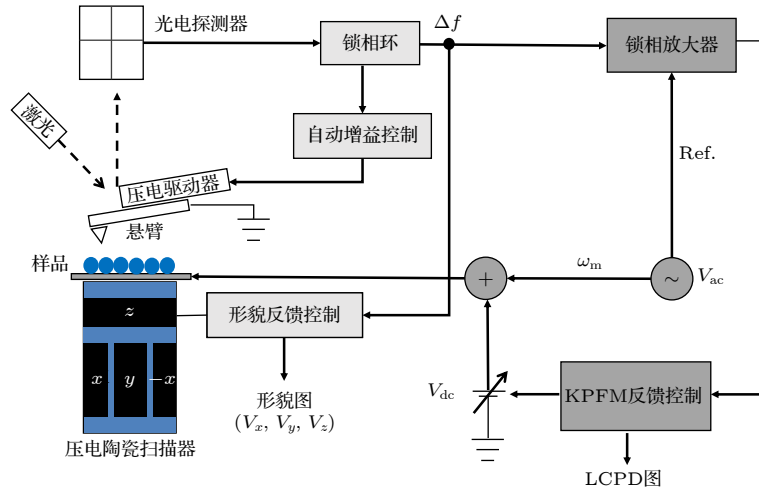


图1 NC-AFM / FM-KPFM的实验原理图(浅灰色框是NC-AFM形貌部分,深灰色框是KPFM部分)

Fig. 1. Schematic of NC-AFM/KPFM experiment (Light gray boxes are the NC-AFM topography part and the dark grey boxes are the KPFM part).

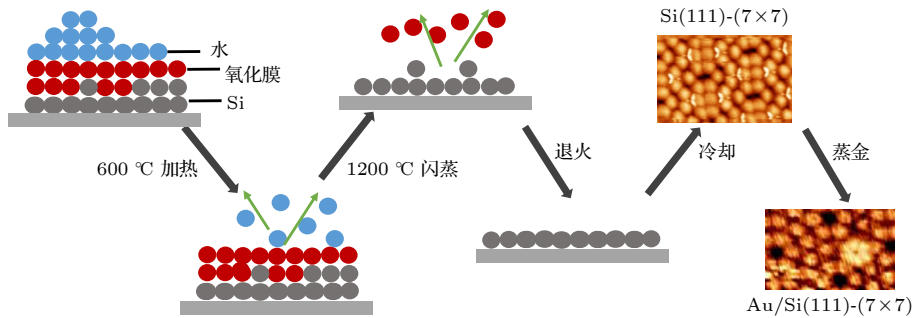


图2 Au/Si(111)-(7 \times 7)表面制备

Fig. 2. Preparation of Au/Si(111)-(7 \times 7) surface.

3 结果与讨论

图 3 是在不同实验中获取的 Si(111)-(7×7), 单个 Au 原子吸附在 Si(111)-(7×7) 表面, Au 团簇吸附在 Si(111)-(7×7) 表面的 AFM 形貌图. 白色菱形为一个 Si(111)-(7×7) 单元. 图 3(a) 为 Au 原子吸附前的 Si(111)-(7×7) 表面形貌图, 从图中可以看出在 2 个半单胞的中心原子处, 首次出现对称似的蝴蝶状的亮斑. 考虑是由于针尖状态活跃出现的现象, 其相对 Si(111)-(7×7) 表面的相对高度约为 50 pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$). 图 3(b) 显示单个金原子吸附于非层错半单胞 (UHUC) 的 Si 中心顶戴原子位, 表现为亮点. 图 3(c) 显示在层错半单胞内的 3 个中心原子处出现 6 个亮点, 呈六边形结构, 6 个金原子吸附形成了 Au 团簇. 在 Si 顶戴原子附近出现的亮点是由金属原子吸附引起的电荷重新分布和 Si 顶戴原子高度增加共同引起的. Au 的吸附位置与先前的文献报道的结果是一致的^[18]. 此外在本团队以前的研究^[17]中以及 Zhang 等^[12]的研究中曾发现了 2 个 Au 原子形成金二聚体的现象.

短程化学力的测量对应了共价键形成与破坏的过程. 当力谱曲线在短范围内突然减小时, 化学力在尖端和样品之间起主要作用. 最大引力揭示了尖端与表面不同化学种类之间的键能^[19]. 为了区分 Au/Si(111)-(7×7) 特定原子位置的原子特性, 测量了不同吸附位的力谱. 在不同位置记录的力谱曲线清楚地显示出差异. 首先, Au 原子/Au 团簇、Si 顶戴原子和角洞处的力谱是不同的. 图 4(a), (b) 显示红色、蓝色和黑色曲线的最大短程力在 3 个位置上是不同的, 但力谱曲线趋势呈现较为一致的规

律. 图 4(a) 中, 针尖尖端与 Au 原子、Si 顶戴原子和角洞之间的最大吸引力分别约为 0.3, 0.5, 0.75 nN. 针尖尖端与 Au 原子间的最大吸引力 (红色曲线) 弱于 Si 顶戴原子和角洞. 图 4(b) 中, 针尖尖端与 Au 团簇、Si 顶戴原子和角洞之间的最大吸引力分别约为 0.38, 0.34, 0.29 nN. 针尖尖端与 Au 团簇间的最大吸引力 (红色曲线) 强于 Si 顶戴原子和角洞. 其中 Z 为探针-样品间距, 当 Z 在 $-0.1-0.1 \text{ nm}$ 区间时超过最大吸引力范围, 短程化学力变化梯度突增. 随着针尖与样品不断靠近, 在 Z 约为 0.13 nm 时短程力曲线出现拐点, 此处吸引力与排斥力平衡. 短程化学力是实现原子分辨率和分析原子间成键规律的关键, 在短程化学力的测量过程中, 探针尖端悬空原子与表面悬空原子相互靠近至一定距离, 悬空轨道分裂为成键轨道和反成键轨道, 电子相互键合形成共价键, 之后二者远离, 共价键破坏. Yurtsever 等^[20]和 Pou 等^[21]提到在 Si(111)-(7×7) 这样的共价键表面上, 原子尺度的对比主要是由于共价键相互作用的开始. 悬着的化学键相互之间以及与周围原子中的悬着的化学键有强烈的相互作用, 这种相互作用改变了这些悬挂键的电荷状态, 诱导电荷改变分布, 使表面的化学和电子性质发生显著变化. 而 Au 和 Au 团簇在 Si(111)-(7×7) 表面上的吸附位置不同, 表面悬挂键不同, 对短程力的差异有一定影响. Chen 等^[22]和 Zhou 等^[19]提出单个 Au 原子更喜欢吸附在高配位点, 与附近的 Si 原子形成 3 个弱键, 以饱和 Si(111)-(7×7) 表面上最大数量的悬挂键, 而团簇构形中的 Au 原子具有更高的四重配位数. 在相对条件下, 针尖尖端与 Au 原子间的最大吸引力弱于 Si 顶戴原子和角

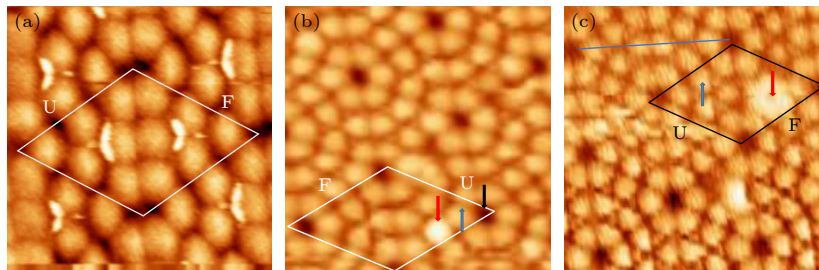


图 3 AFM 形貌图 (a) Si(111)-(7×7) 表面, 图像尺寸为 $4.5 \text{ nm} \times 2.5 \text{ nm}$ ($f_0 = 162 \text{ kHz}$, $Q = 1638$, $\Delta f = -45 \text{ Hz}$, $A = 7 \text{ nm}$); (b) Au 原子吸附在 Si(111)-(7×7) 表面, 图像尺寸为 $5.3 \text{ nm} \times 5.5 \text{ nm}$ ($f_0 = 151 \text{ kHz}$, $Q = 15011$, $\Delta f = -45 \text{ Hz}$, $A = 7 \text{ nm}$); (c) Au 团簇吸附在 Si(111)-(7×7) 表面, 图像尺寸为 $6.5 \text{ nm} \times 5.5 \text{ nm}$ ($f_0 = 151 \text{ kHz}$, $Q = 15011$, $\Delta f = -33.1 \text{ Hz}$, $A = 7 \text{ nm}$)

Fig. 3. AFM images: (a) Si(111)-(7×7) surface, image size of $4.5 \text{ nm} \times 2.5 \text{ nm}$ ($f_0 = 162 \text{ kHz}$, $Q = 1638$, $\Delta f = -45 \text{ Hz}$, $A = 7 \text{ nm}$); (b) Au atoms adsorbed on Si(111)-(7×7) surface, image size of $5.3 \text{ nm} \times 5.5 \text{ nm}$ ($f_0 = 151 \text{ kHz}$, $Q = 15011$, $\Delta f = -45 \text{ Hz}$, $A = 7 \text{ nm}$); (c) Au cluster adsorbed on Si(111)-(7×7) surface, image size of $6.5 \text{ nm} \times 5.5 \text{ nm}$ ($f_0 = 151 \text{ kHz}$, $Q = 15011$, $\Delta f = -33.1 \text{ Hz}$, $A = 7 \text{ nm}$).

洞. 针尖尖端与 Au 团簇间的最大吸引力强于 Si 顶戴原子和角洞. Au 团簇相对于单个金原子的吸附会饱和和更多的悬挂键, 相互作用更强, 吸附更加稳定. Au 原子在 Si(111)-(7×7)上的低覆盖吸附, 通过表面悬挂键的饱和, 使表面的化学力发生变化. 此外悬臂梁的振动幅度和弹性系数的不确定性以及针尖表面悬挂键态对原子间作用力的测量不确定性也有一定的影响. 但总的来说通过原子间力谱可以区分 Si(111)-(7×7) 表面的单个 Au 原子吸附位、Au 团簇吸附位以及表面 Si 顶戴原子.

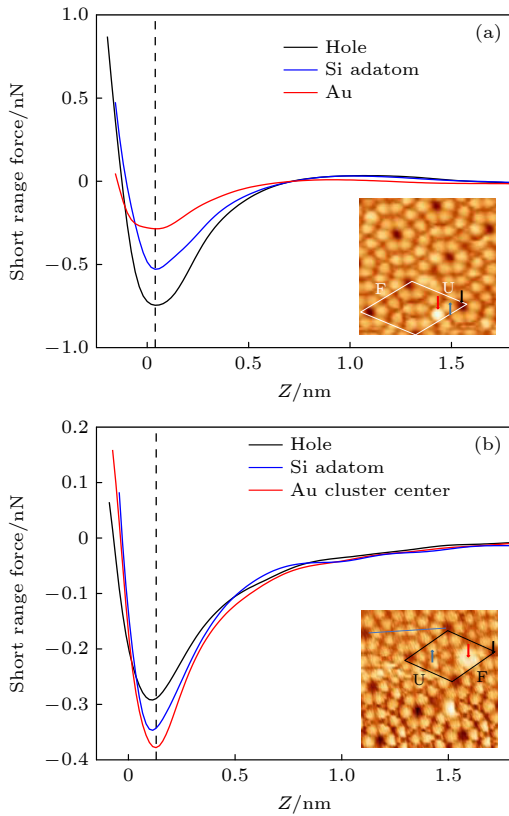


图 4 (a) Au/Si(111)-(7×7) 表面特定原子位置 (图 3(b)) 测量的短程力曲线, 箭头和绘图线的颜色代表相同; (b) Au 团簇/Si(111)-(7×7) 表面特定原子位置 (图 3(c)) 测量的短程力曲线

Fig. 4. (a) Short range force curves measured over the atomic positions (Fig.3(b)) of Au/Si(111)-(7×7) surfaces. The color code for arrows and plot lines is the same; (b) short range force curves measured over the atomic positions (Fig.3(c)) of Au cluster/Si(111)-(7×7) surfaces.

在原子分辨的 KPFM 中, 测量的接触势能差 (CPD) 被定义为 LCPD^[23], 这取决于原子尺度上的静电相互作用. 为了观察到其静电相互作用, 本文通过对针尖-样品施加补偿电压并同时测量悬臂的频率偏移 Δf , 得到了在单个 Au 原子上测量的几组不同的针尖-样品距离的 $\Delta f(V)$ 曲线, 如图 5 所

示. 当针尖处于样品某点处时, 通过对针尖-样品施加补偿电压 (V_{bias}) 并同时测量悬臂的频率偏移 Δf , 得到该点的 $\Delta f(V)$ 曲线. 该 $\Delta f(V)$ 曲线是一条抛物线, 当 $V=V_{\text{bias}}$, 即补偿电压等于接触电势差时, Δf 的绝对值最小. 因此, 接触电势差 V_{CPD} 可以直接由 $\Delta f(V)$ 抛物线确定, 进一步得到局域功函数. 在给定尖端位置的 $\Delta f(V)$ 测量中获得的抛物线的峰值位置, $\Delta f(V)$ 中对应的最大值为 Δf^* . 图 5 中, 当 $V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ 时, 探针-样品间距离较远, Au 原子尚未发生电荷转移, 为中性原子 (Au^0). 随着针尖-样品距离的不断减小, $|\Delta f^*|$ 出现左移, V_{bias} 逐渐变为负偏压, $|\Delta f^*|$ 的移动主要归因于 AFM 针尖中带电原子与其像电荷的相互作用, LCPD 中的位移可以用带正电的 Au 原子 (Au^+) 引起的从真空到表面的偶极矩来解释吸附原子位置上功函数的局部减少, 即样品必须施加更大的负偏压, 以补偿吸附原子上的正电荷. Gross 等^[24] 的研究证实了这一点. 因此当 $V_{\text{bias}} = -0.2 \text{ V}$, 探针-样品间距离靠近, Au 原子发生电荷转移, Au 原子带正电 (Au^+).

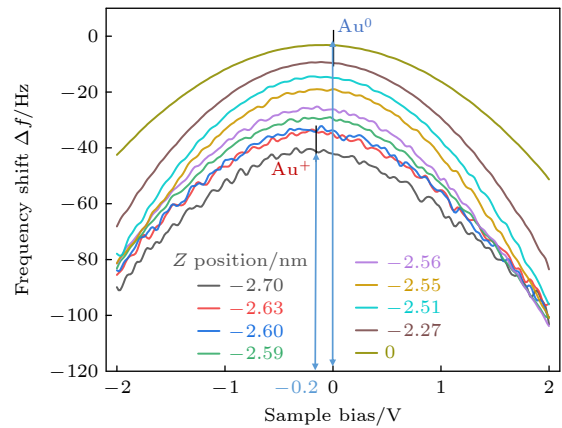


图 5 在不同针尖-样品表面距离下测得的探针本征频率偏移与样品所加偏压关系曲线. 偏压值为 0 V 该处原子为中性金原子 Au^0 ; 偏压值为 -0.2 V 该处原子为带正电金原子 Au^+ (以 $\Delta f = -4 \text{ Hz}$ 测量为起始点, 标记为 $Z = 0$)

Fig. 5. Bias-spectroscopy curves measured at several tip surface separations to extract the bias voltage that minimizes the tip-surface electrostatic interaction. The bias value is 0 V, the atom is the neutral Au atom (Au^0); bias value is -0.2 V, where the atom is a positively charged Au atom (Au^+) (Starting point with $\Delta f = -4 \text{ Hz}$ measurement, marked as $Z = 0$).

接下来, 通过实验探索室温下金在 Si(111)-(7×7) 表面的多位吸附电荷分布特性, 得到了原子尺度 Au 在 Si(111)-(7×7) 表面不同吸附位的表面形貌与 LCPD. Au 原子吸附主要有单原子和团簇

形式, 分别如图 6 和图 7 所示. 图 6 显示单个 Au 原子吸附于非层错半单胞的中心顶戴原子位; 在 AFM 图像中, 亮点是 Au, 在 LCPD 图像中, Au 被成像为暗点, 其余 Si 原子的对比度几乎相同, 表明 Au 带正电, 这与本团队之前的研究结果一致^[7]. 图 7 显示 Au 团簇以 6 个原子为一组, 呈六边形结构吸附于 Si(111)-(7×7) 的层错半单胞内 (FHUC) 的 3 个中心原子位 (图 7(a) 取自于图 3(c)). 在 AFM 图像中 Au 团簇显示为 6 个亮点, 且 6 个亮点基本处于同高度, 表明团簇为平面结构. AFM 图像中的亮区域对应着 LCPD 图像中的暗区域, 表明 Au 团簇为正电特性.

同时为了获得关于表面电荷的更多信息, 分析了实验中记录的 Au 在 Si(111)-(7×7) 形貌图像中高度分布以及 LCPD 图像中的电势分布, 沿着半单胞对角线方向绘制了轮廓线. 单个 Au 原子轮廓线如图 6(c), (d): 在 3 nm 位置处, Au 原子比周围 Si 原子高约 150 pm, 直径约 1 nm. Au 原子的高度 (表观高度) 大于 Si 原子的高度. 由于电子/静电效应, 真正的高度在原子尺度上可能是不同

的. V_{LCPD} 轮廓线的结果显示 Au 原子的 V_{LCPD} 低于 Si 原子的 V_{LCPD} 约 6 mV. 通常电子分布与半导体表面的局部功函数有关, 具有原子尺度分辨率的表面功函数的变化可以用 KPFM 来估计, 即 KPFM 图像的对比度变化是由于表面电子分布的变化. 根据 V_{LCPD} 测量, 可以估计 Au/Si(111)-(7×7) 上的电荷量. 在图 6(d) 中, Au 吸附位置 V_{LCPD} 的减少意味着 Au 上的正电荷更多. Au 原子显示出轻微的正电荷, 这表明比表面 Si 原子更暗的对比特征. 与图 5 表现出一致的规律.

Au 团簇轮廓线如图 7(c), (d) 所示, Au 团簇的高度大于 Si 原子的高度. 结果显示, 在 3—4 nm 位置处, Au 团簇位置的 TOP 轮廓线出现 2 个峰值, 对应为紫色线中的 2 个金原子. 比周围 Si 原子高约 80 pm, 直径约 0.5 nm. 从 V_{LCPD} 轮廓线的结果显示, 在 Au 团簇吸附的半单胞上 (紫色线), Au 团簇吸附位的 V_{LCPD} 比没有吸附 Au 的半单胞上 (蓝色线) 测得 Si 原子上方位点的 V_{LCPD} 低约 3 mV. V_{LCPD} 的减少意味 Au 团簇吸附在 Si(111)-(7×7) 表面时也倾向于带正电荷.

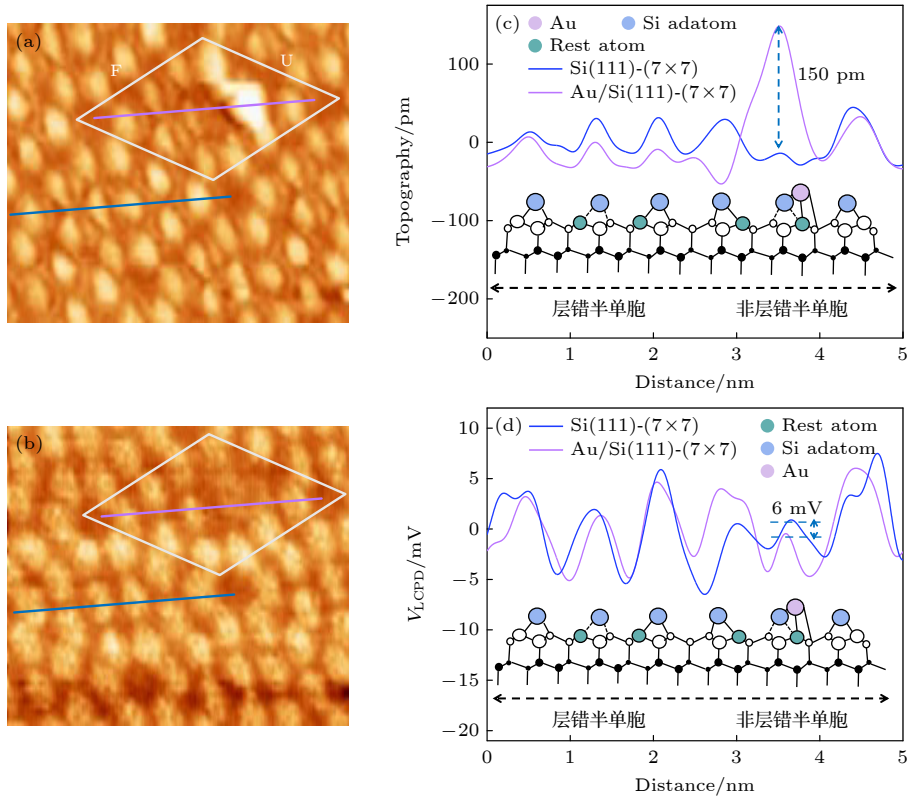


图 6 单个 Au 原子吸附在 Si(111)-(7×7) 表面的 (a) 形貌图和 (b) V_{LCPD} 图, 图像尺寸为 $6.5\text{ nm}\times 5\text{ nm}$ ($f_0 = 151\text{ kHz}$, $Q = 15011$, $\Delta f = -66.2\text{ Hz}$, $A = 7\text{ nm}$, $V_{ac} = 500\text{ mV}$, $f_{ac} = 500\text{ Hz}$); (c) 形貌和 (d) V_{LCPD} 图的剖面图

Fig. 6. (a) Topography and (b) V_{LCPD} image of Au atoms adsorbed on Si(111)-(7×7) surface, image size: $6.5\text{ nm}\times 5\text{ nm}$ ($f_0 = 151\text{ kHz}$, $Q = 15011$, $\Delta f = -66.2\text{ Hz}$, $A = 7\text{ nm}$, $V_{ac} = 500\text{ mV}$, $f_{ac} = 500\text{ Hz}$); (c) topography and (d) line profiles of V_{LCPD} .

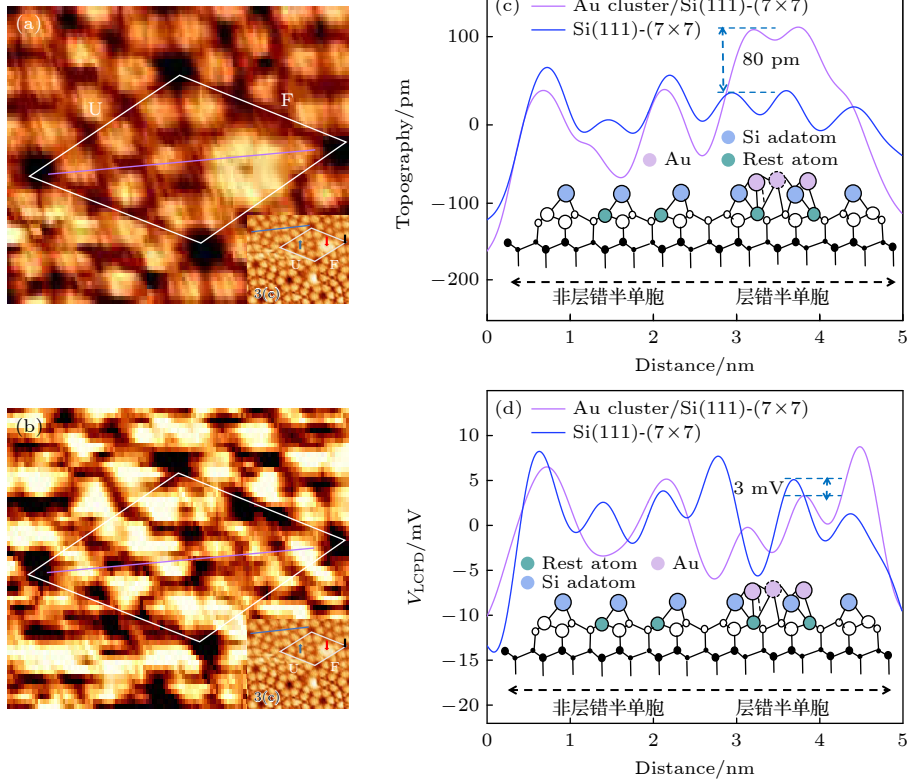


图 7 Au 团簇在 Si (111)-(7×7) 表面的 (a) 形貌图和 (b) V_{LCPD} 图, 图像尺寸为 $4.8 \text{ nm} \times 2.5 \text{ nm}$ ($f_0 = 151 \text{ kHz}$, $Q = 15011$, $\Delta f = -33.1 \text{ Hz}$, $A = 7 \text{ nm}$, $V_{ac} = 500 \text{ mV}$, $f_{ac} = 500 \text{ Hz}$); (c) 形貌和 (d) V_{LCPD} 图的剖面图 (图 7 选取自图 3(a) 中的部分图像, 图 7 中的蓝色线标注在图 3(a) 中, 紫色虚线圆圈为侧视图中的 Au 原子, 并不是截线位置上的 Au 原子)

Fig. 7. (a) Topography and (b) V_{LCPD} image of Au cluster absorbed on Si (111)-(7×7) surface, image size of $4.8 \text{ nm} \times 2.5 \text{ nm}$ ($f_0 = 151 \text{ kHz}$, $Q = 15011$, $\Delta f = -33.1 \text{ Hz}$, $A = 7 \text{ nm}$, $V_{ac} = 500 \text{ mV}$, $f_{ac} = 500 \text{ Hz}$); (c) topography and (d) line profiles of V_{LCPD} . (Fig.7 is selected from some of the images in Fig. 3(a), and the blue line in Fig.7 is denoted in Fig. 3(a), the purple dotted circle is the Au atom in the side view, not the Au atom in the truncated position).

总之, 通过以上结果对比发现, Au 原子吸附主要有单原子和团簇形式, 在不同位吸附时原子尺度 Au 都显示出较亮的形貌和较暗的 LCPD. AFM 图像中的亮区域对应着 LCPD 图像中的暗区域, 表明单个 Au 原子和 Au 团簇为正电特性. V_{LCPD} 都相对减少, 表面 Au 在不同位吸附时都倾向于失去电子, 带微量正电荷. 且 Au 团簇失去的电荷量比单个 Au 原子失去的电荷量相对较多, 考虑二者在吸附时与表面形成化学键时的配位数不同. 之前本团队已经给出了 Au 的其他吸附位的 LCPD 研究^[17]. 此外, 虽然在 Si 和 Au 原子上获得的短程力有显著差异, 但在这 2 种原子上测量的 LCPD 曲线的差异非常细微. 通过原子间力谱与电势差分析了 Au/Si(111)-(7×7) 特定原子位置的原子特性, 实现了原子识别.

功函数由表面偶极子^[25]决定, 其与表面上的电荷分布直接相关. 表面原子之间化学键的形成产生电荷密度的局部再分布, 导致表面偶极子的变

化, 从而导致局部化学势的变化. 这种电荷再分布可以通过计算真实空间中的差分电荷密度分布来可视化. 为了进一步验证电荷分布的 V_{LCPD} 结果, 依据 AFM 图像模拟了一个 Au 原子和 Au 团簇在 Si(111)-(7×7) 表面上的吸附模型, 如图 8(a), (b) 所示, 并结合差分电荷密度计算解释了 Au/Si(111)-(7×7) 表面间电荷转移与 Au 的吸附特性, 得到的差分电荷密度分布分别如图 9(a), (b) 所示. 理论计算给出了 Au 原子和 Au 团簇的最佳吸附位置^[18,22,26]. 单个 Au 原子吸附在 Si 剩余原子和相邻 Si 中心原子附近的高配位位置, 且单个 Au 原子时, Au 原子主要是三重配位数, 团簇构形中的 Au 原子具有更高的四重配位数. Au 团簇的结构模型主要是 6 个 Au 原子吸附于半单胞内靠近中心顶戴原子附近的 6 个高配位, 组成一个空心的六边形.

本文主要对单 Au 原子吸附在 UHUC 和 Au 团簇吸附在 FHUC 中的情况进行分析讨论. 图 9 中蓝色部分表示该位置电荷减少, 红色部分表示电

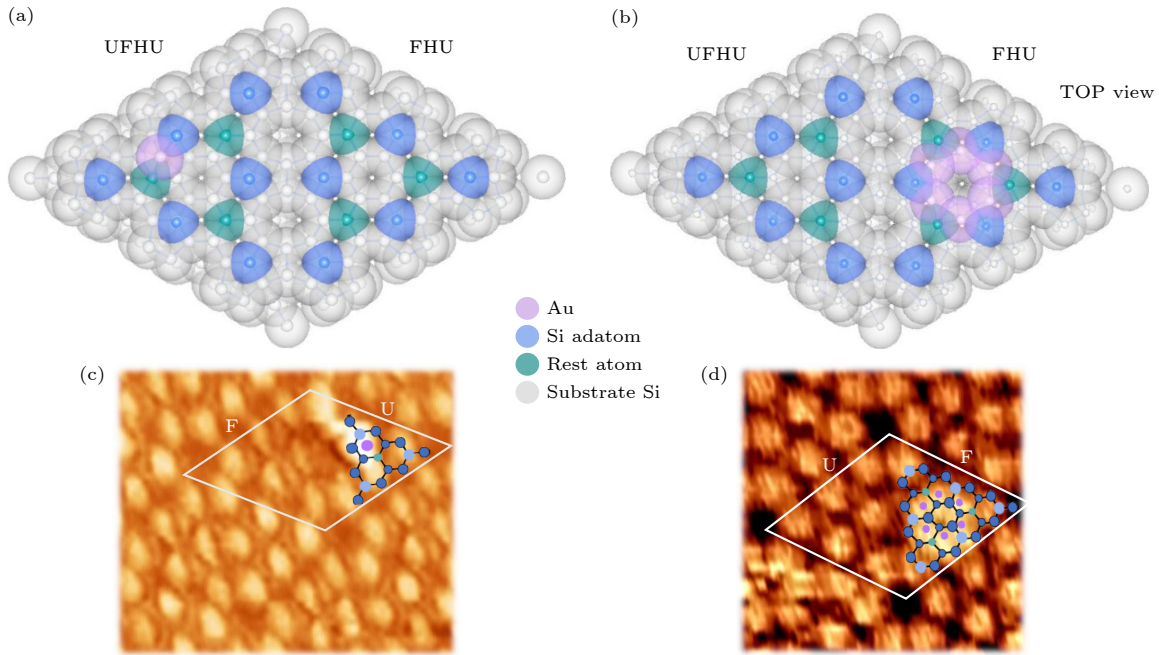


图 8 (a) Si (111)-(7×7) 表面的单个 Au 原子模型, (b) Si (111)-(7×7) 表面的 Au 团簇模型 (灰色和蓝色球是表面的亚表面 Si 原子和 Si 顶戴原子, 绿色球是剩余原子, 紫色球是 Au 原子); (c) Au 原子和 (d) Au 团簇吸附位置在对应 AFM 图上的示意图
 Fig. 8. (a) Model of Au atoms absorbed on Si (111)-(7×7) surface, (b) model of Au cluster absorbed on Si (111)-(7×7) surface (the gray and blue balls are subsurface Si atoms and Si adatoms on the surface, the green balls are rest atoms, the pink balls are Au atoms); Schematic of adsorption position on the corresponding AFM images of (c) Au atoms and (d) Au cluster.

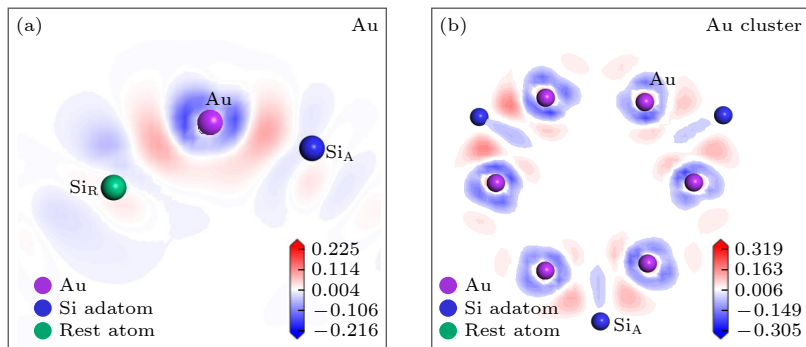


图 9 (a) 吸附在 Si(111)-(7×7) 表面高配位上的 Au 原子差分电荷密度分布; (b) 吸附在 Si (111)-(7×7) 表面 Au 团簇的差分电荷密度分布
 Fig. 9. (a) Differential charge density distribution of Au atom adsorbed on the high coordination of Si (111)-(7×7) surface; (b) differential charge density distribution of Au cluster adsorbed on Si (111)-(7×7) surface.

荷的增加. 图 9(a) 显示, 单个 Au 原子在吸附时易失去电子, 带正电, 形成 Au⁺, 电子转移到 Au-Si 之间, Au-Si 之间的成键主要由 Au 原子提供电子. Au-Si 之间电子布居数约为 0.8, Au-Si 之间会形成共价键. 图 9(b) 显示团簇中的 Au 原子失去部分电荷, Au 周围的电荷呈球形分布, Au-Si 间积聚的电荷量较大, 其共价性成份较高, 而 Au-Au 之间的成键存在着较为明显的金属性成分. 团簇中的共价性成分相对于单 Au 原子更高, 体系更为稳定. 这与上述 KPFM 测量结果显示一致. 在不同原子

位点上 LCPD 的下降是导致 KPFM 和偏置光谱成像中原子识别的原因. 关于产生这种局域接触势能差的原因, 本团队在文献 [17] 中已给出部分结论.

接下来对 LCPD 测量结果与理论计算结果进一步讨论分析, 理论上, 由于 Au 原子和 Si 原子本身的功函数存在差异, 绝对电势上就会有差异, 在 KPFM 测量结果的 CPD 上就会出现不同. 由 (2) 式考虑吸附 Au 原子表面上 Au 原子的 V_{CPD} 和未吸附 Au 原子表面上的 Si 的 V_{CPD} 分别为 [17]:

$$V_{\text{CPD}}(\text{Au}) = \frac{(\Phi_{\text{Au}} - \Phi_{\text{tip}})}{e}, \quad (7)$$

$$V_{\text{CPD}}(\text{Si}) = \frac{(\Phi_{\text{Si}} - \Phi_{\text{tip}})}{e}, \quad (8)$$

因 $\Phi_{\text{Au}} > \Phi_{\text{Si}}$ (功函数本身 $\Phi_{\text{Au}} = 5.1 \text{ eV}$, $\Phi_{\text{Si}} = 1.12 \text{ eV}$), 所以 $V_{\text{CPD}}(\text{Au}) < V_{\text{CPD}}(\text{Si})$.

根据图 5 中的结果, 当 $V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ 时, 探针-样品间距离较远, Au 原子尚未发生电荷转移, 为中性原子 (Au^0), 当 $V_{\text{bias}} = -0.2 \text{ V}$ 时, 探针-样品间距离靠近, Au 原子发生电荷转移, 带正电 (Au^+). 随着针尖-样品距离的变化, 偏压发生改变, 因在数值上 $V_{\text{CPD}} = V_{\text{Bias}}$, 近似可得 $V_{\text{CPD}}(\text{Au})$. 此外, KPFM 测量 V_{LCPD} 轮廓线的结果显示, 吸附 Au 原子表面上 Au 原子的 V_{LCPD} 低于未吸附 Au 原子表面上 Si 原子的 V_{LCPD} 约 6 mV, Au 团簇吸附位的 V_{LCPD} 比没有吸附 Au 的半单胞上的 Si 原子上方位点的 V_{LCPD} 低约 3 mV, 可得 $V_{\text{CPD}}(\text{Au}) < V_{\text{CPD}}(\text{Si})$ 和 $V_{\text{CPD}}(\text{Aucluster}) < V_{\text{CPD}}(\text{Si})$, 因为 V_{LCPD} 的局部减少表明样品必须施加更大的负偏压, 以补偿吸附原子上的正电荷, 所以单个 Au 原子和 Au 团簇均带正电荷.

进一步通过差分电荷密度的计算结果定量给出 Si 原子和 Au 原子之间得失电子的相对值, 结果显示, 单个 Au 原子在吸附过程中相比于 Si 原子表面确实的约失去了 0.08 个电子, 转移到 Si 原子表面上的 Si 原子, 而 Au 团簇在吸附过程中平均约失去 0.09 个电子, 说明吸附到 Si 原子表面的 Au 原子的电势会比没有吸附 Au 原子的 Si 原子表面的电势要低, 即 $V_{\text{CPD}}(\text{Au}) < V_{\text{CPD}}(\text{Si})$ 和 $V_{\text{CPD}}(\text{Aucluster}) < V_{\text{CPD}}(\text{Si})$. 吸附 Au 原子表面上 Au 原子的 V_{LCPD} 低于未吸附 Au 原子表面上 Si 原子的 V_{LCPD} , 在此理论计算与 KPFM 测量结果得到了一致的结果.

总之在短程力、LCPD 和差分电荷密度发生变化的距离范围内, 本文获得了理论和实验之间的合理一致性, 但需进一步考虑在实验中由于针尖尖端原子与表面接触时的电荷转移而引起的表面电荷的变化, 从而进一步对表面电势的变化进行影响.

4 结 论

本文利用 NC-AFM/KPFM 研究了室温下金在 Si(111)-(7×7) 表面的多位吸附电荷分布的特性. 原子尺度 Au 在 Si(111)-(7×7) 不同吸附位的

表面形貌与 LCPD 结果显示 Au 原子吸附有单原子和团簇形式. 其中, Au 团簇以 6 个原子为一组呈六边形结构吸附于 Si(111)-(7×7) 表面的层错半单胞内的 3 个中心原子位; 单个 Au 原子吸附于非层错半单胞的中心顶戴原子位. 根据原子间力谱获得的尖端顶点与不同原子位之间最大吸引力的差异, 可以将单 Au 原子与 Si 顶戴原子、Au 团簇区分开来, 实现原子识别. 最大吸引力揭示了位置依赖性, V_{LCPD} 图像揭示了电子分布. 单个 Au 原子和 Au 团簇在 Si 吸附原子位置上表现为亮点, 表现较亮的形貌和较暗的 LCPD, 表面单个 Au 原子和 Au 团簇为正电特性. 同时结合差分电荷密度计算解释了 Au/Si(111)-(7×7) 表面间电荷转移与 Au 的吸附特性. 表面差分电荷密度结果显示 Au 在吸附过程中发生电荷转移, 失去部分电荷, 使得吸附原子位置上的功函数局部减少. 揭示了金在 Si(111)-(7×7) 表面的多位吸附的原子结构和静电性质, 分析得到电子结构以及电子分布, 理论与实验结果一致. 在 Si(111)-(7×7) 表面上的 Au 团簇具有独特的原子结构, 通过利用这种独特的原子结构, 有可能开发出新颖的电子器件.

参考文献

- [1] Bocquet F, Nony L, Loppacher C, Glatzel T 2008 *Phys. Rev. B* **78** 035410
- [2] Abraham D W, Williams C, Slinkman J, Wickramasinghe H K 1991 *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** 703
- [3] Wen H F, Sugawara Y, Li Y J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 210701 (in Chinese) [温焕飞, 菅原康弘, 李艳君 2020 物理学报 **69** 210701]
- [4] Wen H F, Li Y J, Arima E, Naitoh Y, Sugawara Y, Xu R, Cheng Z H 2017 *Nanotechnology* **28** 105704
- [5] Wen H F, Miyazaki M, Zhang Q, Adachi Y, Li Y J, Sugawara Y 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 28331
- [6] Ma Z M, Shi Y B, Mu J L, Qu Z, Zhang X M, Li Q, Liu J 2017 *Appl. Surf. Sci.* **394** 472
- [7] Jia J F, Wang J Z, Liu X, Xue Q K, Li Z Q, Kawazoe Y, Zhang S B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3186
- [8] Wu K, Fujikawa Y, Nagao T, Hasegawa Y, Nakayama K S, Xue Q K, Wang E G, Briere T, Kumar V, Kawazoe Y, Zhang S B, Sakurai T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 126101
- [9] Hu L, Huang B, Liu F 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 176101
- [10] Arai T, Inamura R, Kura D, Tomitori M 2018 *Phys. Rev. B* **97** 115428
- [11] Tanishiro Y, Takahashi M, Takahashi S 1985 *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 1502
- [12] Zhang L, Jeon Y J, Shim H, Lee G 2012 *J. Vac. Sci. Technol. A* **30** 061406
- [13] Qu B, Hu J H, Li H, Li W J, Huang M L, Wu Q H 2015 *Surf. Interface Anal.* **47** 926
- [14] Liu Q, Fu Q, Shao X J, Ma X H, Wu X F, Wang K D, Xiao

- X D 2017 *Appl. Surf. Sci.* **401** 225
- [15] Li W, Ding W, Gong Y, Ju D 2021 *Surface. Coatings* **11** 281
- [16] Baranov D S, Vlaic S, Baptista, J, Cofler E, Stolyarov V S, Roditchev D, Pons S 2022 *Nano. Lett.* **22** 652
- [17] Wang H Y, Feng J, Wang X D, Wen Y, Wei J Y, Wen H F, Shi Y B, Ma Z M, Li Y J, Liu Jun 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 060702 (in Chinese) [王慧云 冯婕 王旭东 温阳 魏久焱 温焕飞 石云波 马宗敏 李艳君 刘俊 2022 物理学报 **71** 060702]
- [18] Zhou Y H 2007 *Ph. D. Dissertation*(Xiamen: Xiamen University) (in Chinese) [周颖慧 2007 博士学位论文 (厦门: 厦门大学)]
- [19] Wei J Y, Ma Z M, Wen H F 2020 *J. Chin. Electron Microsc. Soc.* **39** 122 (in Chinese) [魏久焱 马宗敏 温焕飞 2020 电子显微学报 **39** 122]
- [20] Yurtsever A, Sugimoto Y, Tanaka H, Abe M, Morita S, Ondráč M, Pou P, Pérez R, Jelínek P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155403
- [21] Pou P, Ghasemi S A, Jelinek P, Lenosky T, Goedecker S, Perez R 2009 *Nanotechnology* **20** 264015
- [22] Chen G, Xiao X D, Kawazoe Y, Gong X G, Chan C T 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115301
- [23] Wandelt K 1997 *Appl. Surf. Sci.* **111** 1
- [24] Gross L, Mohn F, Liljeroth P, Repp J, Giessibl F J, Meyer G 2009 *Science* **324** 1428
- [25] Huang Z, Lin Y, Han C, Han C, Sun Y Y, Wu K, Chen E 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 7944
- [26] Zhou Y H, Wu Q H, Li S P, Kang J Y 2007 *Surf. Rev. Lett.* **14** 657

Measurement of distribution of charge adsorbed on $\text{Au}_x/\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ surface on an atomic scale in ultra-high vacuum*

Feng Jie¹⁾²⁾³⁾ Guo Qiang¹⁾²⁾³⁾ Shu Peng-Li¹⁾²⁾³⁾ Wen Yang¹⁾²⁾³⁾
 Wen Huan-Fei¹⁾²⁾³⁾ Ma Zong-Min¹⁾²⁾³⁾† Li Yan-Jun¹⁾⁴⁾ Liu Jun¹⁾²⁾³⁾‡
 Igor Vladimirovich Yaminsky¹⁾⁵⁾

1) (*State Key Laboratory of Dynamic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

2) (*School of Instrument and Electronics, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

3) (*Shanxi Key Laboratory of Quantum Sensing and Precision Measurement, Taiyuan 030051, China*)

4) (*Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka 5650871, Japan*)

5) (*Advanced Technologies Center, Moscow State University, Moscow 119311, Russia*)

(Received 10 January 2023; revised manuscript received 6 March 2023)

Abstract

The physicochemical properties of Au atoms adsorbed on the surface on an atomic scale play a very important role in preparing nanodevices and surface catalysis. In this paper, we use frequency modulated Kelvin probe force microscopy (FM-KPFM) to study the multi-bit adsorbed charge distribution of Au on the surface of Si(111)-(7×7) at room temperature. Firstly, the surface topography and local contact potential difference (LCPD) of Au at different adsorption sites in Si(111)-(7×7) are successfully obtained by using home-made ultra-high vacuum Kelvin probe force microscopy. Secondly, we analyze the atomic characteristics of specific atomic positions of Au/Si(111)-(7×7) by force spectroscopy and potential difference, and realize the atomic identification. The adsorption characteristics of Au/Si(111)-(7×7) surface charge transfer and Au are explained by combining differential charge density calculations. The results show that Au atom adsorption mainly is in the form of single atom and cluster. Specifically, the Au cluster is adsorbed at the three central positions of Si(111)-(7×7) in a hexagonal structure of six atoms. Individual Au atoms are adsorbed to the positions of central adatoms of Si(111)-(7×7). At the same time, through the measurement of potential difference, it is known that a single Au atom and Au cluster lose electrons, presenting a positive electrical characteristic. The results of surface differential charge density show that Au undergoes charge transfer during adsorption, losing part of the charge, which locally reduces the work function at the position of the adsorbed atom. In the range of distances where short-range forces, local contact potential energy differences and differential charge densities change, the theoretical results and experimental results are in reasonable agreement.

Keywords: Kelvin probe force microscopy, Si(111)-(7×7), local contact potential difference, surface charge

PACS: 07.79.Lh, 61.05.-a, 68.37.-d, 73.40.Cg

DOI: 10.7498/aps.72.20230051

* Project supported by the International Cooperation and Exchange Project of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62220106012), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51727808, 61874100, 51922009), the Shanxi Outstanding Youth Fund, China (Grant No. 202103021221007), and the Fund for Shanxi “1331” Project Key Subjects Construction (Grant No. 1331KSC).

† Corresponding author. E-mail: mzmncit@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: liuj@nuc.edu.cn



超高真空原子尺度 $\text{Au}_x/\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ 表面吸附的电荷分布测量

冯婕 郭强 舒鹏丽 温阳 温焕飞 马宗敏 李艳君 刘俊 伊戈尔·弗拉基米罗维奇·雅明斯基

Measurement of distribution of charge adsorbed on $\text{Au}_x/\text{Si}(111)-7 \times 7$ surface on an atomic scale in ultra-high vacuum

Feng Jie Guo Qiang Shu Peng-Li Wen Yang Wen Huan-Fei Ma Zong-Min Li Yan-Jun Liu Jun
Igor Vladimirovich Yaminsky

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 110701 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230051

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230051>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

室温超高真空环境原子尺度 $\text{Au}/\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ 不定域吸附的局域接触势能差测量技术

Measurement of local contact potential difference of atomic scale $\text{Au}/\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ delocalized adsorption state in room-temperature and ultra-high vacuum environment

物理学报. 2022, 71(6): 060702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211853>

二氧化钛亚表面电荷对其表面点缺陷和吸附原子分布的影响

Effects of subsurface charge on surface defect and adsorbate of rutile $\text{TiO}_2(110)$

物理学报. 2020, 69(21): 210701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200773>

钙钛矿太阳能电池研究进展: 空间电势与光电转换机制

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

物理学报. 2019, 68(15): 158401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

基于原子力显微镜的石墨烯表面图案化摩擦调控

Controllable nano-friction of graphene surface by fabricating nanoscale patterning based on atomic force microscopy

物理学报. 2020, 69(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200124>

功能化原子力显微镜在纳米电介质材料性能研究中的应用进展

Progress of application of functional atomic force microscopy in study of nanodielectric material properties

物理学报. 2022, 71(24): 240701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221462>

硅石墨烯 $g\text{-SiC}_7$ 的Si分布和结构的第一性原理研究

First principles study of distributions of Si atoms and structures of siligraphene $g\text{-SiC}_7$

物理学报. 2021, 70(19): 196101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210621>