

## Ag(111)和Au(111)上铋的初始生长行为

胡金平 何丙辰 王红兵 张欢 黄朝钦 谢磊 郭晓 梁兆峰 陈石 黄寒 宋飞

## Initial growth behavior of bismuth on Ag(111) and Au(111)

Hu Jin-Ping He Bing-Chen Wang Hong-Bing Zhang Huan Huang Chao-Qin Xie Lei Guo Xiao  
Liang Zhao-Feng Chen Shi Huang Han Song Fei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 026101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211360

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211360>

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

#### 二维拓扑绝缘体的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy study on two-dimensional topological insulators

物理学报. 2019, 68(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191631>

#### 铁基超导体的扫描隧道显微镜研究进展

Studies of scanning tunneling spectroscopy on iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181818>

#### Bi(110)薄膜在NbSe<sub>2</sub>衬底上的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy research of Bi(110) thin films grown on NbSe<sub>2</sub>

物理学报. 2018, 67(17): 170701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180977>

#### 表/界面水的扫描探针技术研究进展

Recent advances in probing surface/interfacial water by scanning probe microscopy

物理学报. 2019, 68(1): 016802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182201>

#### InGaAs(110)解理面的扫描隧道谱的理论诠释

Theoretical explanation of scanning tunneling spectrum of cleaved (110) surface of InGaAs

物理学报. 2021, 70(19): 196801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210419>

#### 单层FeSe薄膜/氧化物界面高温超导

Interface enhanced superconductivity in monolayer FeSe film on oxide substrate

物理学报. 2018, 67(20): 207415 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181681>

## Ag(111) 和 Au(111) 上铋的初始生长行为\*

胡金平<sup>1)2)3)</sup> 何丙辰<sup>4)</sup> 王红兵<sup>1)2)</sup> 张欢<sup>1)2)</sup> 黄朝钦<sup>1)2)</sup> 谢磊<sup>5)</sup>  
郭晓<sup>6)</sup> 梁兆峰<sup>5)</sup> 陈石<sup>4)</sup> 黄寒<sup>6)†</sup> 宋飞<sup>1)2)5)‡</sup>

1) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海同步辐射光源, 上海 201800)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (华南师范大学附属中学, 广州 510630)

4) (澳门大学应用物理及材料工程研究院, 澳门 999078)

5) (中国科学院上海高等研究院, 张江实验室, 上海 201200)

6) (中南大学物理与电子学院, 长沙 410083)

(2021 年 7 月 22 日收到; 2021 年 9 月 13 日收到修改稿)

半金属铋 (Bi) 的表面合金具有的 Rashba 效应, 和其具体结构性质有重要关联. 本文结合扫描隧道显微镜 (STM) 和密度泛函理论 (DFT), 系统地研究了 Bi 原子在 Ag(111) 和 Au(111) 上的不同初始生长行为. 在室温 Ag(111) 上, 连续的  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  合金薄膜会优先在 Ag 台阶边缘形成; 在 570 K Ag(111) 上, 随着覆盖度增加到 0.33 分子层 (ML), Bi 优先取代配位数低的台阶边原子并从单原子随机分布转变为长程有序的  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  合金相; 随着覆盖度增加,  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  通过退合金过程转变成  $p \times \sqrt{3}$  结构的 Bi 膜. Bi 在室温和 570 K 的 Au(111) 上的生长行为一致: 在覆盖度低于 0.40 ML 时, Bi 会优先吸附在配位为 5 的 Au 原子上, 并以单原子和团簇的形式分别分散在 Au(111) 的密堆积区域和鱼骨纹重构的拐角处; 随着覆盖度增加到 0.60 ML, 无序的 Bi 会逐渐转变成长程有序的  $(\sqrt{37} \times \sqrt{37})$  相; Bi 的吸附会导致 Au(111) 表面应力逐步释放. Bi 在 Ag(111) 和 Au(111) 上的不同生长行为表明, Bi 原子与衬底之间的相互作用起着关键作用.

**关键词:** 半金属 Bi, Ag(111), Au(111), 扫描隧道显微镜

**PACS:** 61.05.-a, 62.23.Kn, 68.03.Cd, 68.37.Ef

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211360

## 1 引言

半金属 Bi 的电子有效质量小, 平均自由程长 ( $\sim 1$  mm); 在常温下费米波长长 ( $\sim 40$  nm)<sup>[1,2]</sup>. 大量的研究发现体相 Bi 的低指数面——Bi(111), Bi(110) 和 Bi(100)——具有半金属特性<sup>[3–6]</sup>, 但由于电子较强的自旋-轨道耦合, Bi 膜比体相具有更强的金属性<sup>[7]</sup>; 纳米结构的 Bi 也因量子效应而具

有许多新奇的物理性质<sup>[8–11]</sup>: 可以从半金属转变成半导体, 具有较高的热电效率和较高的超导转变温度, 因此研究半金属 Bi 的表面性质具有重要意义<sup>[12–14]</sup>.

为了更好地研究 Bi 表面的结构和电子性质, 在各种衬底上制备高质量的 Bi 膜就尤为重要. 自下而上的方法, 例如化学气相沉淀 (CVD)、物理气相沉淀 (PVD) 和分子束外延 (MBE), 可用来制备高质量的 Bi 膜<sup>[15–18]</sup>. 利用 MBE 方法可以在氢钝

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11874380, 11874427) 和国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA1600802) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: physhh@csu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: songfei@sinap.ac.cn

化的 SiC (0001) 上制备出具有蜂窝状结构的二维拓扑绝缘体铋烯<sup>[19]</sup>, 在 Si (111)  $7 \times 7$  表面制备出具有蜂窝状晶格的二维拓扑绝缘体多层 Bi 膜<sup>[20]</sup>; 可以在 140 K 的高度有序热解石墨 (HOPG) 衬底上制备出具有蜂窝状结构的 Bi 膜, 进而得到具有拓扑性质的双层六方和四方结构的 Bi 异质结<sup>[21,22]</sup>; 可以在被石墨烯覆盖的 SiC(0001) 衬底上生长出半导体性质的 Bi 纳米线<sup>[23]</sup>. 在贵金属 (Ag(111) 和 Cu(111)) 表面, Bi 会先形成具有显著 Rashba 效应的长程有序的表面合金相, 然后通过退合金过程形成单层或多层 Bi 膜<sup>[8]</sup>. 不同的是, 在 Au(111) 表面, Bi 会先形成无序相, 再形成长程有序的  $\sqrt{37} \times \sqrt{37}$  相<sup>[24]</sup>. Bi 在 Ag(111) 和 Au(111) 上不同的初期生长行为背后的驱动力还有待进一步研究.

本文主要利用 STM 对比研究 Bi 在室温和 570 K 的 Ag(111) 和 Au(111) 上的初期生长行为, 研究了覆盖度和温度对 Bi 生长过程的影响, 揭示了表面扩散在初期生长中的重要作用; 基于 DFT 的计算研究揭示了 Bi 在 Ag(111) 和 Au(111) 上的生长差别在于二者表面原子配位数不同导致表面原子和 Bi 原子的相互作用不同. Ag(111) 表面是平整的平面, 表面原子的配位数一致, 因此 Bi 原子在 Ag(111) 表面可以均匀分布; 与之不同的是, 由于应力的存在, Au(111) 表面会发生鱼骨纹重构, 表面原子配位数并不能保持一致, Bi 原子会优先吸附在低配位数位点, 随后吸附在高配位数位点.

## 2 实验方法

为了去除表面杂质和扩大表面台面, Ag(111) 和 Au(111) 单晶在制备腔中用能量为 1.2 和 0.8 keV 的氩离子轰击样品 15 min; 以不同能量轰击样品后, 将样品退火至不同温度, Au(111), Ag(111) 退火至 673 K 和 573 K 并分别保温 20 min<sup>[25,26]</sup>. 经过氩离子轰击和退火处理后, 用 STM 检测样品表面是否平整. 当样品表面没有吸附杂质以及含有超过 100 nm<sup>2</sup> 的台面, 则表明样品处理干净. 贵金属单晶处理完成后, 利用四源分子源将 Bi 蒸发并沉积到金属衬底上. 在蒸 Bi 之前, 需要进行除气处理; 在沉积过程中, 利用晶振监测 Bi 的沉积速率.

STM 测量是在 FERMI SPM (Scienta Omicron) 中进行的, 腔体压强优于  $2 \times 10^{-8}$  Pa<sup>[25]</sup>. 用液氮将 STM 扫描头内的样品和 Pt/Ir 针尖冷却至

78 K; 待样品温度稳定后 (温飘小于 4 mK/min), 开始采用恒流模式扫描样品, 在扫描过程中, 样品接地, 针尖施加偏置电压. 最后, 利用 WSxM 软件对高质量 STM 图像进行处理<sup>[27]</sup>.

采用维也纳从头计算模拟包 (VASP) 进行 DFT 计算<sup>[28,29]</sup>. PBE 泛函, 第三代范德瓦耳斯色散校正 (DFT-D3) 和 PAW 一起使用来优化模型结构<sup>[30,31]</sup>. 平面波截止能量为 500 eV,  $K$  点的采样密度为  $3 \times 3 \times 1$ , 基于这些采样方式, 获得比较真实可靠的计算结果<sup>[32]</sup>. 在结构优化过程中, 铋与衬底 Ag(111), Au(111) 一起优化, 直到每个原子上的力下降到 0.02 eV/Å 以下及体系总能量差小于  $10^{-5}$  eV, 则认为结构优化完成.

## 3 结果与讨论

### 3.1 常温 Ag(111) 与 Au(111) 上的初始生长过程

在常温 Ag(111) 表面沉积 0.10 原子层 (ML) Bi, 不规则的岛状结构首先出现在变得蜿蜒曲折的 Ag 台阶两侧, 如图 1(a) 所示. 长在下台面上的岛的高度约为 2.80 Å, 比单层 Ag 约厚 0.50 Å, 这与上台面不规则岛比上台面约高 0.50 Å 一致, 说明这些结构是直接生长在 Ag 基底上的. 原子分辨的 STM 图 (图 1(b)) 显示这些不规则岛由沿  $\langle 1\bar{2}1 \rangle_{\text{Ag}}$  的亮点按六角密排而成. 图中剖面线显示亮点之间的距离平均为 5.10 Å, 即为 Ag 晶格常数 2.889 Å 的  $\sqrt{3}$  倍, 说明这些不规则结构为改变 Ag 台阶形貌的分枝形 Ag<sub>2</sub>Bi. 这些结果表明室温下 Ag(111) 表面上 Bi 的吸附并不是热力学主导的过程, 而是由扩散行为主导的动力学过程<sup>[33]</sup>. 之前的研究表明, 沉积在 Ag(111) 台面上的 Bi 原子倾向于取代一颗 Ag 原子, 稳定地吸附在表面上 (图 1(d)). 这里, 我们发现, Bi 原子很少会停留在 Ag 台面上 (图 1(c)), 绝大部分会扩散到台阶附近. 这可归因于贵金属表面台阶附近电负性较高, 会优先吸附外来原子或分子<sup>[34,35]</sup>. Bi 原子在台面上的吸附能是 -1.190 eV, 在台阶边的吸附能是 -1.781 eV, 这说明 Bi 原子更容易吸附在台阶边聚集成 Ag<sub>2</sub>Bi. 这种分枝形 Ag<sub>2</sub>Bi 岛在台阶两侧不对称生长说明 Ag<sub>2</sub>Bi 单元在上下两个台面具有不同的扩散行为. 当 Bi 原子最初吸附在台阶边缘时, 虽然不需要发生取代反应, 但是影响台阶处 Ag 原子的稳定性和电荷分布:

一方面导致台阶重构,破坏原有的笔直的 Ag 台阶;另一方面使上台面的 Ag 活化,沉积到上台面的 Bi 原子会扩散过来并优先取代这附近的 Ag 原子,由于取代 Ag 原子的势垒较大,在上台面形成的不连续的小片的  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  岛的枝状结构较为短小 [36,37]. 同时,这些被 Bi 原子取代的 Ag 原子以及 Ag 表面

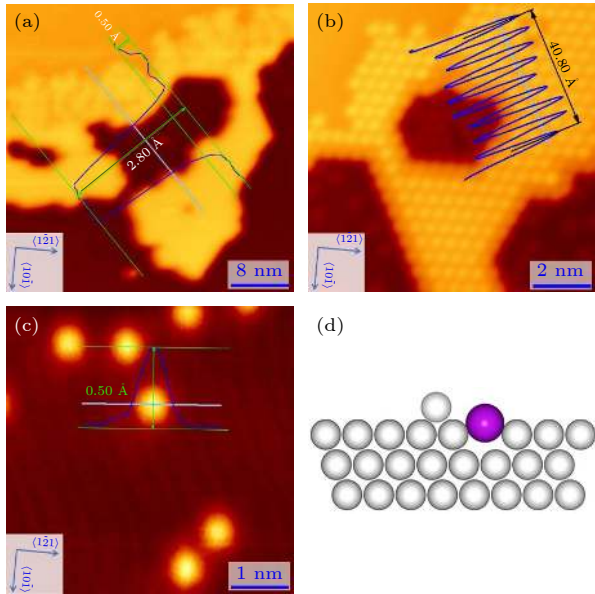


图 1 0.10 ML Bi 原子沉淀到 Ag(111) 表面的 STM 图 (a) 大面积的 STM 图, 图中包含 Ag(111) 台阶, 在台阶处有大量的 Bi 原子聚集; (b) 图 (a) 中靠近台阶边的放大图; (c) 图 (a) 中台面上的放大图; (d) Bi 原子嵌入到 Ag(111) 表面的模型图; Ag 原子: 白色; Bi 原子: 紫色. 图中标尺和整个图的比例为 1:5

Fig. 1. STM images of 0.10 ML Bi deposited on Ag(111) surface: (a) Large scale STM image contains Ag(111) step where an amount of Bi atoms are aggregated; (b) high-resolution STM image is obtained at step edge in Figure (a); (c) high-resolution STM image is obtained far away the step edge in Figure (a); (d) model structure of Bi atom embedded in Ag(111) surface. Ag atom: white; Bi atom: purple. The scale ruler of images in Figure (a)–(c) images is 1:5.

上本来固有的单个 Ag 原子会呈气态在表面扩散, 并和在台面上扩散的 Bi 原子聚集形成  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  团簇, 在台面上扩散直到吸附在台阶处的  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  岛上. 这可以解释为什么没有纯的 Ag 岛或者 Bi 岛形成. 这些下台面上的分支状的  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  岛具有更长的结构, 说明在下台面上的扩散系数更大. 继续增加 Bi 的覆盖度, 会形成含有较多点空位的多畴的长程有序  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构, 即  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  单层 Bi 膜; 随着覆盖度超过 0.33 ML, 开始发生退合金过程形成准单层 Bi(110) 膜 [24].

和 Ag(111) 不同的是, 干净的 Au(111) 会因为应力发生重构形成鱼骨纹结构, 导致表面原子间距不同, 如图 2(a) 所示. 不同方向位错线交汇形成由配位数为 5 的 Au 原子组成的拐角; 由于构成位错点的 Au 原子配位数比其他区域的 Au 原子低, 因此拐角上的 Au 原子可以成为成核位点 [38,39]. 在室温 Au(111) 上沉积 0.04 ML Bi, 不同于前面关于 Ag(111) 上的讨论, Bi 原子并没有在 Au 台阶附近形成明显六角密排的分枝形岛状结构, 而是随机地分布在表面上 (图 2(b)). Bi 在 Au(111) 表面扩散过程中, 会优先被那些低配位的 Au 原子捕获形成顶吸附的团簇, 如图 2(b) 中白色椭圆中不规则结构. 这些团簇的分布明显不同于干净 Au(111) 上拐角的分布, 说明 Bi 和 Au 之间有明显的相互作用, 改变了 Au 本来的重构. 这些团簇中是否含有 Au 原子以及其具体的结构还有待进一步实验验证. 除了表面原子结构方面的差别外, Au(111) 和 Ag(111) 的另一主要区别在于表面功函数: Au(111) 的表面功函数为 5.4 eV, 远高于 Ag(111) 的 4.4 eV. Bi 薄膜的表面功函数约为 4.2 eV, 当 Bi 沉积到 Au(111) 上时, 除了将 Au(111) 表面延伸到真空的

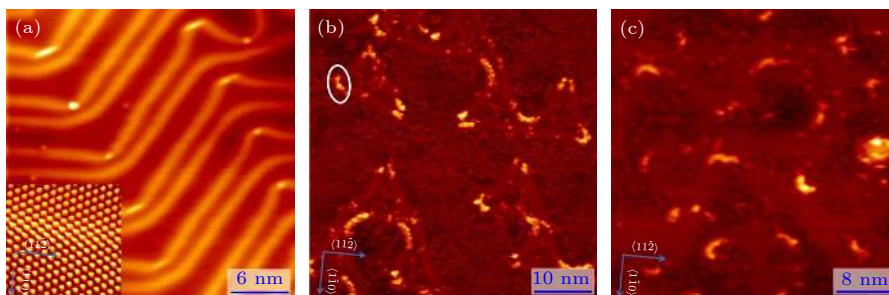


图 2 (a) 干净的 Au(111) STM 图, 左下角插图是 Au(111) 原子分辨; (b), (c) 在常温 Au(111) 表面沉积 0.04 ML, 0.15 ML Bi. Fig. 2. (a) Large-scale STM image of cleaning Au(111) surface. The bottom left inset shows the atomic resolution STM image of Au(111) surface; (b), (c) different amounts of Bi are deposited on Au(111) surface of Au(111) at room temperature. The coverage of (a), (b) is 0.04 ML, and 0.15 ML, respectively.



电子态压回体材料 (push-back effect) 外, Bi 原子的部分电子会转移到 Au 基底去, 所以吸附的 Bi 会带一定的正电. 由于这种正电荷之间的库伦排斥力的存在, 吸附在 Au 表面其他位置的 Bi 原子不能形成致密的吸附层, 在低温 STM 扫描时呈现出随机分布, 如图 2(b) 所示. 继续提高 Bi 覆盖度至 0.15 ML, 仍有被 Bi 团簇覆盖拐角的鱼骨纹重构存在, 如图 2(c) 所示, 但其他区域 Bi 原子排列的更加密集. 统计数据表明, 在 Bi 覆盖度逐步增加到 0.15 ML 的过程中, 最近 Bi 原子间距由 1.27 nm (0.01 ML) 逐步减小到 0.87 nm (0.04 ML) 再减小到 0.66 nm (0.15 ML), 再次确认吸附层的 Bi 原子之间存在排斥作用. 然而, 不同于 Ag(111) 上 CuPc 间排斥力主导的长程有序结构, 这里排斥力不能主导 Bi 形成长程有序结构. 在 0.40 ML 覆盖度时, 虽然 Au 表面的鱼骨纹重构完全消失, 但是 Bi 吸附层仍然保持无序. 在 0.50 ML 覆盖度附近时, Bi 会呈现一种缺陷较多的  $5 \times 5$  的重构<sup>[40]</sup>.

### 3.2 高温 Ag(111) 与 Au(111) 上的生长过程

提升基底温度可以增强 Bi 原子在表面扩散的动能, 进而越过亚稳态的势阱, 形成更完美的长程有序结构. 图 3 展示了 Bi 在 570 K 的 Ag(111) 表面上的生长过程. 在 0.10 ML 覆盖度, 不再有分枝状的  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  岛出现, Bi 原子以单原子形式随机地分散在 Ag(111) 表面 (图 3(a)). 插入的剖面线显示 Bi 原子比 Ag(111) 表面高 0.50 Å; 说明 Bi 原子是嵌入到 Ag(111) 表面. 沿着 Ag 台阶, Bi 原子形成串珠结构的一维纳米链, 说明 570 K 时, Bi 原子在台阶处仍有较大的吸附能; 但是表面 Ag 原子 (包括从台面上取代出来的 Ag 原子) 可以克服 Bi 原子的影响回到台面中去, 即  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  之间的结合能小于 74.44 meV, Bi-Ag 合金单体无法在高温下稳定存在, 因此, 在台阶边无法观测到  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  岛状结构. 在 0.25 ML 覆盖度时, Bi 原子在 Ag(111) 上形成沿  $\langle 1\bar{2}1 \rangle_{\text{Ag}}$  随机取向的短程有序珍珠链结构, 长度介于 3—10 个原子间距 (5.00 Å) 之间, 如图 3(b) 所示, 表明 Bi 原子取代了表面的 Ag 原子; 对应的傅里叶变换 (FFT) 图中仅有六边形晕, 没有明显的斑点, 说明在此覆盖度下 Bi 的分布仅是短程有序的. 进一步提高 Bi 覆盖度至 0.31 ML, 表面会形成带有较多点缺陷和线缺陷的  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  合金层 (图 3(c)), 对应的 FFT 图中有明显的六度对称的斑点, 说明

长程有序. 将覆盖度提高至 0.33 ML, 表面会形成完美的  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  合金层 (图 3(d)), 图中亮暗点对应着一对 Frenkel 缺陷. 相应的低能电子衍射 (LEED) 图清楚地展示了两套六度对称明锐的衍射斑点: 外层六个斑点 (黄圈) 来自 Ag 基底, 内层 6 个斑点 (红圈) 来自  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  合金层, 不明显的衍射背景表明样品高度有序<sup>[41]</sup>.

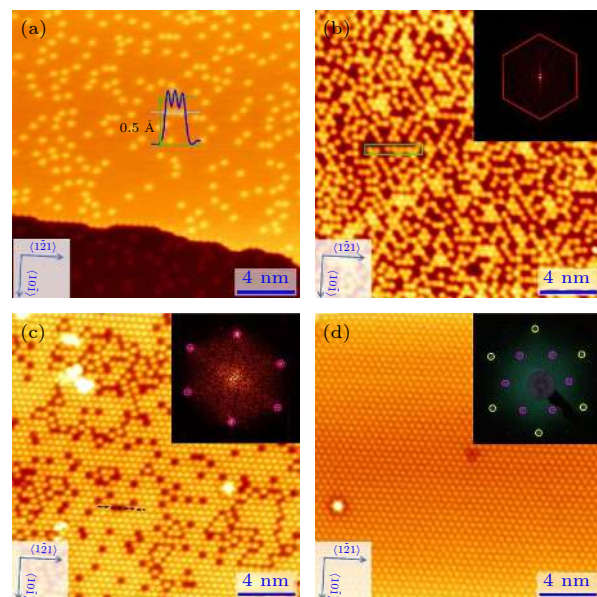


图 3 在 570 K 的 Ag(111) 衬底上沉淀不同覆盖度的 Bi 原子 (a) 0.10 ML; (b) 0.25 ML; (c) 0.31 ML; (d) 0.33 ML. (b), (c) 中的插图是 FFT 变换; (d) 中的插图是 LEED 图, 黄色圆圈中的点是 Ag(111) 的第一级衍射斑点, 品红色圆圈中的点是  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构的第一级衍射斑点; (c) 中的黑色虚线标明了三个原子长度的线缺陷. 图中标尺和整个图的比例为 1:5

Fig. 3. Bi atoms were deposited on Ag(111) surface with 570 K: (a) 0.10 ML; (b) 0.25 ML; (c) 0.31 ML; (d) 0.33 ML. The insets are FFT transform in Figure (b) and (c). The inset is a LEED image where the dots in the yellow circle are the first order diffraction spots of Ag(111) and the dots in the magenta circle are the first order diffraction spots of the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  structure in (d). The black dotted line in c indicates a line defect of three atomic lengths. The scale ruler of images in Figure (a)–(d) images is 1:5.

在完美的  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构上, 继续蒸镀 0.07 ML Bi, Bi 会聚集形成岛状结构, 如图 4(a) 所示.  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  合金相是处于亚稳态的过渡态, 很容易和 Bi 原子相互作用发生退合金过程, 对 Bi 原子的扩散有较大的抑制, 所以岛状结构会零星地分布在合金表面. 剖面图显示岛状结构比  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构高 2.10 Å, 结合左下角岛状结构的原子分辨的 STM 图得出岛状结构是单层  $p \times \sqrt{3}$  Bi 膜<sup>[8,42,43]</sup>. 有趣的是, 在每

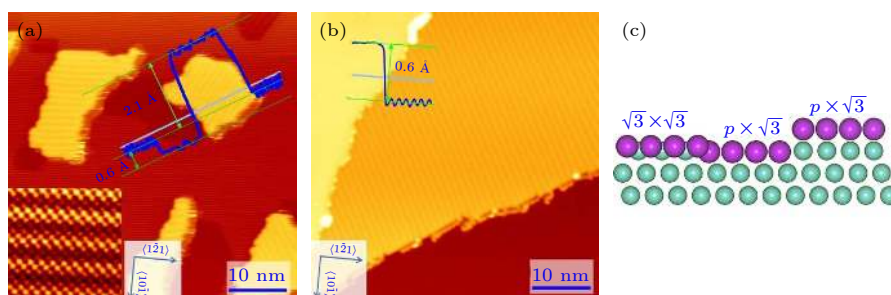


图 4 在常温和加热 570 K 的情况, Bi 膜退合金过程 (a) 在保持常温的  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构上再沉淀 0.07 ML Bi 得到的 STM 图, 左下角插图是单层  $p \times \sqrt{3}$  结构的原子分辨图; (b) 在图 (a) 的基础上, 将样品加热至 570 K 并保温 10 min 得到的 STM 图; (c)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构和  $p \times \sqrt{3}$  结构交界处的侧视图. Ag 原子: 蓝绿色; Bi 原子: 紫色. 图中标尺和整个图的比例为 1:5

Fig. 4. Observation of Bi film alloying-to-dealloying transition at room temperature and 570 K: (a) 0.07 ML Bi was deposited on  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  structure kept at room temperature. The bottom left inset shows the atomic resolution STM image of  $p \times \sqrt{3}$  structure; (b) heating the sample to 570 K and holding for 10 min; (c) side view of  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  structure and  $p \times \sqrt{3}$  structure. Ag atom: blue-green; Bi atom: purple. The scale ruler of images in Figure (a)–(b) is 1:5.

个岛状结构的毗邻区域存在大小不一的坑, 高度比  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构低 0.60 Å, 条纹与岛状结构一致即坑内结构也是  $p \times \sqrt{3}$  结构. 在合金相向非合金相的转变过程中, 多余的 Bi 原子会置换合金结构中的 Ag 原子. 当 Bi 原子的覆盖度达到 0.66 ML 时,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构会全部转变成  $p \times \sqrt{3}$  结构, 即一个 Bi 原子可以置换合金结构中的两个 Ag 原子; 被置换出来的 Ag 原子会就近挤入合金结构中, 将 Bi 原子从合金结构中替换出来, 从而将合金结构还原为完整的 Ag(111) 面<sup>[44]</sup>. 被 Ag 原子置换出来的 Bi 原子会和后续沉淀的 Bi 原子共同形成岛状  $p \times \sqrt{3}$  结构, 模型结构如图 4(c) 所示. 在整个置换过程中一个 Bi 原子可以从合金结构中置换出两个 Ag 原子, 一个 Ag 原子可以从合金结构中置换出一个 Bi 原子, 因此, 坑内  $p \times \sqrt{3}$  结构的面积会比岛状  $p \times \sqrt{3}$  结构的面积小, 如图 4(a) 所示. 由于被置换出来的 Ag 原子迁移较难, 因此高度不同的  $p \times \sqrt{3}$  结构会毗邻出现.

通过退合金过程, 从合金相脱离出来的 Ag 原子自发聚集形成最稳定的 Ag(111) 面; 由于新形成的 Ag(111) 面积小, 表面增原子数量少, Bi 原子在新形成的 Ag(111) 表面只形成岛状  $p \times \sqrt{3}$  结构, 这意味着需要在表面增原子的辅助, Bi 才能形成合金相. Bi 原子嵌入到 Ag(111) 表面比吸附在表面更稳定, 因此样品被退火至 570 K 后, 岛状  $p \times \sqrt{3}$  结构的 Bi 原子会重新嵌入到表面形成合金相, 多余的 Bi 原子又会将合金相转变成高度较低的  $p \times \sqrt{3}$  结构. 在高温的情况下, 原子迁移能力增强, 常温下被  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构分割开的  $p \times \sqrt{3}$  结构

会聚集形成一个面积更大的区域, 如图 4(b) 所示. 虽然结构发生重组, 但是 Bi 原子的嵌入方式没有改变,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构仍然比  $p \times \sqrt{3}$  结构高 0.60 Å.

Bi 原子在常温和 570 K 的 Ag(111) 衬底上通过不同的生长方式形成合金结构: 在常温下, 表面增原子和 Bi 形成 Bi-Ag 合金单体扩散形成多畴区  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构吸附在 Ag(111) 表面; 在 570 K 的情况下, Bi 以嵌入式的方式和表面原子共同形成  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构且只有一个畴区. 与 Ag(111) 不同的是, Bi 原子比 Au 原子半径大 18.5%, 二者电负性的差值大于和 Bi 和 Ag 的差值, 因此 Bi 原子在 Au(111) 表面无法形成合金相, 即使将衬底加热至 570 K 也无法促使 Bi 原子置换表面 Au 原子.

在 570 K 的 Au(111) 表面沉积 0.02 ML Bi, 大部分的 Bi 吸附在鱼骨纹拐角处并形成高亮的点; 少部分的 Bi 原子吸附在 hcp/fcc 区域并以单原子形式存在, 如图 5(a) 所示. 高分辨 STM(图 5(b)) 显示吸附在拐角处的高亮的点是由 7 个 Bi 原子组成的团簇, 中间 3 个 Bi 原子成三角形排列, 外围被 4 个 Bi 原子包裹. 继续提高覆盖度至 0.18 ML, Bi 团簇依然是吸附在鱼骨纹的拐角处, 但吸附在 hcp 和 fcc 位置的 Bi 单原子数量明显增加, 如图 5(c) 所示. 高分辨 STM 图 (图 5(d)) 显示, Bi 团簇结构没有发生变化, 依然是由 7 个排列方式一样的 Bi 原子组成. 因此, 鱼骨纹重构可以调控 Bi 原子在 Au(111) 表面的吸附顺序: 优先吸附在拐角处形成团簇, 随后以单原子形式吸附在 hcp/fcc 区域. 同样地, Bi 也可以调控 Au(111) 表面重构.

与干净的 Au(111) 表面鱼骨纹相比, Bi 的吸



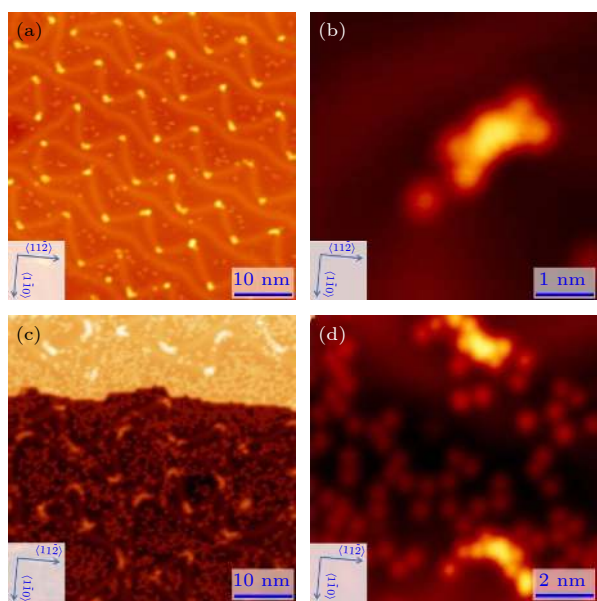


图 5 低覆盖度下, Bi 原子调控鱼骨纹形状 (a), (c) 570 K 的 Au(111) 衬底上蒸镀 0.02 ML, 0.18 ML Bi 原子; (b), (d) 分别是图 (a) 和图 (c) 的放大图

Fig. 5. Bi atoms regulate the shape of herringbone below 0.18 ML: (a), (c) 0.02 ML and 0.18 ML Bi is deposited on Au(111) surface with 570 K; (b), (d) high-resolution STM images of Figure(a) and Figure (c), respectively.

附导致鱼骨纹结构发生扭曲<sup>[45]</sup>. 随着 Bi 原子覆盖度的增加, Au(111) 表面重构无序度增加, 如图 5 所示. 在 0.02 ML 覆盖度, 锯齿形的鱼骨纹变成振幅不同的正弦波形; 只有振幅较大的正弦波形鱼骨纹拐角被 Bi 团簇覆盖, 振幅较小的正弦波形鱼骨纹上基本上没有 Bi 原子吸附. Bi 团簇的选择性吸附说明在覆盖度低于 0.02 ML, 鱼骨纹的扭曲主要是由 Bi 团簇的吸附引起. 继续增加覆盖度至 0.18 ML, 鱼骨纹形状再次发生变化, 从正弦波形变成无序的蛇形. 虽然鱼骨纹结构不断发生变化, 但 Bi 团簇依然只吸附在拐角, Bi 单原子吸附在其他位置: 大部分吸附在 hcp 和 fcc 位置, 少量吸附在位错线上. 随着覆盖度从 0.02 ML 增加至 0.18 ML, Bi 团簇依然吸附在鱼骨纹拐角, 但 Bi 单原子数量明显增加, 因此, 在这个过程中, Au(111) 表面应力的变化主要是由于 Bi 单原子引起的. 基于 STM 数据统计, 在  $50 \text{ nm}^2$  的区域内, 当覆盖度为 0.02 ML 时, Bi 团簇的数量为 57, 覆盖度增加至 0.18 ML, Bi 团簇数量减少至 28. Bi 团簇数量减少意味着部分拐角消失, 说明由一对 Au 原子组成的位错点减少, 因此, Bi 原子沉积引起鱼骨纹结构的变化会伴随着 Au 原子从表面释放出来, 进而影响表面应力<sup>[46,47]</sup>.

由于 Au(111) 衬底保温在 570 K, 被释放出来的 Au 原子会扩散至台阶边并融入台阶, 所以在台面上没有观测到由 Au 原子组成的团簇; 图 5(c) 中的台阶边变得不规则进一步说明有 Au 原子融入到台阶边.

随着 Bi 原子覆盖度的提高, 被释放的 Au 原子数量增加, 促使 Au(111) 表面应力逐步释放, 表面重构逐渐消失. 当 Bi 的覆盖度增加至 0.40 ML, Au(111) 表面鱼骨纹重构完全消失. 除了表面结构发生变化外, 团簇的结构也发生明显变化, 如图 6(a) 所示. 高分辨的 STM 图 (图 6(b)) 显示团簇是高亮的椭圆形亮点, 无法分辨团簇中 Bi 原子的排列方式; Bi 单原子是亮度较暗的圆点. 团簇和单原子亮度的差别是电子态不同导致的, Bi 团簇是多个 Bi 原子聚集在一起形成的, 电子态比较集中, 而单原子是分散分布, 电子态分散, 因此团簇会比单原子亮度大. 继续增加 Bi 的覆盖度至 0.60 ML, Bi 开始出现有序结构, 如图 6(c) 所示. 图 6(c) 中存在亮度不同的两个区域: 亮度较暗的区域由单原子组成, 亮度较亮的区域由团簇组成. 单原子形成有序的六元环结构即  $\sqrt{37} \times \sqrt{37}$  结构, 如图 6(d) 所示.  $\sqrt{37} \times \sqrt{37}$  结构与石墨烯的蜂窝状结构有所不同,

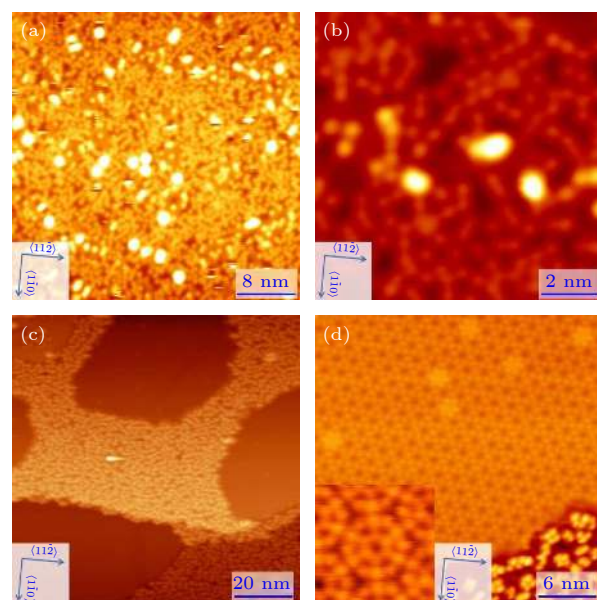


图 6 (a), (c) 在保温 570 K 的 Au(111) 衬底上蒸镀 0.40 ML, 0.60 ML Bi 原子; (b), (d) 分别是图 (a) 和图 (c) 的放大图. 图中标尺和整个图的比例为 1:5

Fig. 6. (a), (c) 0.40 ML, 0.60 ML Bi is deposited on Au(111) surface with 570 K; (b), (d) high-resolution STM images of Figure (a) and Figure (c), respectively. The scale ruler of images in Figure (a) and Figure (c) is 1:5.

但是中间也存在由 6 个原子所形成的蜂窝状结构. 插图显示结构可以大致分为由内外两圈 Bi 原子所构成, 内圈由 6 个 Bi 原子构成, 外圈由 12 个 Bi 原子构成. 除了形成有序结构, 团簇结构也进一步发生变化, 如图 6(d) 右下角所示. 团簇从高亮的椭圆形变成方形或三角形, 而且还出现贯穿整个团簇的缝隙, 这意味着团簇正在逐渐裂解成几个比较小的团簇.

## 4 结 论

室温下, Ag(111) 表面存在很多自由扩散的 Ag 原子, 这些 Ag 原子以及被 Bi 取代的 Ag 原子是丰富的 Ag 源, 可以和落到表面的 Bi 原子形成 Bi-Ag 合金单体在表面扩散. 由于台阶边的 Ag 原子配位数低, 对 Bi 的吸附能力强, 因此会有大量 Bi 原子在台阶边聚集并形成蜂窝状结构—— $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构. 与常温不同的是, Bi 在 570 K 的 Ag(111) 上只会置换表面原子形成  $\text{Ag}_2\text{Bi}$ . 由于台面 Ag 原子配位数一致, Bi 在台面上会随机分布, 但是由于台阶边 Ag 原子配位数低, Bi 原子会优先取代台阶边 Ag 原子. 覆盖度为 0.10 ML 时, 台面上的 Bi 原子随机分布, 但台阶边的 Bi 原子已经形成一维串珠式纳米链. 随着覆盖度增加到 0.33 ML, 表面形成单一畴区的嵌入式的无缺陷  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构. 随着覆盖度进一步增加至 0.40 ML, 表面合金结构发生转变, 部分合金结构变成非合金结构—— $p \times \sqrt{3}$  结构.

与 Ag(111) 不同的是, Bi 在室温和 570 K 的 Au(111) 上的生长过程是一致的. 覆盖度低于 0.40 ML 时, Bi 原子之间的平均间距较大, Bi 原子主要受到衬底 Au(111) 的作用, 因此, Bi 原子的分布会受到 Au(111) 表面重构的影响. Bi 原子会优先吸附在配位数为 5 的拐角处形成团簇, 然后吸附在 hcp/fcc 区域, 以单原子形式铆钉在 Au(111) 表面. 与此同时, Bi 也会影响 Au(111) 表面重构, 在低于 0.02 ML 情况下, 主要是 Bi 团簇引起鱼骨纹结构从锯齿形变成正弦波形; 覆盖度从 0.02 ML 增加至 0.40 ML 的过程中, 主要是 Bi 单原子引起鱼骨纹结构从正弦波形变成蛇形并最终消失. 在覆盖度达到 0.40 ML 时, 表面应力完全被释放, 但表面依然存在 Bi 团簇. 有趣的是, 进一步将覆盖度增加至 0.60 ML, 由于 Bi 原子之间的间距进一步

降低, 为了容纳更多的 Bi 原子, Bi 团簇逐步裂解为单原子并形成有序的  $\sqrt{37} \times \sqrt{37}$  结构. 这篇工作详细地研究了 Bi 在常温和 570 K 的 Ag(111) 和 Au(111) 表面初始吸附行为. 在常温下, Bi 主要以扩散的方式形成  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  合金相, 由于 Bi-Ag 单体无法在高温下稳定存在, 因此高温会抑制 Bi 以扩散的方式形成  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  合金相, 而是以取代的方式形成  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  合金结构; 与之不同的是, Bi 无法在 Au(111) 表面形成大面积的合金相, 因此高温和常温下 Bi 都是以扩散的方式形成  $\sqrt{37} \times \sqrt{37}$  有序结构.

非常感谢哈尔滨工业大学研究生李卓对这篇工作提供的帮助与支持.

## 参考文献

- [1] Hofmann P 2006 *Prog. Surf. Sci.* **81** 191
- [2] Yang F Y, Liu K, Hong K M, Reich D H, Searson P C, Chien C L 1999 *Science* **284** 1335
- [3] Ast C R, Hochst H 2004 *Phys. Rev. B* **70** 245122
- [4] Pascual J I, Bihlmayer G, Koroteev Y M, Rust H P, Ceballos G, Hansmann M, Horn K, Chulkov E V, Blugel S, Echenique P M, Hofmann P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 196802
- [5] Hofmann P, Gayone J E, Bihlmayer G, Koroteev Y M, Chulkov E V 2005 *Phys. Rev. B* **71** 195413
- [6] Zhao L, Liu G D, Zhou X J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 017406 (in Chinese) [赵林, 刘国东, 周兴江 2021 物理学报 **70** 017406]
- [7] Wang Z F, Liu B, Zhu W 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 126403
- [8] Chen G Y, Huang A, Lin Y H, Chen C J, Lin D S, Chang P Y, Jeng H T, Bihlmayer G, Hsu P J 2020 *npj Quantum Mater.* **5** 89
- [9] Chen R, Lee J, Lee W, Li D 2019 *Chem. Rev.* **119** 9260
- [10] Weitzel B, Micklitz H 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 385
- [11] Dong P, Cheng J, Li Y K 2019 *Mater. Res. Bull.* **111** 154
- [12] Xiao S H, Wei D H, Jin X F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 166805
- [13] Kowalczyk P J, Mahapatra O, Brown S A, Bian G, Wang X, Chiang T C 2013 *Nano Lett.* **13** 43
- [14] Heremans J P, Thrush C M, Morelli D T, Wu M C 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 216801
- [15] Roushan P, Seo J, Parker C V, Hor Y S, Hsieh D, Qian D, Richardella A, Hasan M Z, Cava R J, Yazdani A 2009 *Nature* **460** 1106
- [16] Yamada K, Souma S, Yamauchi K, Shimamura N, Sugawara K, Trang C X, Oguchi T, Ueno K, Takahashi T, Sato T 2018 *Nano Lett.* **18** 3235
- [17] Fang A, Adamo C, Jia S, Cava R J, Wu S C, Felser C, Kapitulin A 2018 *Sci. Adv.* **4** eaaq0330
- [18] Meng Y X, Zhao Y F, Li S C 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 148101 (in Chinese) [孟雨欣, 赵漪凡, 李绍春 2021 物理学报 **70** 148101]
- [19] Reis F, Li G, Dudy L, Bauernfeind M, Glass S, Hanke W, Thomale R, Schafer J, Claessen R 2017 *Science* **357** 287
- [20] Kawakami N, Lin C L, Kawai M, Arafune R, Takagi N 2015



- Appl. Phys. Lett.* **107** 031602
- [21] Song F, Wells J W, Jiang Z, Saxegaard M, Wahlstrom E 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 8525
- [22] Gou J, Kong L J, He X Y, Huang Y L, Sun J T, Meng S, Wu K H, Chen L, Wee A T S 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba2773
- [23] Sun J T, Huang H, Wong S L, Gao H J, Feng Y P, Wee A T S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 246804
- [24] Zhang K H L, McLeod I M, Lu Y H, Dhanak V R, Matilainen A, Lahti M, Pussi K, Egdell R G, Wang X S, Wee A T S, Chen W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235418
- [25] Hu J B, Hu J P, Zhang Z D, Shen K C, Liang Z F, Zhang H, Tian Q W, Wang P, Jiang Z, Huang H, Well J W, Song F 2020 *Appl. Surf. Sci.* **513** 145797
- [26] Hu J P, Liang Z F, Shen K C, Xie L, Zhang H, Huang C Q, Huang Y B, Huang H, Tang J X, Jiang Z, Yu M, Song F 2021 *Nano Res.* **14** 4704
- [27] Horcas I, Fernández R, Gómez-Rodríguez J M, Colchero J, Gómez-Herrero J, Baró A M 2007 *Rev. Sci. Instrum.* **78** 013705
- [28] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4978
- [29] Liang Z F, Wang Y, Hua C Q, Xiao C C, Chen M G, Jiang Z, Tai R Z, Lu Y H, Song F 2019 *Nanoscale* **11** 14134
- [30] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [31] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [32] Guo Y, Zhou S, Zhao J J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027102 (in Chinese) [郭宇, 周思, 赵纪军 2021 物理学报 **70** 027102]
- [33] Dong L, Wang A, Li E, Wang Q, Li G, Huan Q, Gao H J 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 028102
- [34] Huang H, Sun J-T, Feng Y P, Chen W, Wee A T S 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 20933
- [35] Yang S, Hu Z P, Wang W H, Cheng P, Chen L, Wu K H 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 096803
- [36] Campos L C, Manfrinato V R, Sanchez-Yamagishi J D, Kong J, Jarillo-Herrero P 2009 *Nano Lett.* **9** 2600
- [37] Zhang S, Song Y, Li H, Li J M, Qian K, Liu C, Wang J O, Qian T, Zhang Y Y, Lu J C 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 068103
- [38] Narasimhan S, Vanderbilt D 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 1564
- [39] Hanke F, Björk J 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235422
- [40] Kawakami N, Lin C L, Kawahara K, Kawai M, Arafune R, Takagi N 2017 *Phys. Rev. B* **96** 205402
- [41] Chen H H, Su S H, Chang S L, Cheng B Y, Chen S W, Chen H Y, Lin M F, Huang J C A 2015 *Sci. Rep.* **5** 11623
- [42] Zhou D C, Si N, Jiang B H, Song X F, Huang H, Ji Q M, Niu T C 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1901050
- [43] He B C, Tian G, Gou J, Liu B X, Shen K C, Tian Q W, Yu Z Q, Song F, Xie H P, Gao Y L 2019 *Surf. Sci.* **679** 147
- [44] Girard Y, Chacon C, de Abreu G, Lagoute J, Repain V, Rousset S 2013 *Surf. Sci.* **617** 118
- [45] Walen H, Liu D J, Oh J, Lim H, Evans J W, Kim Y, Thiel P A 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 014704
- [46] Min B K, Deng X, Pinnaduwa D, Schalek R, Friend C M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 121410
- [47] Jewell A D, Tierney H L, Sykes E C H 2010 *Phys. Rev. B* **82** 205401

## Initial growth behavior of bismuth on Ag(111) and Au(111)\*

Hu Jin-Ping<sup>1)2)3)</sup> He Bing-Chen<sup>4)</sup> Wang Hong-Bing<sup>1)2)</sup> Zhang Huan<sup>1)2)</sup>Huang Chao-Qin<sup>1)2)</sup> Xie Lei<sup>5)</sup> Guo Xiao<sup>6)</sup> Liang Zhao-Feng<sup>5)</sup>Chen Shi<sup>4)</sup> Huang Han<sup>6)†</sup> Song Fei<sup>1)2)5)‡</sup><sup>1)</sup> (*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)<sup>2)</sup> (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)<sup>3)</sup> (*Affiliated High School of South China Normal University, Guangzhou 510630, China*)<sup>4)</sup> (*Joint Key Laboratory of the Ministry of Education, Institute of Applied Physics and Materials Engineering, University of Macau, Avenida da Universidade, Taipa, Macau 999078, China*)<sup>5)</sup> (*Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Zhangjiang Laboratory, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201200, China*)<sup>6)</sup> (*School of Physics Science and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China*)

( Received 22 July 2021; revised manuscript received 13 September 2021 )

## Abstract

The Rashba effect of surface alloys of semimetallic bismuth (Bi) is strongly related to its specific structural properties. The initial growth behaviors of Bi atoms on Ag(111) substrate and Au(111) substrate are systematically investigated by combining scanning tunneling microscopy (STM) and density flooding theory (DFT) in this paper. Continuous Ag<sub>2</sub>Bi alloy films are formed preferentially at the step edge on Ag(111) held at room temperature; Bi atoms replace step edge atoms with low coordination number and are randomly distributed from single atoms to the forming of long-range ordered Ag<sub>2</sub>Bi alloy phase as the coverage increases to 0.33 ML on Ag(111) held at 570 K. With the coverage increasing, Ag<sub>2</sub>Bi is converted into Bi films with a  $p \times \sqrt{3}$  structure by the dealloying process. In contrary to Ag(111), Bi growth behavior on Au(111) held at room temperature and at 570 K are consistent: Bi atoms are adsorbed preferentially on Au atom pairs with coordination 5 and are dispersed as single atoms and clusters in the densely packed region and the corners of the herringbone reconstruction when coverage level is below 0.40 ML; as the coverage level increases to 0.60 ML, the disordered Bi atoms gradually transform into the long-range ordered ( $\sqrt{37} \times \sqrt{37}$ ) phase. Moreover, the adsorption of Bi atoms leads the Au(111) surface strain to gradually release. The different growth behaviors of Bi atoms on Ag(111) substrate and Au(111) substrate suggest that the interaction between Bi atoms and the substrate plays a key role. Bi atoms are adsorbed preferentially around atoms with low surface coordination number under low coverage.

**Keywords:** semimetal bismuth, Ag(111), Au(111), scanning tunneling microscopy**PACS:** 61.05.-a, 62.23.Kn, 68.03.Cd, 68.37.Ef**DOI:** 10.7498/aps.71.20211360

\* Projected supported by National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874380, 11874427) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2021YFA1600802).

† Corresponding author. E-mail: [physhh@csu.edu.cn](mailto:physhh@csu.edu.cn)‡ Corresponding author. E-mail: [songfei@sinap.ac.cn](mailto:songfei@sinap.ac.cn)