

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

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

Measurement of local contact potential difference of atomic scale Au/Si(111)-(7 × 7) delocalized adsorption state in room-temperature and ultra-high vacuum environment

Wang Hui-Yun Feng Jie Wang Xu-Dong Wen Yang Wei Jiu-Yan Wen Huan-Fei Shi Yun-Bo Ma Zong-Min Li Yan-Jun Liu Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 060702 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211853

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211853>

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 TiO₂ (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>

Ag(111)和Au(111)上铋的初始生长行为

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

物理学报. 2022, 71(2): 026101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211360>

硅石墨烯g-SiC₇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-SiC₇

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

基于导电原子力显微镜的单根GaN纳米带光调控力电耦合性能

Optically modulated electromechanical coupling properties of single GaN nanobelt based on conductive atomic force microscopy

物理学报. 2019, 68(23): 237304 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191097>

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

王慧云¹⁾²⁾³⁾ 冯婕¹⁾²⁾³⁾ 王旭东¹⁾²⁾³⁾ 温阳¹⁾²⁾³⁾ 魏久焱¹⁾⁴⁾ 温焕飞¹⁾²⁾³⁾
石云波¹⁾²⁾³⁾ 马宗敏^{1)2)3)†} 李艳君¹⁾⁴⁾ 刘俊^{1)2)3)‡}

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) (中北大学, 山西省量子传感与精密测量重点实验室, 太原 030051)

4) (大阪大学, 工学研究科精密科学应用物理学, 大阪 5650871)

(2021 年 10 月 6 日收到; 2022 年 1 月 29 日收到修改稿)

利用自制超高真空非接触调频开尔文探针力显微镜系统地研究了 Au/Si(111)-(7×7) 的结构和局域接触势能差. 虽然扫描隧道显微镜已被广泛应用于原子尺度金属吸附半导体表面的研究, 但仅局限在观测金属和半导体表面. 开尔文探针力显微镜允许在原子尺度利用局域接触势能差直接测量各类平整表面不同位置的电荷, 而成为更方便、更精确的电荷表征手段. 本文通过在室温下利用开尔文探针力显微镜对 Au 吸附 Si(111)-(7×7) 表面的形貌及局域接触势能差原子尺度测量, 同时建立相应的吸附模型和第一性原理计算, 得到了 Au/Si(111)-(7×7) 最佳吸附位置的差分电荷密度分布图, 并给出了 Au 在 Si(111)-(7×7) 表面的最佳吸附位置不定域移动的局域接触势能差关系, 分析了 Au 原子在吸附过程中与 Si 表面之间电荷转移的机理. 实验结果表明, Au/Si(111)-(7×7) 吸附表面的局域接触势能差测量可以进行有效的 Au 与 Si 原子识别. 本研究对推动表面电荷精密测量的发展具有重要意义.

关键词: 开尔文探针力显微镜, Au/Si(111)-(7×7) 表面, 局域接触势能差

PACS: 07.79.-v, 61.05.-a, 68.37.-d, 68.43.Fg

DOI: 10.7498/aps.71.20211853

1 引言

Si 作为最基本的半导体材料, 其表面结构一直是理论和实验上共同关注的重要研究方向, 对其结构和性质的理解能够为制备纳米器件的结构单元提供重要技术支持. 在 Si 的众多结构中, Si(111)-

(7×7) 重构结构具有各种几何和电子特性, 经常被选作沉积一系列金属的基底, 其表面由相对较大的 (2.7 nm×2.7 nm) 单元组成, 每个单元分为两个不同堆叠类型的三角形半单元 (HUC)(层错半单胞 F 和非层错半单胞 U). 金属吸附半导体表面在电子器件的电接触和表面催化^[1-3] 等方面被广泛使用. 其中, 金属原子吸附半导体界面研究中,

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFE0130200, 2018YFF01012502)、国家自然科学基金 (批准号: 51727808, 61874100, 61503346, 51635011)、山西省“1331 工程”重点学科建设项目 (批准号: 1331KSC)、山西省自然科学基金 (批准号: 201701D121080, 201803D421037, 201901D211253)、山西省回国留学人员科研资助项目 (批准号: 2021-115) 和 2019 年山西省高等学校创新人才支持计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mzmncit@163.com

‡ 通信作者. E-mail: liuj@nuc.edu.cn

结合第一性原理计算 (DFT) 已经研究了 Au 原子在 Si 表面上的吸附行为及其与表面之间的相互作用, 对 Au/Si 界面的微观结构以及电子特性有了一定的认识^[4-8].

金属吸附半导体表面的表征有很多方法, 诸如扫描隧道显微镜 (STM)、透射电子显微镜 (TEM)、原子力显微镜 (AFM) 以及开尔文探针力显微镜 (KPFM) 等^[9]. 虽然 STM 表征已被广泛应用于在原子尺度上研究 Au 吸附 Si(111)-(7×7) 表面, 然而, STM 涉及到进入导电基底的隧道电流, 这很容易导致测量过程中电荷测量的不稳定, 同时 STM 的样品材料测量局限于金属和半导体表面. 最近, 高分辨率 KPFM 通过测量探针尖端与样品表面的局域接触势能差 (LCPD), 以高空间分辨率绘制各类洁净样品表面的功函数或表面电位^[10], 作为一种可行的替代方法, 已被用于提供表面的原子尺度图像, 测量样品表面的 LCPD 以及操纵纳米团簇. 材料的功函数是从材料中提取一个电子进入真空水平所需的最小能量, 这是一个与化学性质直接相关的基本性质, 在原子分辨的 KPFM 中, 测量的接触势能差 (CPD) 被定义为 LCPD, 这取决于原子尺度上的静电相互作用. LCPD 基于 Wandelt^[11] 的局部功函数概念, 是一种测量样品表面功函数变化的方式, 说明了金属表面上功函数的短程 (沿表面方向) 的原子尺度变化. 与局部功函数概念类似, 在半导体表面, 短程力归因于共价键的相互作用. 短程力的起源高度依赖于系统. 在不同的系统中, 不同的短程力可以支配其他力. 通过在样品或尖端施加一个电势, 使主要的短程力最小化, 从而导致 LCPD 对比度^[10]. 由于针尖与样品各自的功函数的差异, KPFM 被广泛应用于表征各种材料表面 LCPD 的变化^[12-16], 最近用来表征单个原子的电荷态^[17,18].

2005 年, Zhang 等^[7] 利用 STM 和 DFT 系统地研究和识别了 Cu 和 Ag 等原子在 Si(111)-(7×7) 表面的吸附位点. 这些金属原子吸附在高配位点用以寻求饱和最大数量的悬垂键. 在形貌图中, 金属原子相对于周围的 Si 表面显示更明亮的凸起. 虽然凸起在大多数偏置电压下几乎接近 Si 原子位点的顶部, 但理论计算表明, Si 悬垂键并不利于这些金属原子的吸附. 2017 年, Liu 等^[19] 使用变温 STM 和 DFT 研究了 Si(111)-(7×7) 半晶胞内单个 Au,

Ag 和 Cu 原子的扩散动力学, 研究发现 Au 和 Cu 原子在 Si(111)-(7×7) 两个半晶胞中的扩散轨迹与 Ag 原子一样不对称. 在层错半晶胞 (FHUC) 中, Si 角原子处的吸附位置更稳定, 从该吸附点跳出的速率比从中心原子吸附跳出的速率慢得多, 非层错半晶胞 (UHUC) 的情况正好相反. DFT 计算表明, Au 在 FHUC 的最佳吸附位置的吸附能为 -2.933 eV, 在 UHUC 内的吸附能为 -2.93 eV, 这两者之间的差异导致了 Au 吸附在 Si 的两个半晶胞内的扩散轨迹不同.

由于 KPFM 可以用于表征亚纳米分辨率成像表面的电位分布, 使其成为目前表征纳米结构电学特性的最佳技术. 2009 年, Sadewasser 等^[20] 利用低温超高真空 (UHV) KPFM 实验和 DFT 计算, 通过将 KPFM 和偏置光谱成像与力和偏置距离光谱成像相结合, 测量了 Pb 吸附在 Si(111)-(7×7) 上的短程相互作用力谱与 LCPD 谱. 显示了 Pb 原子 LCPD 的显著下降, 这和探针针尖与样品表面不同原子间力的变化有关, 由此得出结论, 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.

相比于 STM 表征手段, 高分辨率 KPFM 在进行形貌成像的同时, 也已经成功用于研究半导体纳米结构和表面的电子性质、清洁半导体表面缺陷的电子性质以及各种吸附剂与半导体表面的相互作用. 这些测量提供了关键的、近原子尺度的信息. 在 Au/Si 吸附体系中, 由于 Au 原子和 Si 表面的功函数有差异, KPFM 探针在测量 LCPD 过程中, 必定会存在接触势能差, 其次, Au 在吸附过程中, 是否会与 Si 表面产生某种反应, 比如形成化学键、是否得失电子, 也会影响其接触势能差的测量. 我们基于以上两点开展 KPFM 实验. 本文首先通过使用电子束蒸发源控制 Au 靶材的温度与沉积时间, 获得了 Si(111)-(7×7) 表面的单 Au 原子吸附; 同时, 利用自制 KPFM 进行了 Au 吸附 Si(111)-(7×7) 表面成像, 得到了 Au 在 Si(111)-(7×7) 表面吸附的三角形不定域特征形貌与 LCPD, 解释了其不定域吸附形成的原因以及 Au 与 Si 表面的 LCPD 差异原因. 并通过构建 Au/Si(111)-(7×7) 重构表面的吸附模型与 DFT 计算, 得到了最佳吸附位置的差分电荷密度结果, 完成了 Au 在 Si(111)-(7×7) 表面的吸附机理与电荷变化机理分析.

2 实验建立

本实验使用自制室温超高真空非接触调频开尔文探针力显微镜 (NC-FM-KPFM), 在频率调制模式下记录 KPFM 测量, 悬臂梁以其共振频率振荡, 振荡幅度恒定. 实验中通过自动增益反馈控制 (AGC) 实现探针以恒定振幅振荡, 并保持探针-样品频率偏移量恒定.

KPFM 用于测量导电悬臂和样品之间的 CPD, 其定义为

$$V_{\text{CPD}} = (\phi_{\text{sample}} - \phi_{\text{tip}})/e, \quad (1)$$

其中 ϕ_{sample} 和 ϕ_{tip} 分别为样品和探针悬臂的功函数, e 为电子电荷. 当 KPFM 的悬臂靠近样品表面时, 由于其费米能级不同, 在悬臂和样品表面之间会产生电场力. 图 1 为探针尖端和样品表面的能级图. 图 1(a) 描述了悬臂和样品表面在以距离 d 分开且不进行电连接时的能级, 这里悬臂与样品表面的真空能级对齐, 但费米能级不同. 当针尖样品足够接近时会产生电子隧穿效应, 费米能级将通过电子电流对齐, 系统将达到平衡状态, 如图 1(b) 所示. 尖端和样品表面将带电, 并形成一个明显的 V_{CPD} , 这里费米能级对齐, 但真空能级不再相同, 尖端和样品之间已经形成一个 V_{CPD} . 由于 V_{CPD} 的作用, 静电力作用于接触区域, 如图 1(c) 所示, 如果施加的外部偏置 V_{DC} 与 V_{CPD} 的大小相同, 但方向相反, 则施加的电压将消除接触区域中的表面电荷. 施加的外部偏置 V_{DC} 能够使 V_{CPD} 引起的静电力失效, 从而可以得知尖端和样品之间的 CPD.

通过对 AFM 尖端施加交流电压 V_{AC} 和直流电压 V_{DC} , KPFM 可以实现测量样品的功函数. 图 2 为 FM 模式下 KPFM 的原理图. 在测量过程中, 根据实时的频率偏移量对样品施加偏压 V_{Bias} , 即将频率为 f_{AC} 的交流偏置电压 V_{AC} 和直流偏置电压 V_{DC} 施加到样品上. V_{AC} 为在 AFM 尖端和样品表面之间产生振荡的电场, 而 V_{DC} 使尖端和样品表面之间的 CPD 产生的振荡的电场失效. 即施加在样品上的偏置电压为 $V_{\text{Bias}} = V_{\text{DC}} + V_{\text{AC}} \cos \omega_m t$. 静电相互作用公式:

$$F_{\text{el}}(z, t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} [(V_{\text{DC}} - V_{\text{CPD}}) + V_{\text{AC}} \sin(\omega t)]^2. \quad (2)$$

因此, F_{el} 可分为三部分:

$$F_{\text{DC}} = -\frac{\partial C(z)}{\partial z} \left[\frac{1}{2} (V_{\text{DC}} - V_{\text{CPD}})^2 \right], \quad (3)$$

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{\text{DC}} - V_{\text{CPD}}) V_{\text{AC}} \sin(\omega t), \quad (4)$$

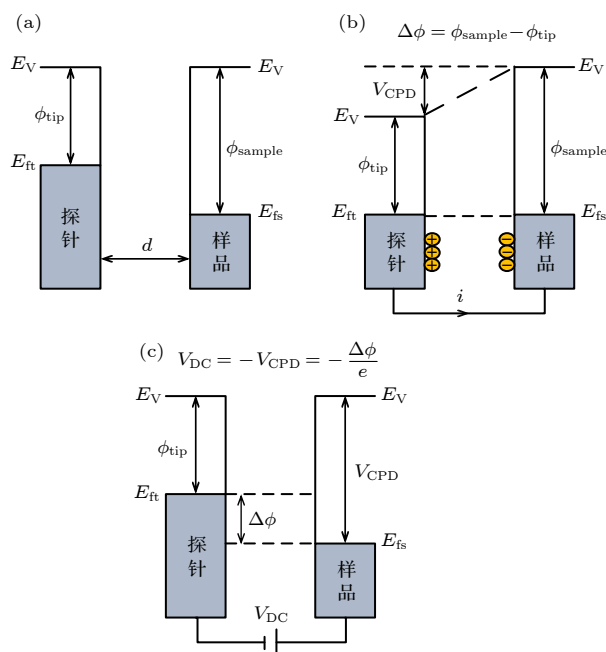


图 1 样品和 AFM 探针之间电子能级的三种示意图 (a) 尖端和样品分开距离 d 没有电接触; (b) 尖端和样品电接触; (c) 施加外部偏压 V_{DC} 于尖端和样品之间以抵消接触区域的静电力 CPD, E_V 是真空能级, E_{fs} 和 E_{ft} 分别为样品和尖端的费米能级

Fig. 1. Three schematic diagrams of electron energy levels between sample and AFM probe: (a) No electrical contact between tip and sample separation distance d ; (b) electrical contact between tip and sample; (c) apply an external bias V_{DC} to counteract the electrostatic force CPD in the contact area between the tip and the sample. E_V is the vacuum level, E_{fs} and E_{ft} is the Fermi level of the sample and the tip, respectively.

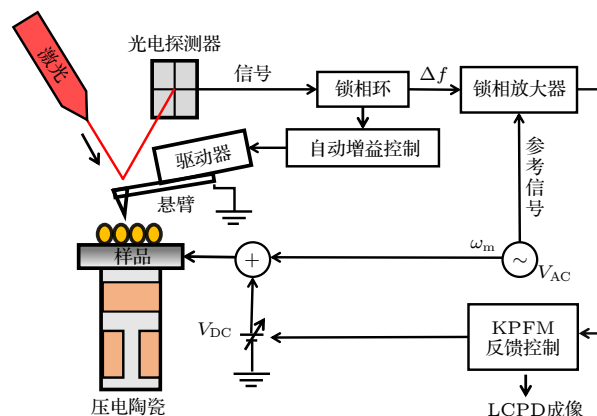


图 2 FM-KPFM 原理图

Fig. 2. Schematic diagram of FM-KPFM.

$$F_{2\omega} = \frac{\partial C(z)}{\partial z} \frac{1}{4} V_{AC}^2 [\cos(2\omega t) - 1], \quad (5)$$

其中 F_{ω} 与 $F_{2\omega}$ 分别为单倍频与二倍频交流相的静电力; F_{DC} ((3) 式) 是静电力的直流分量, 会导致 AFM 尖端的静态偏转. F_{ω} ((4) 式) 用于测量 CPD 信号, $F_{2\omega}$ ((5) 式) 应用于电容显微镜. 我们使用锁相放大器提取频率 ω 的静电分量 F_{ω} 来测量 V_{CPD} . 锁相放大器的输出信号 F_{ω} 与 V_{CPD} 和 V_{DC} 之间的差值成正比, V_{CPD} 值可以通过在 AFM 样品上施加 V_{DC} 来测量, 通过 V_{DC} 来抵消掉 V_{CPD} , 从而使锁相放大器的输出信号 F_{ω} 等于零. 获取样本表面上每个点的 V_{DC} 值, 构成整个样本的表面电势图.

在自制超高真空 NC-FM-KPFM 系统中进行实验, 系统中的压力不超过 1×10^{-8} Pa. 在实验过程中使用 Si(111) 衬底 (掺 Sb, N 型, 电阻率为 $0.018 \sim 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$). Si(111)-(7 \times 7) 重构表面通过直流电流闪蒸至 1200°C 数秒并从 900°C 缓慢冷却至室温来制备. 高纯度 Au(99.999%) 从氮化硼坩埚蒸发到 Si(111)-(7 \times 7) 表面上. 通过控制 Au 源温度和蒸发时间, 以 5 nA 的 Au 通量约 0.001 ML/s ($1 \text{ ML} = 7.83 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$) 的速率沉积在 Si 表面. 所使用的 Ir/Pt 镀层导电探针悬臂的弹性系数为 45 N/m , 谐振频率为 160 kHz . 与裸 Si 探针相比, Ir/Pt 镀层导电探针提供了更稳定的 AFM 成像 [21,22]. 在测量样品形貌之前, 可以通过轻轻接触样品, 消除探针表面氧化物层, 改善了探针尖端的状况. 同时应用原子追踪技术来减少热噪声的影响. LCPD 和 AFM 图像同时进行测量, 其测量扫描速度为 3 s/line .

图 3 为利用 Material studio 软件建立的 Si(111)-(7 \times 7) 模型, 首先建立 Si 晶胞, 利用广义梯度近似下 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联势对其进行优化. 优化后 Si 晶胞的晶格常数为 5.477 \AA . 所建立的 Si(111)-(7 \times 7) 超胞结构有 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 个氢原子组成, 氢原子用于终止底部 Si 层. 同时施加 15 \AA 真空层来消除上下层原子的影响. 在对结构进行优化时, 底层上的 Si 原子是固定的, 其他原子完全处于弛豫状态, 我们所设定的 Si(111)-(7 \times 7) 的截断能为 299 eV , K-point 为 $4 \times 4 \times 4$. 该模型图主要用来进行差分电荷密度计算.

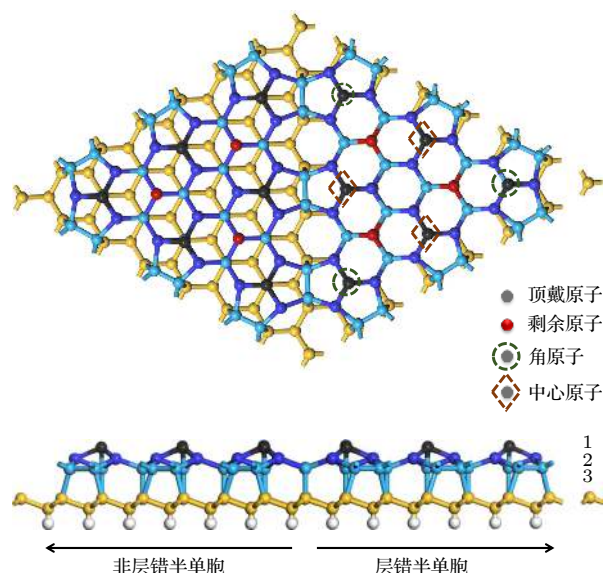


图 3 Si(111)-(7 \times 7) 模型图

Fig. 3. Model figure of Si(111)-(7 \times 7).

3 结果与讨论

图 4(a)—(c) 分别为 40, 10 和 5 nm 的 AFM 图像. 从图 4(a) 可看出, 蒸镀的 Au 大部分集中在 FHUC 内, 由 Chen 等 [6] 的数据表明, Au 原子在 FHUC 中比在 UHUC 中具有更低的能量, 更容易吸附, 理论与实验结果相符合. Liu 等 [19] 的研究发现, Au 吸附 Si(111)-(7 \times 7) 表面的过程中, FHUC 内会出现角原子比中心原子更亮的 AFM 图像, 如图 4(a) 中的位置 1. 而在 UHUC 中, 中心原子会显示出比角原子更亮的形貌, 看似是以中心原子为顶点形成一个倒三角形的形状, 如图 4(a) 中位置 2. 其中还有一种特殊情况, 如位置 3, 根据 Zhang 等 [8] 的实验观察结果, 一个 HUC 内的可移动的单个 Au 附加原子偶尔可以克服两个 HUCs 之间的能垒, 并在室温下跳入邻近的 HUC. 如果相邻的 HUC 被另一个单一的 Au 原子所占据, 则在另一个 Au 原子跳入已被 Au 原子占据的 HUC 中时, 可以直接观察到金二聚体的形成. 因此, 可以识别出两个 Au 原子在一个 HUC 内的吸附. 图 4(a) 位置 3 就是这种情况, 可观察到角原子与中心原子全部被占据. 图 4(b) 所示 Au 原子在 FHUC 内形成一个三角形不定域, 并显示出比 Si 表面更亮的图像, 这并不是吸附了很多 Au 原子造成的, 在室温下, 单个 Au 原子会克服势垒在 HUCs 内进行扩散, 扩散速度比 AFM 扫描速度快, 因此在 AFM

图像中, 能够看到一簇 Au 原子一同吸附至 Si 顶戴原子上方. 从图 4(c) 可看到, 在 FHUC 一侧, 不仅有位于角原子周围的 Au 形成的三角形不定域, 还能看到有一个较为明亮的凸起, 该凸起吸附在 FHUC 的中心原子附近, 这可能是由于蒸镀过程中出现的 Au 团簇, 同时可看出菱形单胞内出现缺陷, 表明该位置的 Si 原子缺失. 在低温情况下能够较好地理解 Au 原子在 Si(111)-(7×7) 表面的吸附机理, 根据 Liu 等^[19] 的低温 STM 实验, 我们能明显地观测到单个 Au 原子单独吸附在 Si(111)-(7×7) 的一个菱形半单胞中, 在 FHUC 中, Au 原子易吸附于 Si 角原子上, 在 UHUC 中, 易吸附于 Si 中心原子上.

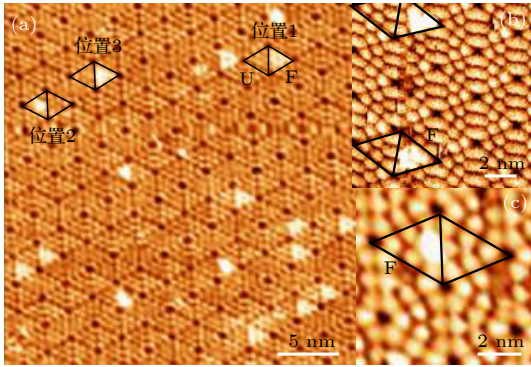


图 4 吸附在 Si(111)-(7×7) 表面 Au 原子的 AFM 图像 (a) 成像尺寸为 40 nm×40 nm, 设定值 $\Delta f = 25$ Hz; (b) 成像尺寸为 10 nm×10 nm, 设定值 $\Delta f = 33$ Hz; (c) 成像尺寸为 5 nm×5 nm, 设定值 $\Delta f = 45$ Hz. 用探针分别观察到 Si(111)-(7×7) 表面上的 Au 原子是较亮的突起. 成像参数为悬臂的共振频率 $f_0 = 160.288$ kHz, 振荡幅值 $A = 7$ nm, 悬臂的弹性系数 $k = 45$ N/m, 在样品上施加的直流偏置电压 $V_{\text{Bias}} = 120$ mV, 恒定频率模式

Fig. 4. AFM images of Au atom adsorbed on the surface of Si (111)-(7×7), respectively: (a) Imaging size of 40 nm×40 nm, the set point of $\Delta f = 25$ Hz; (b) imaging size of 10 nm×10 nm, the set point of $\Delta f = 33$ Hz; (c) imaging size of 5 nm×5 nm, the set point of $\Delta f = 45$ Hz. The Au atom on the Si (111)-(7×7) surface are bright protrusions observed by probes. Imaging parameters: the resonance frequency of the cantilever is $f_0 = 160.288$ kHz, the oscillation amplitude is $A = 7$ nm, the elasticity coefficient of the cantilever is $k = 45$ N/m, the DC bias voltage applied on the sample is $V_{\text{Bias}} = 120$ mV, constant frequency mode.

在 KPFM 测量中, 不仅实现了 Au 原子吸附在 Si(111)-(7×7) 表面的形貌测量, 同时通过测量其表面的 LCPD 实现了原子分辨. 表面 AFM 与 KPFM 如图 5 所示. 图 5(a) 和图 5(c) 分别显示吸附在 Si(111)-(7×7) 表面上的 Au 原子的室温 AFM

图像和 KPFM 图像. 图 5(b) 与图 5(d) 中黑线和红线分别为两个单胞最长对角线的剖面图, 可以观察到两条剖面重合度较高. 其中, 图 5(a) 的 AFM 图像, 显示了 Au/Si(111)-(7×7) 表面的典型外观, 在图中 Au 吸附原子显示为更高的突起. 图 5(b) 为 AFM 测量的剖面图, 测量了红线与黑线的最低处, 结果显示, 吸附的 Au 原子比周围 Si 高约 75 pm, 直径约 1 nm. AFM 图像显示出现在附近 Si 原子上的亮点是由电荷再分配和单金属原子吸附引起的 Si 原子的高度增加造成的.

Au 吸附在 Si(111)-(7×7) 表面的位置具有一定规律性, 一般来说金属吸附行为会发生在表面能量较低的地方, 对 Au 原子的吸附位置进行分析, 当一个额外的原子被吸附时, 人们认为吸附原子应该位于悬垂键的顶部, 即单价吸附物应饱和半导体表面上的悬垂键. 图 6 显示了 DAS 模型的原子结构示意图. 在 FHUC 一侧, 选择一个三角形盆地在图的右侧放大, 并对所研究的吸附位点进行了标记. 通过对称性, 三角形外的盆地可以在三角形内找到它们的等价位置. 除了顶部 Si 原子位置 A-type 和顶部 Si 剩余原子 R-type, 我们遵循 Cho 和 Kaxiras^[23] 的定义, 桥位置为 B₂-type, 在 Si 六角形环的中心空心位置为 H₃-type, Si 剩余原子周围的三个位置为 T₄-type, 图中黄色小圆球代表着高配位点 (S 位点), 在 H₃-type 与 B₂-type 附近. 图 6 中的 B₂, H₃ 等表示与 FHUC 对称的 UHUC 中的位置. Zhou 等^[24] 比较了各种构形的能量稳定性, 将 Au 原子放置于上述结构模型中相应的吸附位置, 计算了 Au 吸附在 Si 原子上可能的吸附位点的能量, 判别每个位置的吸附能 (E_{ads}) 大小 (E_{ads} 越负, 相应的吸附就越稳定), 其计算结果为 Au 原子在高配位点的 E_{ads} 为 -3.14 eV, 比在剩余原子与顶戴原子位置处的能量都低, 更有利于吸附. 吸附位置的判别还可以通过原子间结合能判断. Chen 等^[6] 计算了吸附原子间的结合能 (结合能越高, 状态就越稳定). 在 Si(111)-(7×7) 表面 FHUC 内的诸多高配位中, 靠近 H₃ 位点的 S 位置的结合能最高, 其能量为 2.9 eV, 具有最有利的吸附条件. 因此 Au 原子更倾向于吸附在 Si(111)-(7×7) 重构表面的高配位点 (S 位置).

基于 Chen 等^[6] 与 Zhou 等^[24] 的 DFT 计算得出的 Au 原子的最佳吸附位置, 单个贵金属原子不是吸附在 Si 原子或剩余原子的上方, 而是吸附在

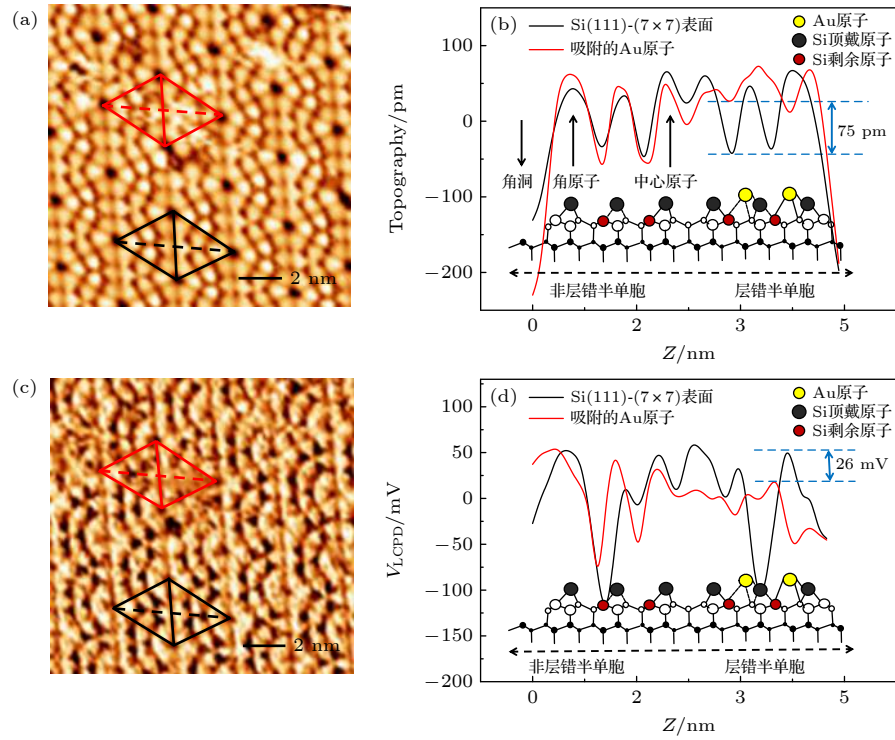


图 5 (a) 吸附在 Si(111)-(7×7) 表面的 Au 原子的 AFM 图像; (c) Au 原子吸附在 Si(111)-(7×7) 表面的 LCPD 图像. 成像参数: 悬臂的共振频率 $f_0 = 165.348$ kHz, 振荡幅值 $A = 7$ nm, 悬臂的弹性系数为 $k = 45$ N/m, 恒定频率模式, 直流偏置电压 $V_{\text{Bias}} = 78$ mV, 设定值 $\Delta f = 43$ Hz; KPFM 控制器参数为 $V_{\text{AC}} = 0.5$ V, $f_{\text{AC}} = 0.5$ kHz; (b), (d) 吸附的 Au 原子的 AFM 和 LCPD 谱线

Fig. 5. (a) AFM images of the Au atom adsorbed on the Si(111)-(7×7) surfaces; (c) LCPD images of the Au atom adsorbed on the Si (111)-(7×7) surfaces. Imaging parameters: resonance frequency $f_0 = 165.348$ kHz, oscillation amplitude $A = 7$ nm, elasticity coefficient $k = 45$ N/m, constant frequency mode, DC bias voltage $V_{\text{Bias}} = 78$ mV, the set point of $\Delta f = 43$ Hz; KPFM controller parameters are $V_{\text{AC}} = 0.5$ V, $f_{\text{AC}} = 0.5$ kHz; (b), (d) the AFM and LCPD spectral lines of the adsorbed Au atom.

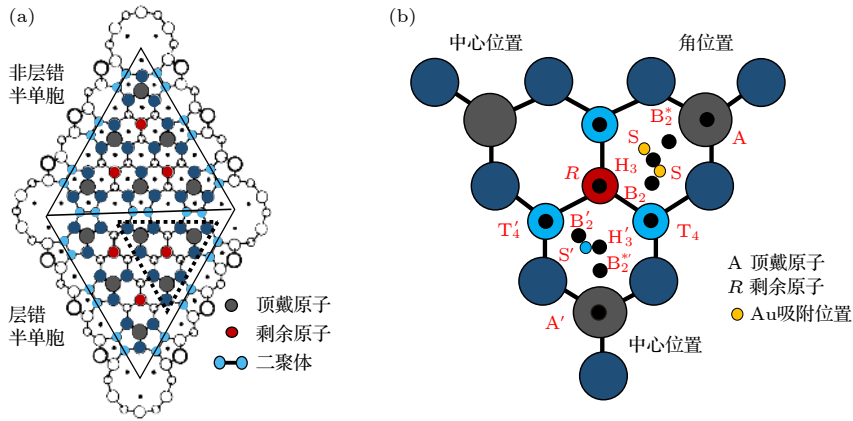


图 6 (a) Si(111)-(7×7) 的 DAS 单元原子结构示意图以及 (b) 标记所选盆地的对称吸附位点

Fig. 6. (a) Schematic atomic configuration of DAS unit cell of Si(111)-(7×7) and (b) symmetrical adsorption sites marking the selected basin.

Si 剩余原子和相邻 Si 中心或角原子中间附近的高配位位置, Au 原子在稳定的吸附位点上可以与附近的 Si 原子形成三个弱键, 饱和 Si(111)-(7×7) 表面的最大悬挂键数. 但在实验 AFM 测量结果中却显示在顶戴原子上方出现了更亮的点, 吸附的 Au 原子形成一个三角形不定域, 并且覆盖住相邻

的三个 Si 附加原子, 如图 7 所示. 突出的三角形不定域吸附特征^[8] 归因于每个 HUC 内三个剩余原子周围这些稳定的单个 Au 原子的快速运动, 在室温下, Au 原子在 FHUC 内的不同稳定位点之间跳跃, 并导致 Au 原子在这些等效点的模拟图像叠加, 形成 AFM 形貌图中的不定域吸附特征.

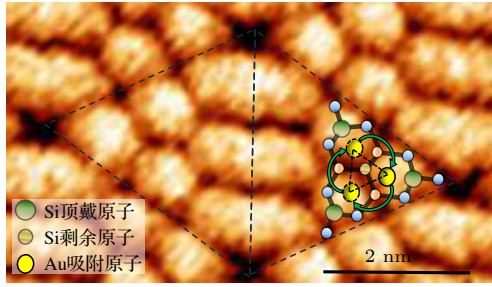


图 7 单个 Au 原子吸附 Si(111)-(7×7) 表面的三角形不定域吸附特征形成原理, 图中为一个菱形单元. 虚线圈表示 Au 在该吸附位点一直来回移动, 形成不定域吸附特征. 成像尺寸为 5 nm × 3 nm

Fig. 7. Formation principle of adsorption characteristics about triangular delocalized adsorption of single Au atom adsorbed on Si surface, in the figure, a diamond unit is shown. The dotted line circle indicates that Au has been moving back and forth at this adsorption site, and forming the adsorption characteristic of delocalized adsorption. Imaging size: 5 nm × 3 nm.

由实验形貌图与理论分析得到 Au 在 Si(111)-(7×7) 表面的最佳吸附位置后, 分析实验 KPFM 的测量结果. 图 5(c) 为 KPFM 测量的表面 LCPD 图像, 显示吸附在 Si 原子上的 Au 原子具有较低的 V_{LCPD} . 在图中黑色虚线菱形框所表示为未有 Au 吸附的 Si(111)-(7×7) 的菱形单胞, 红色虚线菱形框为 Au 吸附在重构表面的菱形单胞. 图 5(d) 为 LCPD 的剖面图, 测量了吸附 Au 的菱形单胞和没有吸附 Au 的菱形单胞, 结果显示, 在吸附了 Au 的菱形单胞上 (图 5(d) 红线), Au 吸附位置 (高配位点 S) 的 V_{LCPD} 比没有吸附 Au 的菱形单胞上 (图 5(d) 黑线) 测得 Si 原子上方位点的 V_{LCPD} 低了约 26 mV, 即吸附后 Au 原子的 V_{LCPD} 低于 Si 原子的 V_{LCPD} 约 26 mV. 出现这种局域接触电势差异的原因可能来源于以下两点: 第一种可能是 Au 原子在吸附过程中, 相对于 Si 表面失去了更多的电子, 从而使得 Au 带正电荷, KPFM 在测量过程中补偿给 Au 负电荷, 这种假设后续会进行差分电荷密度的计算; 还有一种可能是 Au 的功函数与 Si 表面的功函数有较大差异, 接触电势差本身就是测量不同物质的功函数, 这两者导致了 Au 与 Si 表面 V_{LCPD} 的差异.

由于 Au 的功函数高于 Si, Si 的功函数 $\phi_{\text{Si}} = 1.12 \text{ eV}$, Au 的功函数 $\phi_{\text{Au}} = 5.1 \text{ eV}$, 根据 V_{CPD} 的定义, 在 KPFM 测量过程中测得的 Au 原子和 Si 原子表面会得出不同的接触电势差:

$$V_{\text{CPD}}(\text{Au}) = \frac{\phi_{\text{Au}} - \phi_{\text{tip}}}{e}, \quad (6)$$

$$V_{\text{CPD}}(\text{Si}) = \frac{\phi_{\text{Si}} - \phi_{\text{tip}}}{e}. \quad (7)$$

由于 $\phi_{\text{Au}} > \phi_{\text{Si}}$, 则 $V_{\text{CPD}}(\text{Au}) < V_{\text{CPD}}(\text{Si})$. 我们的 KPFM 测量结果也是 Au 的 $V_{\text{CPD}}(\text{Au})$ 低于 Si 的 $V_{\text{CPD}}(\text{Si})$. 后面会对 Au 吸附过程中的电子得失情况进行讨论.

在室温条件下, 吸附的 Au 原子突破势垒在三个吸附位置间来回跳跃, 虽然会使得 KPFM 的 LCPD 测量平均化和模糊化, 但这对实际测量的电势没有很大影响. 在高分辨率 KPFM 中, CPD 的测量会受到针尖和样品之间的短距离作用力的极大影响. 也就是说, CPD 的测量只和样品功函数以及样品-探针之间的短程力相关, 其产生的影响主要体现在这三个位置的 CPD 会更低.

Au 吸附 Si(111)-(7×7) 不同位置的差分电荷密度分布如图 8 所示. 在图中标记角 Si 顶戴原子为 Si_A , Si 剩余原子为 Si_R , 其他附近的 Si 原子为 Si_I . 主要对 Au 原子吸附在 FHUC 中顶戴原子与剩余原子悬垂键位置和高配位 S 位置的情况进行分析讨论. 图中红色部分表示该位置电荷减小, 蓝色部分表示电荷的增加, 从图 8 可以清楚地看出, 电荷主要从 Au 原子转移到 Au—Si 之间, 由此可得, Au—Si 之间的成键主要由 Au 原子提供电子. 从图 8(a) 可以看到, 当 Au 原子吸附在 Si 角顶戴原子 (Si_A 位置) 的正上方, Au 原子和 Si 顶戴原子均提供部分电子聚集在两个原子之间, 形成共用电子对 (蓝色部分). Au— Si_A 之间化学键的布居数为 0.41, 布居数越接近 1, 共价性越明显, Au 和 Si 剩余原子之间会形成微弱的共价键. 类似地, 如图 8(b), 当 Au 原子吸附在剩余原子顶位 (Si_R 位置) 的正上方时, Au— Si_R 之间化学键的布居数为 0.55, 同样形成微弱的共价键. 从图 8(c) 可知, 当 Au 原子吸附在 Si(111)-(7×7) 表面最佳吸附位点 (S 位置) 时, Au 失去 0.07 个电子, 带正电. 电荷的转移饱和了 Si 原子的悬垂键, 使得体系更为稳定, 但相对于 Si 原子之间的共价键来说, Au—Si 共价键的共价性相对较弱. 与其他吸附位点的差分电荷密度相比也可得出该高配位确实是最佳的吸附位置.

接下来对没有吸附 Au 的 Si(111)-(7×7) 菱形单胞和吸附在最佳位置的 Au/Si(111)-(7×7) 菱形单胞进行差分电荷密度计算, 判断 Au 吸附过程中的电荷转移机理. 差分电荷密度分布如图 9, 能够看到未吸附 Au 的菱形单胞表面的电荷分布均匀,

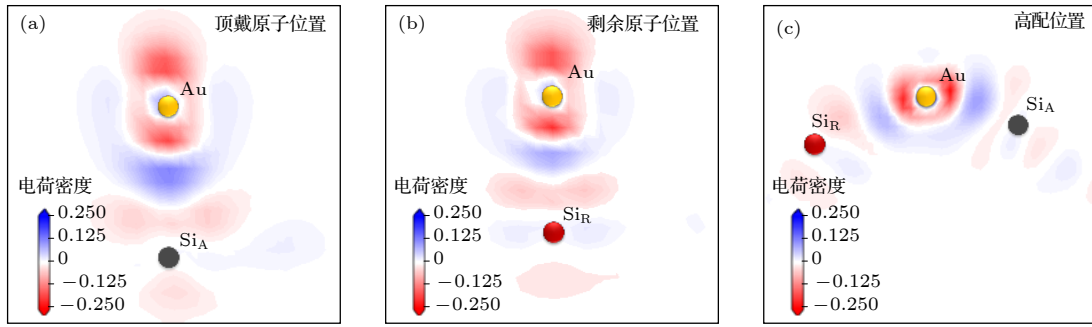


图 8 Au 原子吸附在 Si(111)-(7×7) 不同位置的差分电荷密度分布 (a) Au 原子吸附在 Si 顶戴原子位置, Au—Si_A 键长为 2.3 Å; (b) Au 原子吸附在 Si 剩余原子的位置, Au—Si_R 键长为 2.29 Å; (c) Au 原子吸附在 Si(111)-(7×7) 表面的高配位, Au—Si 键长为 2.51 Å. 图中红色部分表示该位置电荷减少, 蓝色部分表示电荷的增加

Fig. 8. Differential charge density distribution of Au atom adsorbed at different positions of Si(111)-(7×7), respectively: (a) Au atom adsorbed at the position of Si adatom, and the bond length of Au—Si_A is 2.3 Å; (b) the position of Au atom adsorbed on the Si rest atom, and the bond length of Au—Si_R is 2.29 Å; (c) the high coordination of Au atom adsorbed on the Si(111)-(7×7) surface, and the Au—Si bond length is 2.51 Å. In the figure, the red part indicates the decrease of charge at this position, and the blue part indicates the increase of charge.

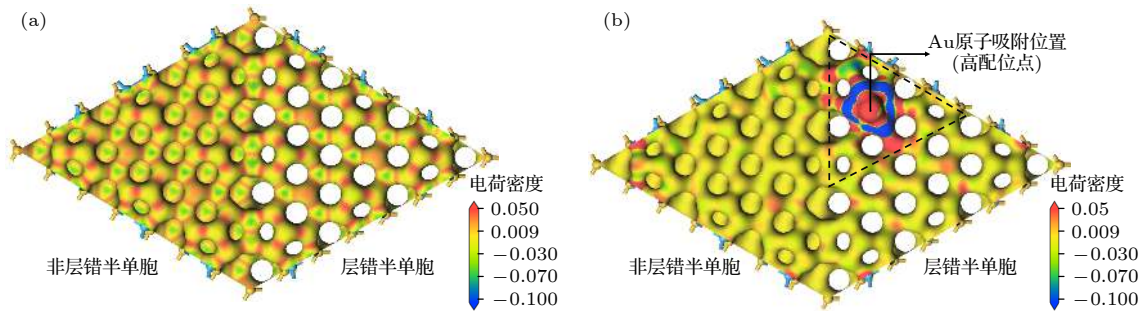


图 9 Au 原子未吸附时与吸附在 Si(111)-(7×7) 最佳位置的差分电荷密度分布 (a) Au 原子未吸附在 Si 表面原子位置; (b) Au 原子吸附在 Si(111)-(7×7) 表面的高配位. 黑色虚线三角框表示一个菱形半单胞中的盆地区域. 图中红色部分表示该位置电荷减少, 蓝色部分表示电荷的增加

Fig. 9. Differential charge density distribution of Au atom not adsorbed and the best position adsorbed on Si(111)-(7×7): (a) The atomic position of Au atom not adsorbed on Si surface; (b) the high coordination of Au atom adsorbed on the surface of Si(111)-(7×7). The black dotted triangular box represents the basin area in a HUC. In the figure, the red part indicates the decrease of charge at this position, and the blue part indicates the increase of charge.

吸附在最佳位置的 Au/Si(111)-(7×7) 菱形单胞表面的 Au 原子有很明显的电荷变化, 证明了 Au 原子在未被吸附时候呈现电中性, Si 表面的电荷分布很稳定. Au 在吸附过程中, 相比于 Si 表面, 确实失去了电子, 而使得 Au 带正电荷, 由此 KPFM 会补偿给 Au 负电荷, 以减少探针样品间的静电相互作用. 由此显示 Au 原子的 V_{LCPD} 小于 Si 表面, 与实验结果相对应. 这种情况也得到了与功函数推算相同的结论.

4 结 论

在室温环境中, 使用超高真空 NC-FM-KPFM 系统对 Au/Si(111)-(7×7) 进行原子尺度的形貌与

LCPD 成像. 在洁净的 Si(111)-(7×7) 表面使用电子束蒸发源蒸镀 Au 原子, 随后进行 KPFM 测量, 得到了 Au 在 Si(111)-(7×7) 表面三角形不定域吸附特征的形貌与 LCPD. 实验结果显示, 吸附于 Si 表面的 Au 原子的高度高于 Si 原子 75 pm 左右, 直径 1 nm 左右. 由 KPFM 测量得到了在吸附 Au 的菱形单胞中, Au 吸附位置 (高配位点 S) 的 V_{LCPD} 低于没有吸附 Au 的菱形单胞上的 Si 原子上方位点的 V_{LCPD} 约 26 mV, 说明施加在样品上的偏压为 Au 补偿了负电荷, 这样是为了使探针-样品之间的静电力最小化. 对产生这种局域接触势能差的原因做出了讨论: 一方面由于 Au 的功函数大于 Si 表面, 文中进行了 Au 与 Si 功函数的推算, 可得到 Au 的 V_{LCPD} 确实低于周围 Si 表面

的 V_{LCPD} ; 另一方面由于 Au 在吸附过程中发生电荷转移, 导致 Au 的电势高于 Si 表面. 通过构建 Au/Si(111)-(7×7) 重构表面的吸附模型与 DFT 计算, 得到了 Au 原子在 Si(111)-(7×7) 表面的最佳吸附位置 (高配位 S 点) 与未吸附时的 Si(111)-(7×7) 菱形单胞的差分电荷密度分布, 吸附过程中 Au 与 Si 原子之间的有限电荷密度表明, Au 相对于 Si 表面失去了 0.07 个电子, 即 Au 的电势高于 Si, 在 KPFM 测量中会补偿 Au 负偏压, 测量的 Au 原子的 V_{LCPD} 是低于周围 Si 表面. 通过对 Au 与 Si 功函数进行推算得到 Au 的 V_{LCPD} 低于 Si 表面这一结论与通过 DFT 计算差分电荷密度分布而得到 Au 与 Si 之间电荷转移的结论可以与 KPFM 的实验测量结果很好地结合起来.

参考文献

- [1] Zou S R, Sugawara Y, Li Y J 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 446
- [2] Wang H W, Lu J L 2020 *Chin. J. Chem.* **38** 1422
- [3] Qu B, Hu J H, Li H, Li W J, Huang M L, Wu Q H 2015 *Surf. Interface Anal.* **47** 926
- [4] Sonnet P, Stauffer L, Minot C 1998 *Surf. Sci.* **402** 751
- [5] Li Y J, Takeuchi O, Don N, Futaba, Oigawa H, Miyake K, Shigekawa H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 033301
- [6] Chen G, Xiao X D, Kawazoe Y, Gong X G, Chan C T 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115301
- [7] Zhang C, Chen G, Wang K D, Yang H W, Su T, Chan C T, Loy M M T, Xiao X D 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 176104
- [8] Zhang L, Jeon Y J, Shim H, Lee G 2012 *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 30** 61406
- [9] Li Y, Zheng Q, Chang X, Huang L, Lin X, Cheng Z H, Gao H J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 136802 (in Chinese) [李彦, 郑琦, 常霄, 黄立, 林晓, 程志海, 高鸿钧 2021 物理学报 **70** 136802]
- [10] Melitz W, Shen J, Kummel A C, Lee S 2011 *Surf. Sci. Rep.* **66** 1
- [11] Wandelt K 1997 *Appl. Surf. Sci.* **111** 1
- [12] Castañeda-Urbe O A, Avila A, Reifemberger R, and Raman A 2015 *ACS Nano*. **9** 2938
- [13] Zou S R, Yokoyama H, Sugawara Y, Li Y J 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 21641
- [14] Adachi Y, Wen H F, Zhang Q Z, Miyazaki M, Sugawara Y, Li Y J 2020 *Nanoscale Adv.* **2** 2371
- [15] 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]
- [16] Miyazaki M, Wen H F, Zhang Q Z, Adachi Y, Brndiar J, Stich Ivan, Li Y J, Sugawara Y 2019 *Beilstein J. Nanotechnol.* **10** 1228
- [17] Faliya K, Kliem H, Dias C J 2017 *IEEE Trans Dielectr. Electr. Insul.* **24** 1913
- [18] Gross L, Mohn F, Liljeroth P, Repp J, Giessibl F J, Meyer G 2009 *Science* **324** 1428
- [19] 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
- [20] Sadewasser S, Jelinek P, Fang C K, Custance O, Yamada Y, Sugimoto Y, Abe M, Morita S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 266103
- [21] Kinoshita Y, Naitoh Y, Li Y J, Sugawara Y 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 113707
- [22] Li Y J, Wen H F, Zhang Q, Adachi Y, Arima E, Kinoshita Y, Nomura H, Ma Z, Kou L, Tsukuda Y, Naitoh Y, Sugawara Y, Xu R, Cheng Z H 2018 *Ultramicroscopy* **191** 51
- [23] Cho K, Kaxiras E 1998 *Surf. Sci.* **396** L261
- [24] Zhou Y H, Wu Q H, Li S P, Kang J Y 2007 *Surf. Rev. Lett.* **14** 657

Measurement of local contact potential difference of atomic scale Au/Si(111)-(7×7) delocalized adsorption state in room-temperature and ultra-high vacuum environment*

Wang Hui-Yun¹⁾²⁾³⁾ Feng Jie¹⁾²⁾³⁾ Wang Xu-Dong¹⁾²⁾³⁾ Wen Yang¹⁾²⁾³⁾

Wei Jiu-Yan¹⁾⁴⁾ Wen Huan-Fei¹⁾²⁾³⁾ Shi Yun-Bo¹⁾²⁾³⁾

Ma Zong-Min^{1)2)3)†} Li Yan-Jun¹⁾⁴⁾ Liu Jun^{1)2)3)‡}

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 Province Key Laboratory of Quantum Sensing and Precision Measurement,
North University of China, Taiyuan 030051, China)

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

(Received 6 October 2021; revised manuscript received 29 January 2022)

Abstract

The structural properties and local contact potential difference of Au on Si(111)-(7×7) surface are studied by the homemade ultra-high vacuum non-contact Kelvin probe force microscope. Although scanning tunneling microscopy has been widely used to study the metal-adsorbed semiconductor surfaces on an atomic scale, the tunnel current measured by scanning tunneling microscopy is easy to lead the charge states to accidentally switch in the measurement process, and it is limited only to the observation of metal and semiconductor surfaces. Kelvin probe force microscope allows us to directly measure the charges at different positions of various flat surfaces by local contact potential difference on an atomic scale, which has become a more convenient and accurate means of charge characterization. In this paper, the topography and local contact potential difference of Au adsorbed Si(111)-(7×7) surface are measured on an atomic scale by Kelvin probe force microscope at room temperature, and the corresponding adsorption model and first principle calculation are established. The differential charge density distribution of the stable adsorption position of Au/Si(111)-(7×7) is obtained, and the local contact potential energy difference relationship of the stable adsorption position of Au on Si surface is given. The mechanism of charge transfer between Au atom and Si(111)-(7×7) surface during adsorption is analyzed. The experimental results show that at room temperature, single Au atom will form triangular delocalized adsorption state in the half unit cell of Si(111)-(7×7). The delocalized adsorption state is due to the fact that the moving speed of a single Au atom in the HUC is faster than the scanning speed of Kelvin probe force microscope, and the local contact potential difference measurement of Au/Si(111)-(7×7) adsorbed surface can effectively identify Au and Si atoms. Obviously, this research is of great significance in promoting the development of surface charge precision measurement, and is expected to provide some insights into the charge properties of metal adsorbed semiconductor surfaces.

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

PACS: 07.79.-v, 61.05.-a, 68.37.-d, 68.43.Fg

DOI: 10.7498/aps.71.20211853

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2017YFE0130200, 2018YFF01012502), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51727808, 61874100, 61503346, 51635011), the Shanxi Provincial "1331 Project" Key Subjects Construction, China (Grant No. 1331KSC), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant Nos. 201701D121080, 201803D421037, 201901D211253), the Shanxi Scholarship Council of China (Grant No. 2021-115), and the 2019 Support Plan for Innovative Talents of Colleges and Universities in Shanxi Province, China.

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

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