

表面上有序排列的金属团簇：电子结构和稳定性

王晓春

指导教师 朱梓忠教授

厦门大学

学校编码：10384

学号：B200424006

分类号 _____ 密级 _____

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

表面上有序排列的金属团簇：
电子结构和稳定性

The Ordered Metal Clusters on Surfaces:
Electronic Properties and Structural Stabilities

王 晓 春

指导教师姓名：朱梓忠教授

专业名称：理论物理

论文提交日期：2007年5月

论文答辩时间：2007年6月

学位授予日期：2007年 月

答辩委员会主席： _____

评 阅 人： _____

2007年5月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 (), 在年解密后适用本授权书。
2. 不保密 ()

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名: 日期: 年 月 日

导师签名: 日期: 年 月 日

摘 要

表面上有序排列的金属团簇在超高密度磁性记录, 新一代微电子学以及表面催化中都有非常重要的应用前景。近年来, 该领域的实验有了很大的进展, 通过“模板+幻数稳定团簇”的方法, 人们已经在材料的表面上生长了尺寸相同、空间分布均匀的多种金属团簇。于是, 从理论上仔细地研究衬底-团簇以及团簇-团簇的相互作用对理解表面上团簇的形成以及相关的物理化学性质有重要的意义。本论文使用第一原理计算方法研究幻数金属团簇 Nb_4 二维有序排列在金属 $Cu(111)$ 、 $Cu(100)$ 表面、半导体 $GaN(0001)$ 表面和绝缘体 $NaCl(100)$ 等表面上的结构稳定性和电子性质, 获得一系列重要结果。

我们的计算结果表明: 四面体和菱形构型的 Nb_4 团簇都可以稳定地吸附在 $Cu(111)$ 、 $Cu(100)$ 、 $GaN(0001)$ 和 $NaCl(100)$ 表面上。在 $Cu(111)$ 、 $Cu(100)$ 和 $GaN(0001)$ 表面上, 菱形结构的 Nb_4 比四面体结构的 Nb_4 更“稳定”(指有更大的结合能), 从吸附的四面体构型的 Nb_4 团簇转换到菱形构型, 需经过一个较高的势垒。电子结构的计算表明, 在 Nb_4 吸附后, 表面与 Nb_4 团簇间有明显的电荷重新分布, 表面原子的电子态密度也明显改变, 意味着团簇与表面间相当强的相互作用。由于 Nb_4 可以稳定地, 而且能够以极高的密度吸附在 $Cu(111)$ 、 $Cu(100)$ 以及 $GaN(0001)$ 表面上, 故这样的体系很可能有重要的应用价值。与 Nb_4 吸附在 $Cu(111)$ 、 $Cu(100)$ 以及 $GaN(0001)$ 表面上的情况相比, $NaCl(100)$ 表面上 Nb_4 团簇的吸附能很小, 而且表面与 Nb_4 团簇间没有明显的电荷重新分布, 意味着团簇与 $NaCl$ 表面之间很弱的相互作用, 这与 $NaCl(100)$ 绝缘性的表面性质相一致。 (2×2) 周期排列的菱形结构的 Nb_4 和四面体结构的 Nb_4 的吸附能差别很小。

此外, 电荷密度的计算表明, 在 $GaN(0001)$ 表面上, (2×2) 有序排列的全同 Nb_4 团簇之间的电荷密度有明显的交叠, 而 (3×3) 的有序排列已经足够消除团簇间的电荷交叠, 故 (3×3) 吸附能够保持独立团簇的最大密度排列, 为实验提供了重要的参考数据。最后, 我们对比研究了 Nb_4 团簇在不同表面上吸附的特性。结果表明, 在所有研究的表面上, 吸附前后的 Nb_4 团簇内部各原子之间均保持着较强的共价键特征, 这一特征是 Nb_4 在表面上形成稳定的团簇排列的最主要因素, 而团簇与不同衬底的相互作用特性也是团簇在表面上稳定性的重要方面。

关键词: 幻数团簇; 表面; 第一性原理

Abstract

The ordered arrays of identical metal clusters on surfaces have very important applications in the ultrahigh density recordings, next-generation micro-electronics and surface catalysis. In recent years, experimentally, the ordered arrays of several kinds of metal clusters have been successfully fabricated on semiconductor substrate, using the “module + the magic cluster” method. Therefore, it becomes very important to study the interactions between the substrate and the clusters as well as the interactions between the clusters theoretically, which is crucial for understanding the physical chemistry of the system. This dissertation employs the first-principles calculations to study the structural stabilities and electronic structures of periodically two-dimensional arrays of Nb₄ clusters on surfaces, such as the metal surfaces Cu(111), Cu(100), the semiconductor surface GaN(0001), and the insulator surface NaCl(100). The main results are shown as follows.

Our calculations show that the Nb₄ clusters with both the tetrahedron (3D) and quadrangle (2D) configurations can be stably adsorbed on the Cu(111), Cu(100), GaN(0001), and NaCl(100) surfaces. On the Cu(111), Cu(100), and GaN(0001) surfaces, the adsorptions of 2D-Nb₄ clusters are more “stable” than the 3D-Nb₄ ones (the better stability means higher binding energy). The energy barriers for the 3D-Nb₄ adsorptions to the 2D ones are relatively high. Electronic structure calculations suggest that the adsorption of Nb₄ on these surfaces causes significant charge redistributions between the surface layers and the Nb₄ as well as remarkable changes on the electronic structures of the surfaces, implying strong interactions between the clusters and the substrates. The fact that Nb₄ clusters can be stably adsorbed on these surfaces with extremely high density may have important applications. On the NaCl(100) surface, on the contrary, the binding energies of the Nb₄ adsorptions are small, and the charge redistributions between the surface layers and the Nb₄ adsorbates are tiny. These facts mean that the interactions between the clusters and the NaCl substrate are weak, which is due to the character of the insulating NaCl(100) surface. The binding energy difference between the 3D- and 2D-Nb₄ (2×2) arrays on NaCl(100) is small.

Furthermore, for the (2×2) arrays of Nb₄ on the GaN(0001), the calculations on the difference of electron densities show that there are charge density overlaps between the neighboring Nb₄ clusters. However, for the (3×3) arrays, the charge density overlap disappears. Therefore, the (3×3) array of Nb₄ on the GaN(0001) is the one with maximum density for the separated quantum dots on this surface, which provides an important data for the experiment. Finally, by comparing all the systems, we conclude that Nb atoms within the Nb₄ clusters remain strong covalent bonding when adsorbed on all the surfaces studied, which contribute most significantly to the stability of Nb₄ clusters on these surfaces. The interactions between the clusters and the substrates also impact the stability of the clusters on the surfaces.

Key words: magic cluster; surfaces; *ab initio* calculations

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
第一章 绪 论	1
1.1 纳米科学技术.....	1
1.2 纳米团簇	3
1.3 表面上周期排列的全同纳米团簇的研究意义和背景	5
1.4 本研究工作的主要任务和意义	11
参考文献:	12
第二章 第一性原理的理论基础和计算方法	17
2.1 材料模拟中方法与空间尺度	17
2.2 密度泛函理论	19
2.3 平面波展开的第一性原理赝势法	26
2.3.1 平面波基矢.....	27
2.3.2 赝势.....	27
2.3.3 力和 Hellmann-Feynman 定理.....	31
2.4 VASP 程序包.....	31
参考文献:	33
第三章 二维全同 Nb₄ 团簇在 Cu(111) 和 (100) 表面的结构稳定性和电子性质	37
3.1 引 言	37
3.2 Cu(111) 表面上全同 Nb₄ 团簇的周期性排列	38
3.2.1 计算参数设置	39
3.2.2 结果与讨论	39
3.2.3 结 论	48
3.3 在 Cu(100) 表面全同 Nb₄ 团簇的周期性排列	49
3.3.1 计算参数设置	50
3.3.2 结果与讨论	50
3.3.3 结 论.....	58
参考文献:	59
第四章 全同 Nb₄ 团簇在 GaN(0001) 表面的有序排列	63
4.1 引 言	63
4.2 在 GaN(0001) 表面全同 Nb₄ 团簇的周期性排列	64
4.2.1 计算参数设置	64

4.2.2 结果与讨论	66
4.2.3 结 论	75
参考文献:	76
第五章 全同幻数 Nb₄ 团簇在 NaCl (100) 表面的结构和电子性质	78
5.1 引 言	78
5.2 在 NaCl (100) 表面上全同 Nb ₄ 团簇的周期性排列	79
5.2.1 计算参数设置	80
5.2.2 结果与讨论	80
5.2.3 结 论	91
参考文献:	91
第六章 在不同表面上全同 Nb₄ 团簇排列的特性	94
6.1 引 言	94
6.2 相同之处	95
6.3 不同之处	96
6.4 结 论	100
参考文献:	100
第七章 总 结	103
附录 A 攻读博士学位期间发表的论文和获得的奖励荣誉	106
致 谢	107

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Nano-technology	1
1.2 Nano-cluster	3
1.3 Background and Significance of the Identical Nanocluster arrays on the Surfaces	5
1.4 Motivations and Objects of Our Studies	11
References	12
Chapter 2 First-principles calculational methods	17
2.1 The material simulation methods and the space scale	17
2.2 Density function theory	19
2.3 First-principles pseudopotential methods	26
2.3.1 Plane waves.....	27
2.3.2 Pseudopotentials.....	27
2.3.3 Forces and Hellmann-Feynman theorem.....	31
2.4 VASP software	31
References	33
Chapter 3 The structure stability and electronic structure of periodically two-dimension arrays of Nb₄ clusters on the Cu(111) and Cu(100) surfaces	37
3.1 Introduction	37
3.2 The periodically two-dimension arrays of identical Nb ₄ clusters on the Cu(111) surfaces	38
3.2.1 Methods of calculatins.....	39
3.2.2 Results and discussions.....	39
3.2.3 Conclusions.....	48
3.3 The periodically two-dimension arrays of identical Nb ₄ clusters on the Cu(100) surfaces	49
3.3.1 Methods of calculatins.....	50
3.3.2 Results and discussions.....	50
3.3.3 Conclusions.....	58

References	59
Chapter 4 The ordered arrays of identical Nb₄ clusters on GaN(0001)	
surface	63
4.1 Introduction	63
4.2 The ordered arrays of identical Nb₄ clusters on GaN(0001) surface.	64
4.2.1 Methods of calculatins.....	64
4.2.2 Results and discussions.....	66
4.2.3 Conclusions.....	75
References	76
Chapter 5 The structure and electronic characters of identical magic	
Nb₄ cluster arrays on the NaCl(100) surface.....	78
5.1 Introduction	78
5.2 The ordered arrays of identical Nb₄ clusters on NaCl(100) surface	79
5.2.1 Methods of calculatins.....	80
5.2.2 Results and discussions.....	80
5.2.3 Conclusions.....	91
References	91
Chapter 6 The characters of the identical Nb₄ clusters arrays on	
different surfaces	94
6.1 Introduction	94
6.2 The same characters	95
6.3 The different characters	96
6.4 Conclusions	100
References	100
Chapter 7 Summary	103
Appendix A Publications and Awards	106
Acknowledgements	107

第一章 绪论

1.1 纳米科学技术

纳米科学技术(Nano Science & Technology)是 20 世纪 80 年代末, 90 年代初发展起来的前沿, 交叉性新兴学科。纳米科学技术的基本内涵是在纳米尺寸范围内认识和改造自然, 通过直接操作和安排原子, 分子, 以创造新的事物。早在 1959 年, 美国著名的物理学家, 诺贝尔奖获得者费曼(Richard Feynman)就设想:“如果有一天人们可以按照自己的意志排列原子和分子……, 那将创造什么奇迹?”这是关于纳米科技的最早梦想。今天, 纳米科技的发展使费曼的预言已逐步成为现实, 正在对人们的生活和社会发展产生重要的影响, 并给物理、化学、材料等学科的发展带来了新的机遇。

纳米(nanometer)是一个长度单位, 用 nm 表示, 1nm 是十亿分之一米。纳米材料是指组成相或晶粒结构在 100nm 以下的长度尺寸的材料。现在, 广义地, 纳米材料是指在三维空间中至少有一维处在纳米尺度范围(1—100nm)或由它们作为基本单元构成的材料。纳米材料按维数分可分为三类:

- (1) 零维, 指在空间三维尺度均在纳米尺度, 如纳米尺度颗粒、原子团簇等;
- (2) 一维, 指在空间有两维处于纳米尺度, 如纳米线、纳米棒、纳米管等;
- (3) 二维, 指在三维空间中有一维在纳米尺度, 如超薄膜、多层膜、超晶格等。

当材料降低到纳米尺度的时候, 会呈现出许多新奇的物理化学性质, 出现一些反常的现象。量子尺寸效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应及表面界面效应等是纳米材料的基本特性。

团簇和纳米体系所研究的尺度范围大约在 1-100nm, 这是人们过去从未进行研究的新领域, 是人们认识物质世界的新层次。它的丰富物理内涵, 对物理学提出了新的挑战, 也是当前物理学与其它学科交叉最富有活力的热点领域。

团簇和纳米体系物理是研究介观尺寸范围内出现的物理现象和物理效应。纳米体系物理主要是探索尺寸限域引起的量子尺寸效应、量子限域效应、宏观量子隧道效应和表面效应, 从而导致纳米体系具有与常规宏观体系和微观体系不同的新的物理现象和效

应。由于纳米材料尺寸小，与电子的德布洛意波长、超导相干波长及激子玻尔半径相比拟，电子局限在一个体积十分小的纳米空间，电子输运受到限制，电子平均自由程很短，电子的局域性和相干性增强。尺度下降使纳米体系包含的原子数大大降低，宏观固体的准连续能带消失了，表现了分立的能级，量子尺寸效应十分显著，这使得纳米体系的光、热、电、磁等物理性质与常规材料不同，出现许多新奇特性。纳米体系物理是在揭示纳米尺度范围新现象、新效应的基础上找出新的规律，提出新的概念，建立描述纳米体系新的物理框架。团簇物理主要是研究这种新物质体系奇特的物性，原子和电子的组态和运动规律，幻数与结构的关系及潜在的应用。当前，世界上先进国家都把团簇和纳米体系作为物理学研究的重点。美国物理学会主持的一年一度物理学年会（March Meeting）上，这方面的研究论文逐年增加，98、99年发表的论文比90年代初期增加了10倍。国际上每年都召开团簇和纳米体系方面的国际会议。我国在“八五”期间，国家科技部和国家基金委分别立项，组织有关科技人员进行对上述领域的研究，在纳米体系和团簇的研究在国际上已占有一席之地。

纳米体系物理研究范围主要包括：

（1） 纳米有序阵列体系

将金属纳米粒子、半导体粒子按一定的周期整齐排列，形成纳米势阱网络系统，可以控制纳米颗粒的大小和排列周期，在外场的作用下研究该体系的光、热、电、磁等特性以及颗粒尺寸和排列周期对各种物性与常规体系不同，存在临界效应。例如：可以调整颗粒尺寸、排列周期和外场来控制物性的临界效应。当电压很低时，电子被限制在纳米尺度范围运动，升高电压可以使电子越过纳米势垒形成费米电子海，使体系变为导电。这种绝缘到导电的临界效应是纳米有序阵列体系的特点。光、磁等现象也有类似的临界效应。开展这一体系的研究不但有科学意义，而且有着重要的应用前景。

（2） 纳米颗粒与介孔复合体系

这一体系是将纳米颗粒或团簇添加到具有介观尺度的空隙的介质中。纳米颗粒可以是金属，也可以是半导体；可以是磁性离子，也可以是铁电体小课题，介孔固体可以是氧化物、磷酸盐或者是碳酸盐，空隙可以是随机分布也可以是有序排列。纳米颗粒添加后形成了介孔复合体。由于尺度限域、界面耦合这种异质异相的介孔复合体出现了既不同于纳米颗粒也不同于介孔固体本身的性能，有独特的新现象。例如，把过渡族金属铁、

钴、镍纳米粒子添充到三氧化二铝介孔中会出现铁、钴、镍截然不同的磁学现象，加钴的介孔复合体磁滞回线变得很宽，加铁的变的很窄，加镍的磁化率出现异常。高于居里点，磁化率等于零，低于居里点，磁化率等于常数。银纳米颗粒与二氧化硅介孔固体复合，介电常数增加一个数量级。介孔复合体界面耦合和激子限域会导致光学非线性和奇特的光吸收现象。

(3) 纳米颗粒与流体介质复合体系

这种体系实际上是纳米颗粒悬浮在液体中，在光、电、磁和力场作用下引起复合体系粘滞系数发生变化，在外场的作用下，颗粒在悬浮液中排列的有序和无序将导致物性变化的临界效应，对这一体系的深入研究既有实际意义又有理论价值。

(4) 纳米镶嵌复合体系

这个体系包括纳米颗粒膜和颗粒固体。由于颗粒的小尺寸效应、界面效应和量子效应使得该体系出现许多新奇的特性。巨磁阻、巨矫顽力、磁光效应、介电限域等都是近年来在这一体系中发现的引人注目的新现象，引起了凝聚态物理和材料物理科学家们的极大兴趣。在研究颗粒的尺寸、形貌、分布及体积百分比的变化对各种性能的影响，探索新现象产生的原因是当前纳米镶嵌体系物理研究的重要趋势。

纳米科学的实验进展主要体现在纳米材料的合成、纳米材料的表征和纳米材料的组装上。纳米材料的合成所取得的成就是最为明显的，现在我们已经有了各种方法从气相、液相和固相得到各种纳米材料，如 0 维的团簇[1-3]、量子点[3] 一维的纳米管[4-6]、纳米线[7, 8]和纳米带[9]，二维的纳米网[10]等。用于核物理、原子分子物理的实验测量方法也用来进行纳米材料的表征，如时间飞行质谱等。而 STM [11, 12]和 AFM [13]的发明使纳米材料的表征有了自己独特的工具，可以在实空间对纳米材料直接测量。现在利用纳米材料组装电子器件和电子线路也取得了一些成功，使人们看到了纳电子的光明前景。

1.2 纳米团簇

纳米团簇，就是纳米尺度的原子团，也就是约几个到上千个乃至更多原子的聚集体。在这一尺度范围下，物质经历着从微观原子分子向宏观凝聚态材料的转变，因此原子团簇往往呈现出许多和宏观、微观都不相同的独特性质。例如金属原子的小团簇可能是非

金属的绝缘体,而随着尺寸增大,发生从非金属向金属的转变。有些体材料为非磁性的元素,其100个原子内的小团簇具有可观的磁矩,呈现铁磁性。在结构上,团簇也不是简单的固体材料切下来的一个小块,而是会随着原子数目不同,根据最小能量原理发生重构,例如很多团簇都被认为具有固体材料所没有的五次对称性的正二十面体结构。

纳米团簇在技术上具有潜在的应用价值,在科学上,它建立了理解分子物理和凝聚态物理的桥梁,因此过去的二十年间,纳米团簇的制备和研究成为一个非常活跃的科学领域[14-24]。纳米团簇的许多有意义的性质,如结构、电子、光学、磁性和化学性质在许多领域例如纳米催化[14, 15]、光电子器件[16, 17]、单分子器件[18]、超高密度磁性记录[19-21]、量子计算和量子密码术[22]中得到应用。纳米团簇的性质与团簇的尺寸和成分密切相关,因此通过选择团簇的合适的尺寸和成分来设计理想的具有所需性能的纳米团簇材料是可能的。但是,团簇的特定性质又受到材料内部团簇的尺寸不均匀和空间分布不均匀的破坏。因此,制备稳定、有序和尺寸相同的纳米团簇阵列对团簇的实际应用显得非常重要。另外,从基础研究的观点来看,全同纳米团簇组成的周期阵列是研究单个团簇和它们之间的相互作用的一种理想模型。在许多方面,纳米团簇是一种人造原子[22-25],所以,由全同的纳米团簇构成的周期点阵也成为一种人造晶体。这种凝聚态物质为探索物理规律提供了一种前所未有的新的物质形式。为了制备尺寸全同和分布均匀的纳米团簇阵列,研究者们做出了不懈的努力,并尝试了多种方法如,薄膜生长中的异质应力产生的自组织[26, 27]、光刻技术[28, 29]、聚焦离子束[18]、扫描探针显微镜[30, 31]和化学合成中的自组装方法[19, 24]等。尽管纳米团簇(或纳米点)的尺寸和分布的均匀性在一定程度上可以得到比较好的控制[27, 32],但是制备极其有序的全同纳米阵列,也就是所谓的人造纳米团簇晶体仍然十分困难。

近10年来,随着纳米技术的蓬勃发展,也提出了以幻数原子团簇为构成砖块(building block),构建新奇纳米材料和器件的思想。这类团簇具有很强的稳定性,也称为幻数稳定团簇(magic cluster),是指特定原子数目的团簇具有闭合的电子或原子壳层结构,因此稳定性极高[32]。这里特定的原子数目称作幻数(magic number)。幻数是一系列分离的数,对二维密排体系,这些数为1, 3, 6, 10等,即 $n(n+1)/2$ (n 为正整数)。团簇中的原子个数只有等于幻数时,才会具有极高的稳定性。这是因为团簇几何结构及其电子性质的原因,表现在团簇产生的质谱上,就是一个明显的尖峰。这样的团簇

就称为幻数团簇,最有名的幻数团簇就是 60 个碳原子构成的笼型结构(类似足球)的 C_{60} 。对衬底上生长的团簇,尽管“闭合壳层结构”这一概念仍有争议,但最近的研究表明,这种具有“特定”或“幻数”尺寸的团簇实际是存在的,且比文献[33-36]中报道的稳定性更好。一旦获得了高稳定的幻数团簇,就可以把它们作为稳定的构成砖块,去构建纳米尺度的各种材料与器件。如果不是稳定性高的幻数团簇,它们在形成材料和器件过程中,会很容易分裂或者团簇间再次凝聚。而幻数团簇的高稳定性,使得这些一般具有类球形结构原子团每个都近于惰性元素的原子,这样它们之间的相互作用很弱,构成晶体材料或纳米器件以后,还能保持它们原有的奇特性质。其他的幻数团簇构成材料,多停留在理论探索阶段,实验上实现的还不很多。

1.3 表面上周期排列的全同纳米团簇的研究意义和背景

目前纳米材料的生长和理论研究很多是在物质表面上进行的。在材料科学中,表面科学的理论研究占有十分重要的地位。这是因为材料的许多重要物理、化学过程首先发生在表面和界面,表面结构表现出不同于体材料的光、电、磁和力学性质。研究表面和界面的微结构及其与外部环境的相互作用,对控制材料表面的物理化学过程、改变材料的表面性能无疑是至关重要的。60 年代以来,随着计算机实时控制实验技术和数据处理能力的提高,以及超高真空技术的发展,各种表面电子能谱技术相继问世。同时,半导体微电子技术、光电子技术、材料科学和技术、催化科学和技术提出了大量有关表面、界面物理和化学的课题,材料表面科学的研究内容得到了极大的丰富,并逐步发展为多学科相互交叉、理论和实践相结合的一门学科[37-39]。表面科学所涉及的是材料表面和近表面层原子的物理化学行为,与体材料相比,系统对称性明显下降,且存在着表面微观结构的不完整性以及污染带来的问题。因此,表面体系无论在原子运动、原子结构、电子结构、表面缺陷以及其他物理化学过程中都将体现出与体内原子不同的变化规律特点。

金属纳米团簇在表面上的有序阵列在下一代微电子学[16, 17]、超高密度磁性记录[19]和纳米催化作用[14, 15]中有诱人的应用前景。不仅如此,全同且有序的纳米点阵的实现,也将大大促进与纳米点相关的基础研究。在这类纳米点阵中,所有的纳米点的尺寸相同且完全有序,所以对整个点阵的性质测量就能得到单个纳米点的性质,这样就可以

用许多现有的实验方法来研究纳米点的特殊性质及其背后的原理、机制,解决了缺少研究单个纳米点手段的困难。但是制备尺寸相同、完全有序的纳米团簇阵列十分困难。尽管人们用了各种各样的方法,如异质应力薄膜生长的自组织[26, 27]和化学合成中的自组装等进行了大量的尝试,但是没有一种方法能成功地制备具有空间周期排列的全同纳米点阵。其主要困难是现有的薄膜生长技术中内在的热力学涨落会导致生长过程中不可避免的不确定性。由于这种不确定性的存在,在超小的尺寸范围(1—2nm)内制备高度有序、尺寸全同的团簇阵列更是一种挑战,因为它需要原子尺寸精度。几个原子的偏差就可能戏剧性地改变阵列的电子性质。另一方面,由于这种超小团簇阵列的尺寸可以和大多数金属的费米波长(约 1nm)相比拟,我们可以在此尺度上研究量子限制效应的基本物理极限和它对电子性质的影响。

表面上有序排列的纳米团簇得到了国内外广泛的研究。国内方面,在深入研究纳米结构自组织规律的基础上,薛其坤领导的研究组发明了一种“幻数团簇+纳米模板”的生长方法,用这种方法成功地制备了尺寸相同、空间分布均匀的金属纳米团簇阵列[40]。这种方法并不局限于制备一种金属团簇阵列,其普适性通过在Si(111)-7×7衬底上生长的III族元素、贵金属、磁性金属和它们的合金团簇得到证实。制备出了十几种由全同的金属纳米团簇周期排列而成的纳米结构阵列。

薛其坤等人还首先制备了高度有序的Si(111)-7×7清洁表面,并以此为模板,在超高真空环境下将金属原子蒸发在上面。实验中模板表面温度要保持在100至200°C之间,金属原子的蒸发速率控制在每分钟约为百分之几个原子单层。原位扫描隧道显微镜观察表明,在1.5nm×4nm的范围可以形成约 10^{11} 个均匀的金属纳米团簇,每一团簇座落于硅晶体表面二维晶格单胞的某个确定位置上形成有序结构。实验表明,用这种方法可以精确地控制团簇的大小、组分及其晶格的类型,可用于In, Ga, Al, Mn, Ag等多种金属及其合金的纳米团簇二维人造晶格的制备,晶格结构的热稳定性均在250°C以上(最高达550°C)。他们的工作发表在国际著名物理期刊 *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, 066101 (2002)上。这些研究将可能在纳米电子学、超高密度信息存储、纳米催化、量子计算和信息处理等方面有潜在的重要应用价值。例如:他们在Si(111)-7×7衬底上成功生长了全同的In团簇(图1),并通过原子分辨的扫描隧道显微镜(STM)图像分析和第一性原理总能量计算,确定了In团簇特异的原子结构,得到了该点阵形成的原因。他们的工作成为

此领域在国际上较有影响的工作，并被评选为2003年中国十大科技进展新闻之一。

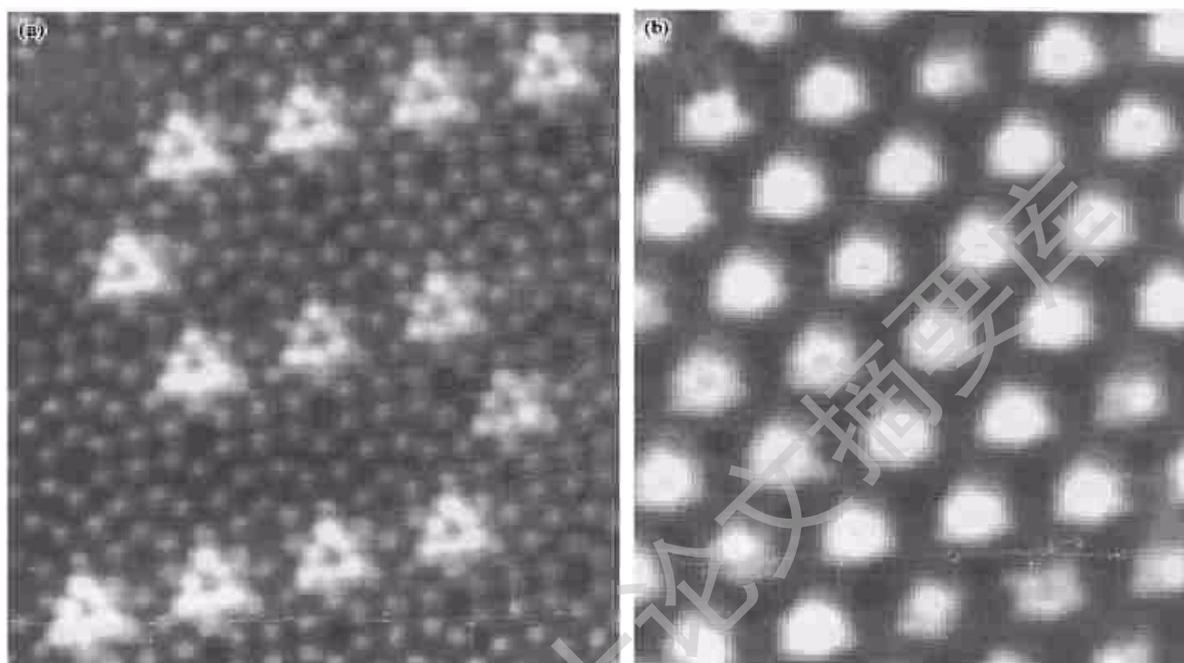


图1. (a) Si(111)衬底上生长 ~ 0.05 ML的In团簇的STM图像(1ML为每个衬底原子上吸附一个原子); (b) ~ 0.12 ML时形成的In团簇的全同纳米点阵列。

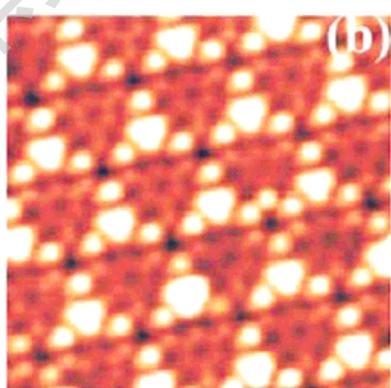


图2. 在图1(b)所示的In团簇表面再沉积 ~ 0.06 ML Ag原子得到全同的InAg合金团簇阵列。

纳米结构的物性与其尺寸和组成材料直接相关。由于团簇尺寸和周期阵列($2.7 \text{ nm} \times 2.7 \text{ nm}$)可以和大多数金属中电子的费米波长相比似,因而在制备量子器件方面具有

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库