

中国科学院物理研究所
博士学位论文
Si（111）衬底上Pb纳米结构的生长、操纵和量子效应研究
姓名：李绍春
申请学位级别：博士
专业：凝聚态物理
指导教师：薛其坤;贾金锋
20040601

## 摘 要

Pb/Si(111)体系作为典型的金属半导体界面，曾经一直是表面科学领域的研究热点。近年来由于低维量子效应研究的广泛展开，使得 Pb/Si(111)体系再度具有特殊的科学意义。本论文工作主要是利用扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) 深入研究 Pb/Si(111)体系在特定动力学环境下的结构性质。

在亚单层 (Sub-monolayer) 的覆盖度下，通过精确调节衬底温度来改变吸附原子的表面扩散，我们实现了全同 Pb 纳米团簇阵列在 Si(111)  $7 \times 7$  衬底上的生长。结合第一性原理计算，我们确定了纳米团簇为具有六个 (幻数) Pb 原子的 “Pb<sub>6</sub>” 模型，并证明团簇的形成激发了 Pb 和顶角 Si 原子 (adatom) 的相互替换。这种结构与以往报导的 III 族金属纳米团簇相似，但是物理性质有很大差异。这种 Pb 纳米幻数团簇具有极差的热稳定性：它的全同性只能在狭窄的生长温度窗口 ( $120 \pm 20^\circ\text{C}$ ) 内实现，微小的温度偏移就会造成全同纳米团簇的结构发生变化，由三重对称变为两重对称。从 Pb<sub>6</sub> 模型出发，我们相继确定了其它几种 Pb 纳米团簇，这分别为缺失一个 Pb 原子或者吸附额外的 Pb 原子而形成的次稳定结构。对 Pb/Si(111) 纳米团簇的系统研究除了使我们更深刻的理解“模板+幻数”方法之外，还对探索金属半导体异质外延生长的初期行为和甚至同族的半导体外延 Ge/Si(111) 体系都提供了重要的信息。

随着覆盖度增加到大于两个单层 (Monolayer, ML) 左右时，开始出现岛状结构 (楔形) 生长。我们利用 STM 的原子操纵技术实现了控制几百个纳米大小的 Pb 楔形岛的精确单层生长，同时触发了上百万个原子在岛与岛之间的自发定向迁移，迁移的长度甚至可以达到几个微米量级。由于 Pb 在 (111) 面的费米波长与层间距大约是四倍的关系，Pb 楔形岛的量子效应对厚度非常敏感，在奇偶层交替出现干涉增强和干涉减弱并表现出电子干涉现象 (类似于光学系统中的等厚干涉)。通过利用量子效应和经典的台阶作用之间的竞争，我们发现了具有量子效应特征的反常形貌演化过程。借助于量子和经典的原动力以及原子的受触发定向迁移，我们能够在尺度下 (甚至微米) 随意的控制岛的高度和位置，并构建特定形状的纳米结构和纳米结构阵列。本工作对薄膜和纳米材料的控制性的人工制备开辟了一个新的途径，是对 STM 操纵技术的一个重要发

展, 对深入研究量子现象也具有重要意义。

关键词: 扫描隧道显微镜, 分子束外延, 第一性原理, Si(111)- $7 \times 7$ , 纳米团簇, 量子点, 量子尺寸效应, 原子操纵

## Abstract

As the typical metal/semiconductor heterojunction system with negligible mutual solubility, Pb/Si(111) has long been attractive in surface science during the last two decades. More recently, Pb/Si(111) system has also been considered most promising in the study of low-dimensional quantum size effect since the low-temperature MBE techniques were introduced into experiments. By using Scanning Tunneling Microscopy (STM), we have systematically studied the growth, structural properties and quantum effect in the Pb/Si(111) system under particular kinetic pathways.

In the case of sub-monolayer coverage of Pb on the Si(111)- $7 \times 7$  surface, well-ordered arrays of identical Pb nanoclusters have been fabricated by careful regulation of the substrate temperature surface diffusion. In accord with STM results, we also performed first-principles total energy calculations and proposed a "Pb<sub>6</sub>" structural model with 6 Pb atoms (magic for the cluster), which is structurally similar to the group III metal clusters reported previously. It is also demonstrated that surface Pb and Si exchanges are promoted at the corner adatom sites during the formation of such a magic structure. Nevertheless, Although similar in structure, Pb clusters are much less stable than group III metal clusters. In fact, the well-ordered array can only be formed in a rather narrow temperature range ( $120 \pm 20^\circ\text{C}$ ), and the Pb<sub>6</sub> clusters (three-fold rotational symmetrical) can easily transform into other forms (mirror symmetrical) by removing one Pb atom from or adsorbing one Pb atom to the Pb<sub>6</sub> cluster, if the substrate temperature deviates slightly from the optimal values. This borderline Pb/Si(111) cluster system provides a unique, controlled way to study not only surface magic cluster formation and breakup dynamics, but also the initial stage of metal/semiconductor epitaxy in atomic-scale.

In the case of high Pb coverage ( $2\bar{3}$  monolayers (ML) or more), Pb form wedge-shape islands with flat top of Pb(111) face. By using STM-based manipulation, we demonstrate that the Pb islands can be precisely created, erased or transported over a micrometer length scale atomic-layer by atomic-layer. We also observed a novel quantum driven morphology evolution which is originated from the competing between quantum effect and classic step effect. Nanostructures with desired shape and location have been engineered this way, showing the possibility of constructing practical nanostructures and quantum engineering their properties.

**Key words:** STM, MBE, first-principles calculation, Si(111)- $7 \times 7$ , nanocluster, quantum dot, quantum size effect, atom manipulation

## 第一章 扫描隧道显微镜概述

1982年, 瑞士的IBM苏黎士实验室的G. Binnig, H. Rohrer和他们的合作者(Ch. Gerber and E. Weibel)制造出了世界上的第一台扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM) [1-4], 并使得直接获取实空间原子级分辨的表面像成为可能。与传统的显微镜概念不同, STM利用一根扫描探针来探测与表面之间的隧道电流, 从而获得表面的形貌。而G. Binnig和H. Rohrer也因此获得1986诺贝尔物理学奖。这一年还有一个人分享了诺贝尔物理学奖, 那就是电子显微镜的发明者Ernst Ruska。

STM是一种灵巧而方便的工具, 它的原理简单, 结构精细; 同其它手段相比, 对样品的要求非常低; 空间分辨率特别高, 横向可达 $1\text{ \AA}$ , 纵向可达 $0.1\text{ \AA}$ ; 可在真空、大气和甚至溶液等多种环境中变温工作。诸多优点使得STM很快被广泛应用于物理学、化学、生物学、电子学等研究领域。STM本身的仪器构造, 实验技术和理论等方面也得到了很大的发展, 同时崛起了庞大的扫描探针显微镜家族, 包括原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM), 磁力显微镜(Magnetic Force Microscopy, MFM), 扫描近场光学显微镜(Scanning Near-field Optical Microscopy, SNOM)等成员。近年来, 由于特殊条件的引入(例如: 极低温, 强磁场, 自旋分辨和双探针等等), 与其它仪器手段也有效的结合起来, 大大拓宽了STM的应用范围。目前, STM正以一种无法替代的地位活跃于当代表面科学领域。

### 1.1 扫描隧道显微镜的基本原理

扫描隧道显微镜是基于量子力学中的隧道效应设计制造的, 基本结构如图1-1所示。

当金属探针接近导电样品的表面时(间距小于 $10\text{ \AA}$ 左右, 但并不与表面接触), 由于探针原子与样品原子之间的波函数会发生交叠, 在外加偏压( $\leq 5\text{ V}$ )的情况下, 就会产生隧道电流。电流的大小与探针和样品的间距, 局域电子态密度和功函数等都有关系。通过压电驱动器( $x, y, z$ 三个方向)和反馈回路系统控制探针在一定的模式下扫描, 就可以得到能够反应表面原子结构和电子态密度信息的形貌图。由于电流与探针样品的间距呈指数关系变化, 纵

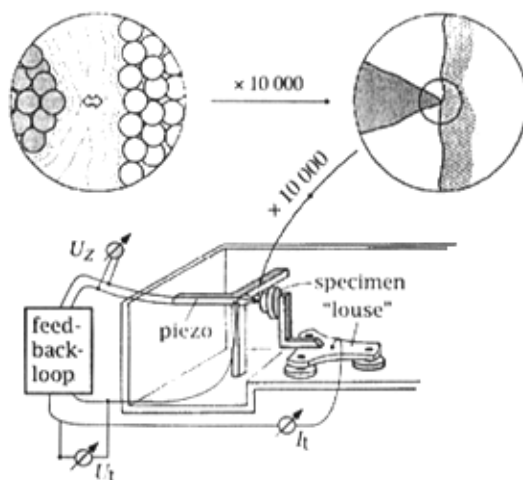


图 1-1 扫描隧道显微镜的基本机构示意图。

向精度可以小于 0.01 nm，横向扫描精度也能达到 0.1 nm 左右。

1.1.1 隧道电流理论简介

1. 矩形势垒的隧道电流理论

在经典理论中，一个能量为  $E$  的电子，不能穿过高度为  $\Phi > E$  的势垒 [5, 6]。然而，在量子力学中，电子具有波粒二象性，可以以一定的几率穿过。隧穿几率为

$$W(x) \propto |\psi(0)|^2 \exp(-2kx)$$

其中  $\psi(0)$  为界面处的电子波函数， $k = \sqrt{2m(\Phi - E)/\hbar^2}$  为衰减长度。在扫描隧道显微镜中，假设样品与探针之间的真空势垒为矩形，一个微小的偏压加在探针与样品之间，隧道电子将定向形成隧道电流，如图 1-2 所示。假设  $\Phi \gg eV$ ，

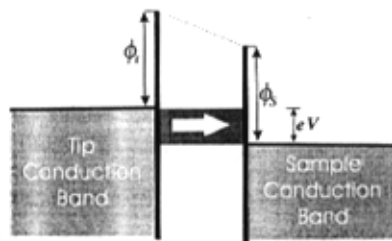


图 1-2 量子隧穿现象示意图。

则  $k = \sqrt{2m\Phi}/\hbar$ , 隧道电流正比于电子的定向隧穿几率

$$I \propto \sum_{E_n=E_F-eV}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2kd}$$

引入费米能级附近的电子态密度

$$\rho(r, E) = \frac{1}{\epsilon} \sum_{E_n=E-\epsilon}^E |\psi_n(r)|^2$$

则

$$I \propto V \rho_{sa}(0, E_F) \exp(-2kd)$$

如果取  $\Phi$  等于 5 eV, 从此式可以看出探针与样品间距变化 1 Å, 电流就会变化一个数量级。这说明 STM 具有相当高的纵向分辨率。当探针与样品之间加正偏压时, 可以得到样品费米面以下的占据态电子态密度信息; 如果加负偏压, 则可以得到样品费米面以上空态的电子态密度信息。

## 2. Bardeen的隧道电流理论

J. Bardeen 的隧道电流理论给出 [7],

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1-1)$$

其中  $f(E)$  是费米分布函数,  $V$  是外加偏置电压,  $M_{\mu\nu}$  是探针的  $\psi_\mu$  态与表面的  $\psi_\nu$  态之间的隧道矩阵元,  $E_\mu$  是  $\psi_\mu$  态在无隧穿时的能量。假设温度和外加的偏压都非常小, 上式可以简化为

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (1-2)$$

J. Bardeen 给出了隧道矩阵元的  $M_{\mu\nu}$  表达式为

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu^* \vec{\nabla} \psi_\mu) \quad (1-3)$$

其中积分遍及完全处于真空势垒中的电离表面, 括号中的部分是电流强度算子。为估算  $M_{\mu\nu}$ , 将表面波函数展开为下面的形式,

$$\psi_\nu = \Omega_s^{-1/2} \sum_G a_G \exp[(k^2 + |\vec{k}_G|^2)^{1/2} z] \exp(i\vec{k}_G \cdot \vec{x}) \quad (1-4)$$

其中  $\Omega_s$  是样品的体积,  $k = \hbar^{-1}(2m\phi)^{1/2}$  是波函数在真空中的衰减长度的倒数,  $\phi$  是功函数,  $\vec{k}_G = \vec{k}_\parallel + \vec{G}$ ,  $\vec{k}_\parallel$  是表面态的 Bloch 波矢,  $\vec{G}$  是表面倒格矢。



J. Tersoff 等人 [8] 对探针最接近表面处采用如图 1-3 所示的局域球形势阱近似, 得到

$$\psi_{\mu} = \Omega_t^{-1/2} c_t k R e^{kR} (k|\vec{r} - \vec{r}_0|)^{-1} e^{-k|\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (1-5)$$

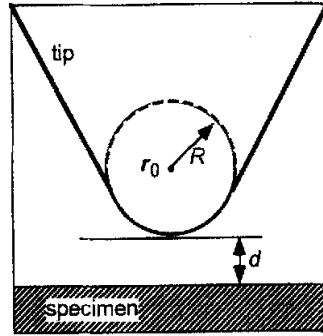


图 1-3 隧道效应的几何示意图。探针假设成曲率半径为  $R$  的局域球形, 局域球与样品表面的最近距离是  $d$ , 球中心位置是  $\vec{r}_0$ 。

其中  $\Omega_t$  是探针的体积,  $c_t$  由探针的几何形状、电子结构以及探针—真空的边界条件决定, 数量级为 1。为简便起见, 假设功函数与样品功函数相同, 并忽略  $\psi_{\mu}$  的可能存在的角关系。由于

$$(k\vec{r})^{-1} e^{-k\vec{r}} = \int d^2q b(\vec{q}) \exp[-(k^2 + q^2)^{1/2}] \exp(i\vec{q} \cdot \vec{x}), \quad (1-6)$$

$$b(q) = (2\pi)^{-1} k^{-2} (1 + \frac{q^2}{k^2})^{-1/2} \quad (1-7)$$

把探针和样品的波函数代入 Bardeen 矩阵元公式 1-3, 按倒格矢  $G$  展开, 得到

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi k^{-1} \Omega_t^{-1/2} k R e^{kR} \psi_{\nu}(\vec{r}_0) \quad (1-8)$$

其中  $\vec{r}_0$  是探针曲面中心的位置。把 1-8 代入 1-2 中得到

$$I = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi^2 D_t(E_F) R^2 k^{-4} e^{2kR} \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (1-9)$$

其中  $D_t$  是探针单位体积内的态密度。将典型金属的取值代入 1-9 中得到隧道电导

$$\sigma \approx 0.1R^2 e^{2kR} \rho(r_0, E_F), \quad (1-10)$$

$$\rho(r_0, E_F) = \sum |\psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F). \quad (1-11)$$

由  $|\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \propto e^{-2k(R+d)}$  可以看出  $\sigma \propto e^{-2kd}$ 。

### 1.1.2 工作模式

STM 扫描分为两种模式：一种是“恒定电流”模式，另外一种“恒定高度”模式 [3]。

#### 1. 恒定电流模式

由上节我们知道，隧道电流对探针与样品间距非常敏感，并和表面电子的态密度相关。在一定的偏压下，通过电子反馈回路来保持隧道电流恒定，并使用压电陶瓷来控制探针在样品表面扫描，就可以得到样品表面电子态密度和原子像的图像，如图 1-4(a) 所示。这是一种常用的扫描模式，适用于原子尺度上

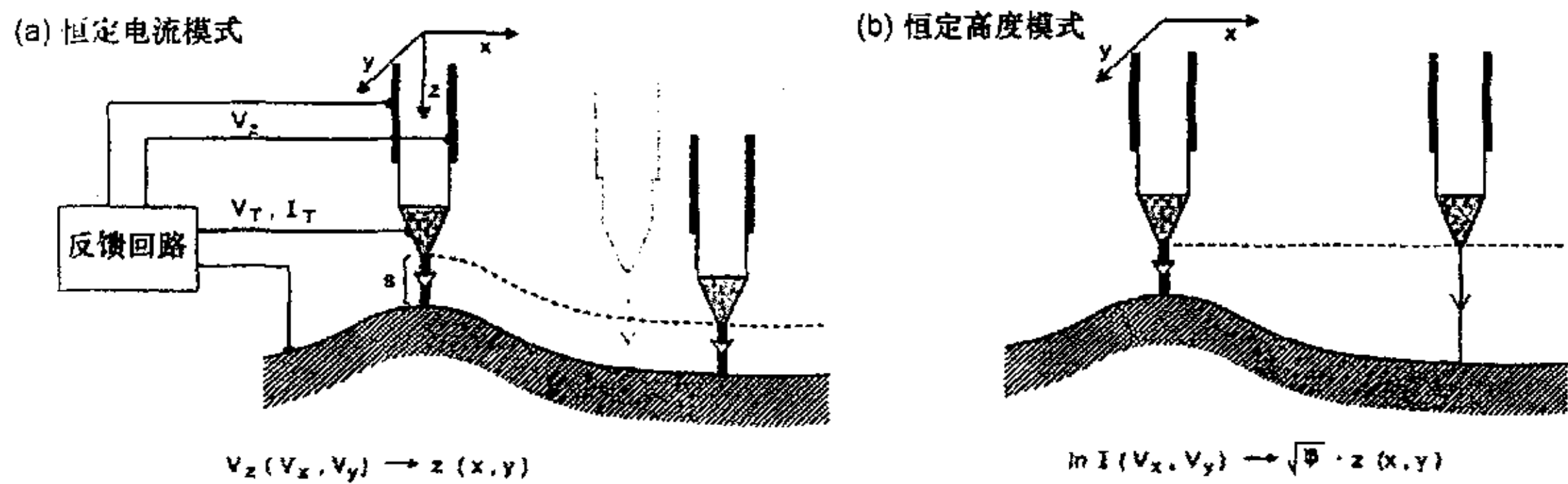


图 1-4 STM 的操作模式示意图。(a) 为恒定电流模式，通过反馈电压  $V_z$  调整探针的纵向位置，保持隧道电流恒定。电子结构相同的情况下，则意味着恒定间距  $S$ ；(b) 为恒定高度模式，探针在恒定高度的模式下可以快速扫描，但需要功函数的信息才可以校准表面像 [3]。

起伏较大的样品表面。但是，由于反馈回路的有限的响应时间，使得扫描速度受到一定的限制。

## 2. 恒定高度模式

在这种操作模式中, 保持探针的高度不变进行扫描, 不利用反馈回路。通过隧道电流的变化得到样品表面的像, 如图 1-4(b) 所示。这种模式的优点是扫描频率高, 减少了由于热漂移或者压电材料的滞后效应带来的影响。但是, 由于电流与间距的关系并不十分清楚, 很难通过电流变化得到确切的表面像。这种模式只适用于原子尺度上比较平坦的样品表面。对于表面上的不同元素, 不同的功函数也可以造成隧道电流的变化。这时 STM 扫描将得到一个原子排列的假相。可以通过扫描隧道谱 (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) 加以区分。通过 1-10 式我们知道, 在样品表面的特定位置扫描电流与电压的关系, 可以得到局域电子态密度的信息。总之, 相对于其它表面分析技术, STM 的特点是局域的近距离的直接探测表面的实空间分布, 对非周期结构尤其适用。缺点是确定周期结构的晶格常数时没有其它表面衍射技术那么精确。

### 1.2 扫描隧道显微镜的基本结构

扫描隧道显微镜的基本结构包括机械设计和电子线路两部分 [5, 9]。机械设计部分包括: 扫描探针, 它附着于压电陶瓷驱动器上; 压电陶瓷驱动元件, 分为  $x, y, z$  三个相互垂直的方向, 通过外加电压来控制压电陶瓷的膨胀和收缩, 进而控制扫描探针在  $x, y, z$  这三个方向的运动; 探针连同压电驱动器的运动还受到粗定位器的控制。电子线路部分包括一系列的电流、电压放大器, 并提供负反馈来控制探针的扫描。除此之外, 一台能稳定工作的扫描隧道显微镜, 必须控制探针与样品间的距离小于 1 纳米左右才能得到隧道电流。而隧道电流对探针样品之间的距离非常敏感, 呈指数变化, 要得到稳定的电流必须控制纵向的扫描精度在 0.01 纳米数量级。这时, 来自外界的机械或声音的振动, 以及线路内的电子噪音, 热漂移等因素都会造成严重的影响。所以系统必须装备良好的振动隔绝系统。探针的高精度扫描可以由压电材料作为扫描控制器件来实现。如图 1-1 所示是 STM 的基本机械结构示意图。为得到清洁的样品表面, 还需要一个超高真空系统 (Ultrahigh Vacuum, UHV)。

#### 1.2.1 扫描驱动

机械设计部分的主要环节就是如何控制探针的横向和纵向的扫描范围和扫描精度。理想的 STM 要求在横向要有较大的扫描范围 ( $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ), 扫描

精度在 0.01 nm 左右，在纵向的伸缩长度为 1  $\mu\text{m}$ ，扫描精度为 0.001 nm。用压电陶瓷材料作为扫描控制器件可以达到 STM 的扫描精度要求。在 STM 中较常使用压电材料有钛酸钡 ( $\text{BaCO}_3$ ) 和钛酸锆酸铅 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , PZT) 等多晶陶瓷 [10]。最早由 G. Binnig 等人设计的扫描器是三角架形的，如图 1-1 所示。为达到更加有效的刚性减振效果，目前较常用的是单管型三维扫描控制器，如图 1-5 所示。管外壁分成四等分的电极，内壁作为一个电极。外壁相对的两个

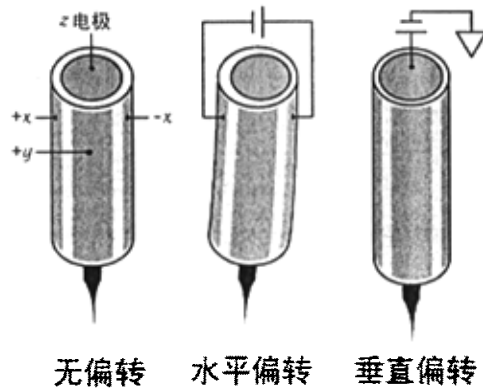


图 1-5 单管型三维扫描控制器的操作示意图。外壁分成四个电极，控制水平方向 (X, Y) 的位移；内壁作为 Z 电极，控制纵向位移 [11]。

电极外加偏压时，引起探针的横向 (x, y 方向) 的运动，内壁外加偏压 (相对于外壁) 产生纵向运动。为了能够快速调节探针与样品的间距到可产生隧道电流的范围，STM 还需要装备粗调步进装置。G. Binnig 等人在早期制造的 STM 中使用了一种叫“爬虫 (Louse)”的静电粗调驱动器。主要依靠静电力配合压电陶瓷的伸缩来完成探针样品间距的粗调 [3]。目前经常采用的粗调控制器是具有如图 1-6 所示的结构。“尺蠖”由一支分为三截的压电陶瓷管与在其中滑行的一根氧化铝杆所构成，可完成小步长的轴向运动。“惯性步进器”则是给压电陶瓷管加上锯齿状电压，使得滑块由于惯性可以向一个方向或者相反的方向一步步运动。

### 1.2.2 系统减振

来自实验室环境的噪声频率主要在 1~100 Hz 范围。为达到原子分辨，探针样品间的噪声振幅必须小于 0.01 nm。目前，振动隔绝主要是通过提高仪器的固有振动频率和使用振动阻尼系统来实现的，并采用弹簧悬挂和磁性涡流阻尼

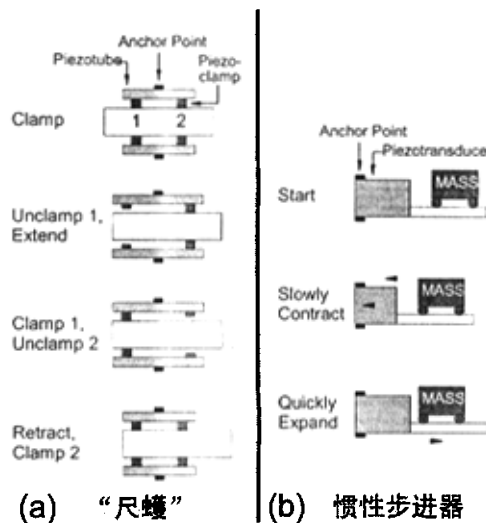


图 1-6 现在比较常用的两种粗调控制器。(a)为“尺蠖”，(b)为“惯性步进器”[5]。

联合达到减振效果。Omicron 变温扫描隧道显微镜就是采用这种方法减振的。还有一种办法是通过由橡胶缓冲垫隔开的多层金属板平台达到减震效果。这种办法操作简单，但减振效果略差一些。

### 1.2.3 电子线路

STM 的电子线路设计主要包括电流放大器，反馈控制系统和扫描控制系统三部分。隧道电流通常在 nA 量级，通常使用  $10^6 - 10^9$  V/A 增益的前置放大器转换为伏特量级的电压信号，由于隧道电流与间隙呈指数变化关系，还需要一个对数放大器使其线性化，以增加信号的动态变化范围。然后将测量值与设定电流值进行比较，并把差值输入到反馈控制系统中。由反馈控制系统给出反馈信号，经高压预算放大器放大后输入到扫描控制器控制探针的纵向运动。由于反馈信号实际上代表探针的位置，当探针在样品表面扫描时，同时由计算机记录反馈信号就可以得到样品的表面形貌。

### 1.2.4 扫描探针

STM 主要是利用扫描探针与表面之间的隧道电流来工作的，探针部分的几何形状和化学纯度对扫描分辨率有相当大的影响，尤其是对表面起伏较大的样品。通常用于探针的材料要满足 STM 的刚性要求，常用于 STM 探针的材料有

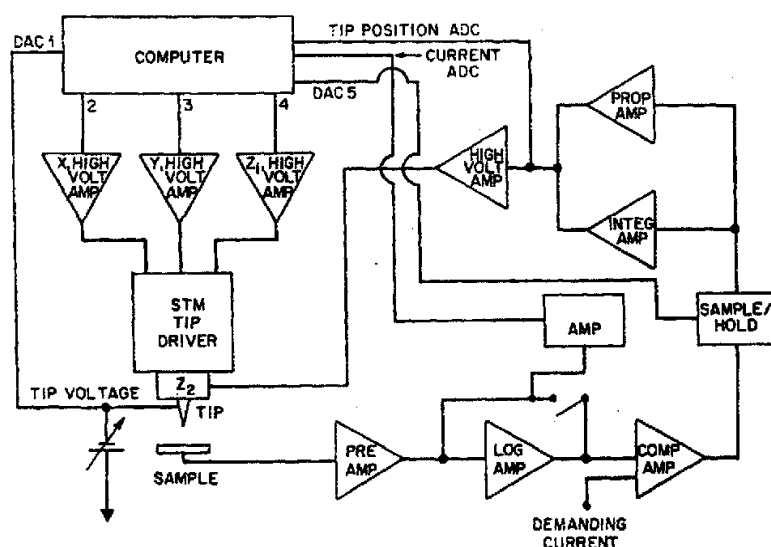


图 1-7 STM 的电路部分示意图。

钨 (W) 丝、金 (Au) 丝和铂铱 (PtIr) 合金丝等等 [10]。为得到原子分辨的且稳定的 STM 像，探针应具有长度短，对称性高，终端探针半径小（小于 50 nm）和化学纯度高等特点。长度短可以减小机械振动的扰动，对称性高可以产生对称的探针电子波函数，避免图象发生扭曲；终端探针半径小可以避免多重探针的产生；探针的表面如果附有氧化层，则相应的势垒就会提高，很可能会导致碰撞。在理想的情况下，探针的末端应只具有一个原子，通过场离子蒸发可以实现单原子探针，但工艺相当复杂而且代价昂贵。常用的探针制备方法有电化学腐蚀法，机械成型法和剪切法 (Cutting) 等等。其中电化学腐蚀法是最方便有效的方法。电化学腐蚀法又根据所加电势分为交流 (AC) 电化学腐蚀和直流 (DC) 电化学腐蚀。交流腐蚀得到的探针一般呈圆锥体形状，直流方法得到的探针呈双曲线形状，比交流探针更尖锐一些。如图 1-8 所示，用电化学腐蚀法制备 W 探针通常采用 KOH 或者 NaOH 溶液作为电解液，可以通过实验参数的调整来控制探针的几何形状，探针直径甚至可以小于 10 nm，适合于各种表面的原子分辨扫描。但是，钨探针表面在水溶液中或空气中容易氧化，在真空中使用之前，应先进行去氧化层处理。PtIr 合金探针与 W 探针相比，刚性差一些，但不易被氧化。通常在空气中和表面平坦的样品上使用。PtIr 探针通常由剪切法直接获得，探针针尖的质量很大程度上依赖于操作者的技能水平，也可以利用电化学腐蚀法制备，采用  $\text{CaCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ ， $\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ ， $\text{NaCl}/\text{KOH}$

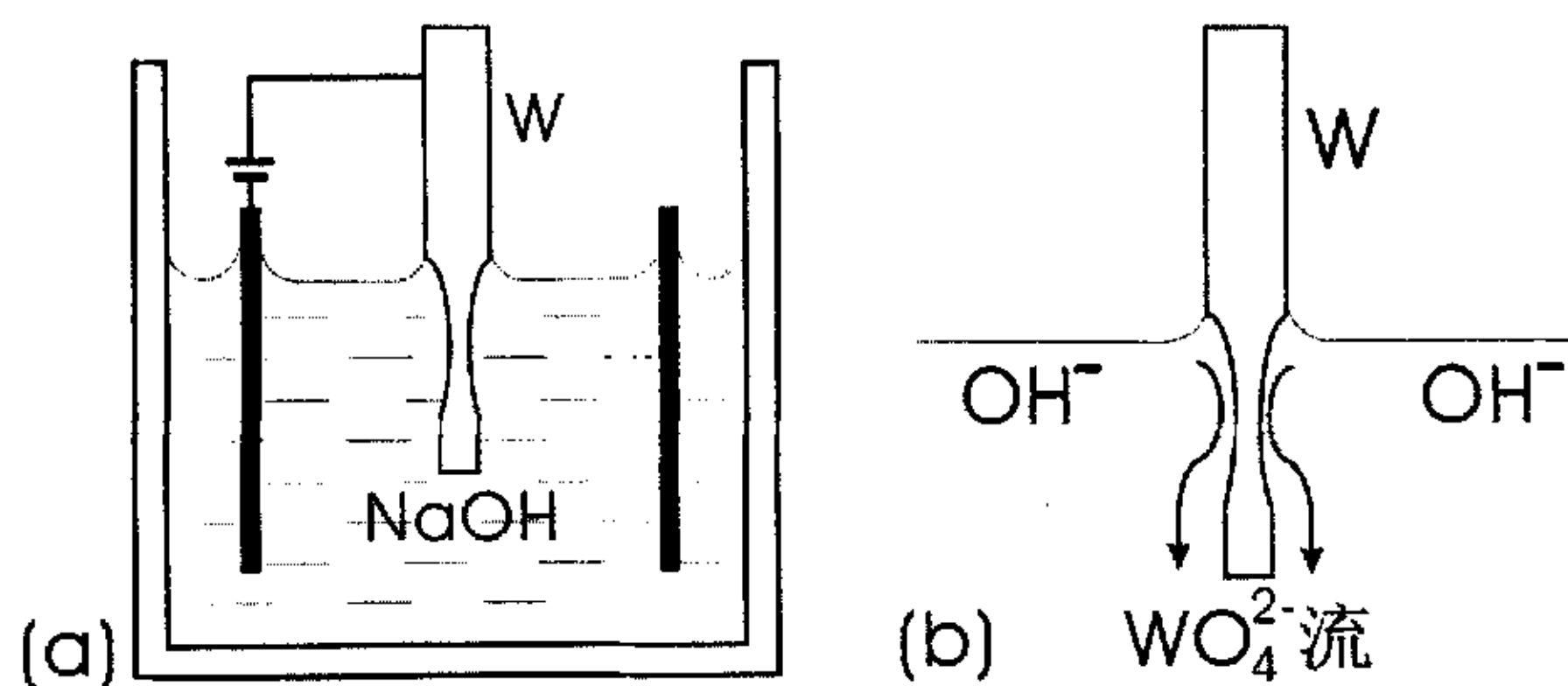


图 1-8 钨探针的电化学腐蚀示意图。(a) 典型直径 0.5 mm 的钨丝，垂直插入 1 N 的 NaOH 溶液。对电极通常为铂或不锈钢，相对于钨丝保持负电位。(b) 腐蚀机理的示意图，钨丝在溶液中，其四周呈现向下的钨阴离子“流” [5, 12]。

等作为电解液。

### 1.3 原子力显微镜的基本工作原理

原子力显微镜的基本原理将在第三章中作简要介绍。

## 第二章 基于 STM 的原子/分子操纵

扫描隧道显微镜不仅可以作为一种表面形貌及电子结构的原子分辨的探测工具，同时还可以用来作为一种工具来构造特定的纳米结构——纳米操纵。通过控制针尖与样品表面之间的相互作用，单个的原子或者分子就可以被精确的移动到指定的位置。按照纳米结构的尺度来划分，纳米操纵基本上可以分为两大类：第一类是在单分子科学领域，主要是针对单个的原子或分子进行的操纵和研究。在单分子科学方面，近年来发展迅速，已成为了一个物理、化学和生物等领域相互交叉的综合学科。STM 不仅可以在表面上实现单个分子的操纵，单个分子的逐步化学反应，还可以直接在分子尺度上研究观察分子的构型、空间的取向，甚至已经制造出原子尺度上的逻辑电路器件。“量子屋景”（Quantum Mirage）和“量子围栏”（Quantum Corral）是近年来利用 STM 操纵单个原子的一个突出工作。除了对单个原子或分子的操纵之外，第二类就是对较大尺度的纳米结构进行控制，主要包括利用 STM 控制纳米团簇的生长，操纵表面原子的扩散等等。其他扫描探针显微镜（例如原子力显微镜（Atomic Force Microscopy, AFM），扫描电化学显微镜等等（Electro-Chemical Scanning Tunneling Microscopy, EC-STM））也在这方面有广泛的应用。但是相对于单分子操纵来说，第二类纳米操纵在精确控制大尺度的结构方面还需要更加深入的研究。

### 2.1 单个原子/分子的操纵

#### 2.1.1 原子操纵的基本原理

STM 最初是被用来观察表面的形貌，并且能够达到原子级的分辨率。利用 STM 来操纵原子的工作开始于 80 年代末和 90 年代初 [13-15]。原则上，STM 针尖可以依靠分子间范德瓦尔斯力和化学吸引作用力来操纵原子。而针尖表面之间的外加偏压效应或者隧道电流效应也常被用来控制原子。一般说来，用 STM 来操纵单个原子通常分为两种模式 [16]：横向操纵模式（Lateral Mode）和纵向操纵模式（Vertical Mode） [17]，如图 2-1 所示。

横向操作模式是指原子移动过程中始终不离开表面，针尖主要通过与原子的相互作用力来控制原子。纵向操作模式是指分子被针尖从表面上“拾



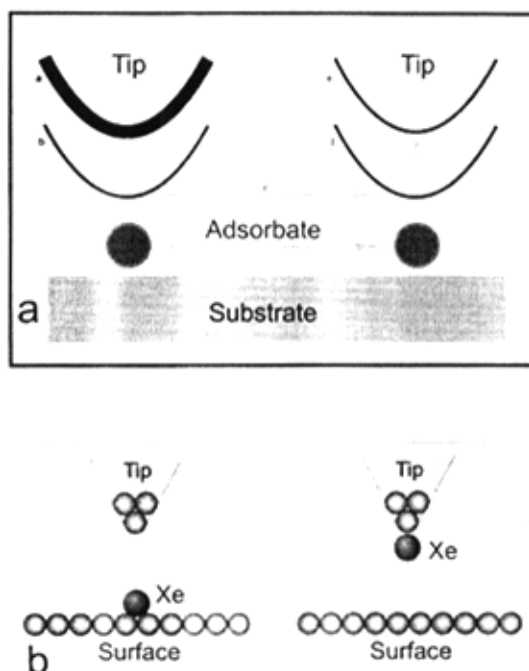


图 2-1 STM操纵原子的模式 [16]。(a) 横向操纵原子过程示意图。图中 a, b, c, d 分别代表针尖操纵原子的依次顺序。(b) 纵向操纵原子的过程示意图。图中被操纵原子为 Xe 原子, 包括针尖从衬底“拾起”和“放下”两个步骤。

起”, 脱离表面, 然后输运到指定的表面位置, 再由针尖“放下”来完成。

在横向操纵模式中根据针尖原子之间的相互作用力, 还可以分为 Pulling、Pushing 和 Sliding 三种模式。

- ① Pulling 模式: 在针尖与吸附原子之间的相互吸引的作用下, 吸附原子在表面上被迫做跳跃式的移动。如 Cu(211) 表面上的 Pb (或衬底原子 Cu) 吸附原子就可以在 Pulling 模式下移动 [18]。
- ② Sliding 模式: 通过缩小针尖分子间距来提高相互吸引的作用, 吸附原子可以连续的在表面上移动。如 D. M. Eigler 就是利用这种模式写出“IBM”三个字母的 [19]。
- ③ Pushing 模式: 针尖与分子之间存在相互排斥的作用力。CO 分子在 Cu(211) 表面上的操纵是通过针尖与分子间的排斥作用来完成的。

纵向操纵模式是首先被 D. M. Eigler 等人在操纵 Xe 原子的实验中发现的。Karl-Heinz Rieder 等人还发现, 吸附了 Xe 原子的针尖, 可以使 STM 的空间分辨率大大提高。通过纵向操纵还可以使针尖吸附一些特殊的原子而成为“功能针尖” [20], 还能进行化学分辨扫描 [21, 22]。

### 2.1.2 量子围栏和量子景观

1990 年, D. M. Eigler and E. K. Schweizer 利用低温 STM 在 4 K 温度下, 精确控制单原子在单晶 Ni(110) 的表面上的移动, 并利用 35 个 Xe 原子, 拼写出字母“IBM” [19]。这是 STM 操纵原子得到的第一幅作品, 如图 2-2A 所示。

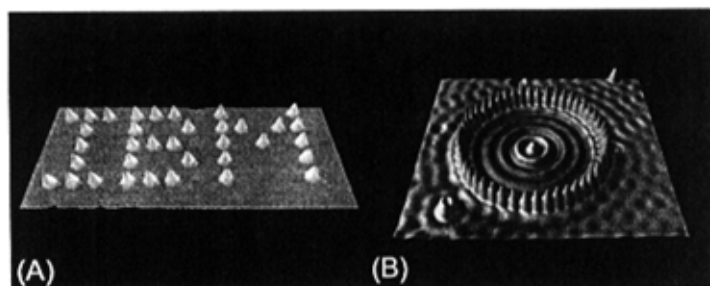


图 2-2 图 (A): 利用 STM 操纵 35 个 Xe 原子在 Ni(110) 表面上形成的字母“IBM”; 图 (B): 由 48 个 Fe 原子在 Cu(111) 表面上排列而成的“量子围栏”结构。

标志着纳米级控制单分子在表面上的移动成为可能, 而 STM 最终将成为制造特殊分子器件的有效工具。1991 年, 成功的在室温下通过脉冲偏压来操纵 Si 原子。Karl-Heinz Rieder 等人在低温下 (15 K) Cu(211) 表面上操纵 CO 分子形成数字“2000”和字母“FU” [23], 除了操纵 CO、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 等小分子以外, 他们还证明 STM 可以控制衬底原子如 Cu、Pb [18, 24]。1997 年, J. K. Gimzewski 的研究组为了研究微观尺度下的惯性定律, 利用 Pushing 模式实现了 C<sub>60</sub> 分子的操纵 [25]。同年, 日本科学家首次在 Si(111) 衬底上合成出 Si 原子链 [26]。在 STM 操纵原子的工作中最具有代表性的是 D. M. Eigler 等人在 1993 年构建的“量子围栏” [27, 28] 和在 2000 年观察到的“量子景观” [29], 如图 2-2B 和 2-3 所示。

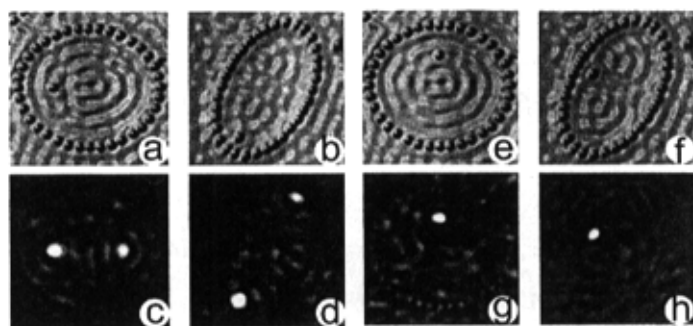
“量子围栏”实际上是 STM 操纵原子在清洁的金属表面上形成的规则的排列。它的形状可以是圆形, 正方形, 三角型以及椭圆形等等。通常“量子围栏”的大小在 100 Å 左右。早在 1993 年, D. M. Eigler 和 Y. Hasegawa 等人就分

别发现了 Cu(111)表面上电子的驻波行为[30, 31]。在贵金属的密排面上, 表面态的电子形成一个两维的自由电子气系统。当存在点缺陷或台阶的反射时, 由于量子力学的干涉现象就会在表面上形成空间的波动条纹形貌。“量子围栏”内的波动就是由于围栏内的电子受到环形势垒的反射作用而造成的电荷密度调制。

当金属中存在磁性原子缺陷时, 磁性原子上提供自旋角动量的电子将与金属表面态电子发生磁交换相互作用, 对导电电子有强的散射作用。在费米面附近会产生一个新的相应于散射电子的共振态 (Kondo Resonance State)。随着温度的降低, 声子对电子的散射作用逐渐减小。当降低到某一温度 (Kondo Temperature) 以下时, 磁散射作用将主要决定系统的输运性质, 并表现出了一系列反常的特性, 如低温下出现电阻极小, 这种效应就是“近藤效应”。利用 STM 可以直接“看见”磁性原子附近的近藤效应。D. M. Eigler 等人利用恒定电流模式得到的 4 K 下 Cu(111) 表面上单个 Co 原子附近的 STM 形貌, 发现 Co 原子正上方的强峰对应于费米面附近的近藤共振态。由于磁散射使得表面电子波函数叠加成环状驻波形式。他们还操纵 48 个 Fe 原子在 Cu(111) 表面上围成一个圆形的“量子围栏”, 半径在 71.3 Å 左右, 如图 2-2 所示。由于 Fe 原子对表面电子的散射作用, 使得围栏内电子被限制在环状势垒墙内做二维运动, 图中电子波函数的空间振荡是 Fe 原子散射导致的量子干涉的结果。量子围栏可以用来研究各种束缚状态下的二维电子的量子行为。

2000 年, D. M. Eigler 等人在椭圆形量子围栏内研究近藤效应时, 又发现了奇异的“量子蜃景”现象。利用 STM 控制 36 个磁性 Co 原子在 Cu(111) 表面上拼成椭圆形围栏, 然后再操纵一个 Co 原子放在椭圆的其中一个焦点上, 由于和表面电子的相互作用, 在 Co 上可以看到近藤效应。然而, 在椭圆的另一个焦点上也可以观察到类似的“近藤效应”, 虽然那里没有磁性原子。如果 Co 位于椭圆内任意其它位置, 则观察不到这种现象。这种现象类似于大气中光折射引起的“海市蜃楼”, 所以被叫做“量子蜃景”, 如图 2-3 所示。

在经典理论中, 根据椭圆焦点的特性, 两焦点之间任何被椭圆反射的路程都相等, 并且经过一个焦点被椭圆反射后必然经过另一焦点。经过 Co 原子散射的表面电子波函数, 经椭圆 Co 原子的散射后必会聚于另一焦点, 且具有相干相位。而在量子力学中, 理论计算表明这样的椭圆势垒系统会在费米面附近处存



**图 2-3** Co 原子在 Cu(111) 表面上形成的量子蜃景。(a) 和 (b)，由 Co 原子构成的  $e = 1/a$  和  $e = 0.768$  的两个椭圆的 STM 形貌图；在每个椭圆的左焦点处分别有一个 Co 原子。(c) 和 (d)，相应于 (a) 和 (b) 的  $dI/dV$  差值图，从图中可以看出在右焦点处的“近藤效应”，显示了 Co 原子的“海市蜃楼”现象。(e) 和 (f)，Co 原子不在焦点位置时的 STM 形貌图。(g) 和 (h)，相应于 (e) (f) 的  $dI/dV$  差值图。其中 (a) 图面积是  $150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$ ，(b) 图的面积是  $154 \text{ \AA} \times 154 \text{ \AA}$  [29]。

在一些本征状态，这些本征状态在两个焦点处的态密度相当高，一旦处于这种状态下的电子与焦点处的磁杂质发生相互作用，它也会以很高的几率在另一个焦点处出现。所以，即使另一焦点处没有 Co 原子，同样能观察到近藤效应，强度是真实 Co 位置处的  $1/3$  左右，与两焦点间距离无关，主要决定于表面电子的量子本征状态。“量子蜃景”技术实现了原子尺寸上的信息传输，还可以帮助我们利用“遥控”方式在幻景处无损伤探测原子或分子，在原子尺度上研究磁性。

2002 年，D. M. Eigler 的研究组又利用 STM 的原子操纵技术设计制造出了由一氧化碳分子构成的逻辑电路，可以实现“或”（OR）和“与”（AND）运算 [32]。

### 2.1.3 单分子化学

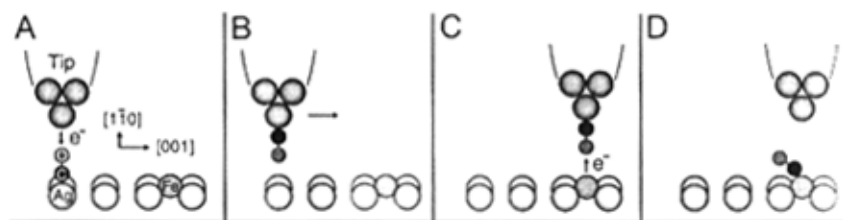
STM 操纵单个原子或者分子的另外一个应用就是研究单分子化学。这方面做出突出工作的主要是 Wilson Ho 和 Karl-Heinz Rieder 等研究组。

分子振动模式是研究表面吸附现象的重要方面，它通常与吸附分子在表面上的位置、取向以及成键等性质密切相关，并受到周围环境的影响。非弹性电子隧道谱（Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy, IETS）是研究吸附分子振动模式的重要手段 [33]。在一个金属—氧化物—金属的界面系统中，通过测

量隧道电导随偏压的变化,可以得到金属氧化物界面处的吸附分子的振动光谱信息,如振动能级等。与超高真空(UHV)STM结合可以实现 IETS 高空间分辨,用于研究表面单分子吸附的物理、化学性质,同时对系统的稳定性要求特别高。Wilson Ho 等人,利用自制的低温 STM(纵向精度可以达到  $0.01\text{\AA}$ ,横向分辨率可以达到  $0.1\text{\AA}$ ),得到了超高真空下 Cu(100) 表面上吸附的乙炔单分子的振动光谱 [34, 35]。他们把针尖-吸附分子-衬底作为 IETS 中的界面系统。精确地控制针尖的位置,并固定于吸附分子的正上方,通过测量电导率的变化,得到了 C-H 键的振动能级为  $358\text{ mV}$ ,以及氢同位素 C-D 键的振动能级为  $266\text{ mV}$ ,与其它实验得到的结论相一致。可以看出,STM-IETS 可以利用不同的分子振动能级来区分同位素。

利用 STM 针尖还可以诱导 Pt(111) 表面上吸附  $\text{O}_2$  分子发生本征转动 [36]。将针尖精确控制在  $\text{O}_2$  分子确定的位置上,然后外加一定的脉冲电压,并监视隧道电流。隧道电流的变化显示氧分子可以在互成  $120^\circ$  的三个方向上旋转,旋转的速率与隧道电流和外加偏压有关。

利用 STM 逐步控制单分子化学反应过程,可以更有效的了解反应的进程以及化学键的性质,设计构造分子结构和纳米器件。Wilson Ho 等人利用自制的低温 STM 在 Ag 衬底上实现了单分子的分解和合成反应 [37, 38]。操作过程的示意图如图 2-4 所示。利用隧道电流的激发,使 Pt(111) 表面上吸附的  $\text{O}_2$  分



**图 2-4** 利用 STM 进行化学成键反应的过程示意图 [37]。(A): 针尖定位在一个 CO 分子上面并使 CO 分子脱离衬底, 吸附到针尖上, 过程中 CO 分子发生  $180^\circ$  旋转。(B): 针尖带着吸附的 CO 分子定位到另外一个 Fe 原子上面。(C): 利用和过程 (A) 相反的实验条件使 CO 分子脱离针尖, 并吸附到 Fe 原子上。(D): Fe-CO 键形成。

子发生分解成两个独立的氧原子 [39]。利用针尖操纵构造了金属羟基化合物分子  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ , 实现了化学合成反应的逐步进行。首先, 把清洁 Ag(110) 衬底作

为反应平台，蒸镀微量的 Fe 原子和 CO 分子到衬底上，通过偏压和隧道电流的激发，用 STM 针尖从衬底上“拾起” CO 分子，移动到附近的 Fe 原子上，形成一个 Fe-CO 键。重复上面的操作，得到  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  分子。图 2-5 所示是构造  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  分子的反应物和生成物的 STM 像。

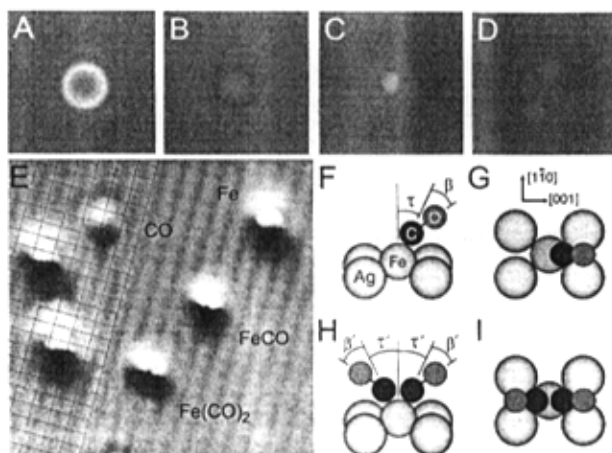


图 2-5 在  $\text{Ag}(110)$  表面上吸附的各种原子和分子的 STM 形貌图 [37]。图 (A)–(D) 是针尖上没有吸附 CO 分子的情况下得到的 STM 图。分别表示一个 Fe 原子，一个 CO 分子，一个  $\text{FeCO}$  分子和一个  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  分子。(A)–(D) 的面积是  $25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$ ，扫描偏压和隧道电流分别是  $70 \text{ mV}$  和  $0.1 \text{ nA}$ 。图 (E) 显示出衬底上的 Ag 原子的排列。原子分辨的形貌是由针尖上吸附一个 CO 分子而得到的。面积是  $63 \text{ \AA} \times 63 \text{ \AA}$ ，扫描偏压和隧道电流分别是  $22 \text{ mV}$  和  $2.5 \text{ nA}$ 。图 (F) 显示了  $\text{FeCO}$  和  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  分子的结构示意图。

Karl-Heinz Rieder 的研究组还利用 STM 针尖的横向操纵完成了有机物分子的合成反应。早在 1904 年，Ullmann 等人就发现加热碘代苯 (iodobenzene) 和铜颗粒催化剂的混合物可以生成高纯的联二苯 (biphenyl) [40]。反应主要分三步：首先碘代苯 (iodobenzene,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ ) 分解成苯基 (phenyl,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 和碘 (iodine)，然后是苯基 (phenyl) 发生扩散去寻找另外一个苯基，最后形成联二苯 (biphenyl,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ )。Karl-Heinz Rieder 等人利用 STM 操纵技术，在单个分子上实现了全部的化学反应过程 [41]。首先，是  $\text{Cu}(111)$  表面台阶上的碘代苯分子中的苯基和碘的分离。利用 STM 针尖在碘代苯分子的正上方在偏压  $1.5 \text{ V}$  下保持几秒钟，这样就有能量为  $1.5 \text{ eV}$  的电子注入分子。 $\text{C}_6\text{H}_5$  和碘的分离伴随着隧道电流的突然变化。第二步，利用针尖进行横向 Pulling 操作将两个  $\text{C}_6\text{H}_5$  移到一起。此时，两个  $\text{C}_6\text{H}_5$  分别通过  $\sigma \text{ C-Cu}$  与 Cu 表面台阶成键。最

后一步, 利用非弹性隧道电流使苯基激发并发生旋转, 之后通过  $\sigma$  C-C 成键形成联二苯分子。如图 2-6 所示为反应的全过程 STM 像和示意图。Karl-Heinz

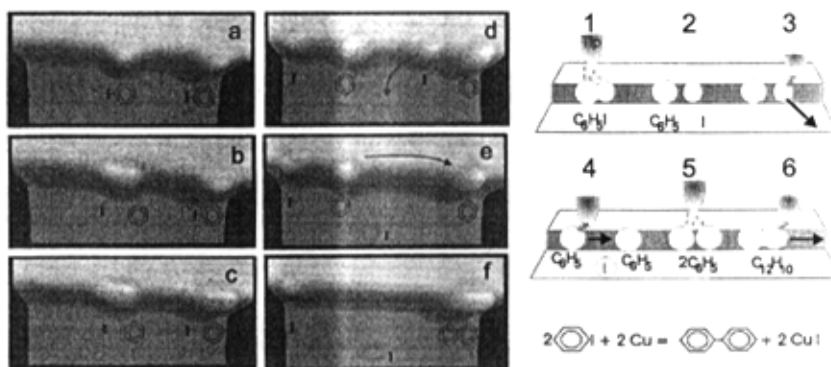


图 2-6 左图 (a)-(f) 是反应过程中的 STM 形貌图, 面积是  $70 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$ 。图 (a): 吸附在 Cu(111) 台阶上的两个碘代苯分子; 图 (b) 和 (c): 两个碘分子分别从两个碘代苯分子中分离出来; 图 (d): 通过 STM 横向操纵使碘原子和苯基进一步分离; 图 (e): 在两个苯基之间的碘原子被清除; 图 (f): 左边的苯分子被移动到右边的苯基附近进行反应。右图: 为反应过程的示意图 (上) 和反应的化学分子公式。[41]

Rieder 的研究组还研究了 STM 操纵对一些大分子的构型的影响。对 Cu-TBPP (Cu-tetra-3,5 di-terbutyl-pheny porphyrin) 单分子的 STM 针尖诱导操纵实验结果表明, 针尖一样品的相互作用可以改变大分子的构形 [42]。由于 Cu-TBPP 的电阻依赖于自身的取向, 通过测量回路电阻就可以判断 Cu-TBPP 的构型变化。利用 STM 诱导 TBP 的取向变化从而改变回路电流, 可以制成纳米开关。2003 年, 他们又研究了  $C_{90}H_{98}$  分子和 Cu(111) 的台阶的接触问题 [43]。利用 STM 操纵  $C_{90}H_{98}$  分子使它逐步逼近 Cu(111) 面上的台阶, 来观察整个过程中发生的变化。

2004 年, M. F. Crommie 的研究组又利用 STM 在  $C_{60}$  分子内连续地掺入了 K 原子, 分别形成  $K_1C_{60}$ 、 $K_2C_{60}$ 、 $K_3C_{60}$  和  $K_4C_{60}$  分子 [44]。每掺入一个 K 原子的同时, 还会注入大约 0.6 个电子的电荷。具体的操作步骤如图 2-7 所示。

## 2.2 大尺度纳米结构的构建

利用 STM 来同时操纵大量原子或者构造大尺度的纳米结构是另外一个主要的研究方向 [45-47]。1990 年, H. J. Mamin 等人利用场蒸发原理在金表面上形成了规则的金团簇阵列 [47]。场蒸发是由 Müller 在 1941 年首先发现的, 极化电

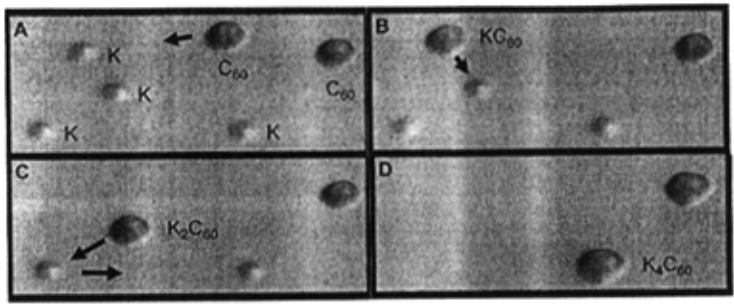


图 2-7 图 (A) — (D)：恒定电流模式的STM形貌显示了形成  $K_4C_{60}$  分子的过程 [44]。

离的原子在高电场下会从表面上发射出去 [48]。通常的场蒸发实现需要在几千伏特电压下的金属针尖上进行。由于 STM 的针尖与样品表面之间的距离只在纳米数量级，所以相对很小的电场就能在针尖样品之间产生高电场。而针尖与样品表面之间的波函数的交叠进一步降低了场蒸发的势垒。H. J. Mamin 等人利用金针尖在金的样品表面上成功的蒸镀了纳米尺度的金团簇。如图 2-8 所示，为 H. J. Mamin 等人在金表面上沉积的大约 150 个金纳米团簇的阵列。STM 的扫描偏

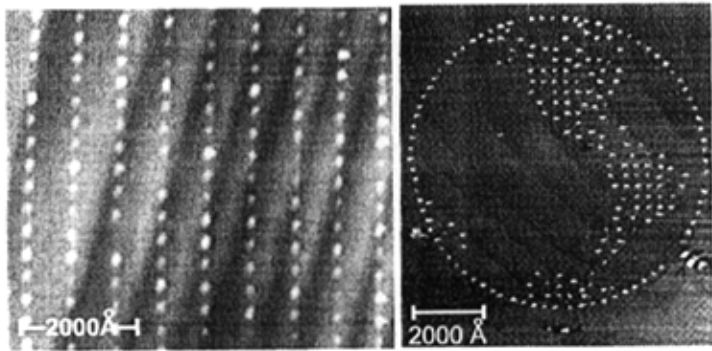


图 2-8 左图 [47]：H. J. Mamin 等人利用场蒸发的方法在金表面用金针尖沉积的金团簇阵列（直径 100-200 Å，高 10-20 Å）。外加脉冲的宽度是 300 纳秒，幅度是 4.2 V。右图 [49]：利用同样的方法构造的地球的“西半球”图形，地图的直径是 1  $\mu\text{m}$ ，比例尺约为  $10^{13} : 1$ 。

压是 100 mV，扫描隧道电流是 0.1 nA。场蒸发是通过外加脉冲偏压实现的，脉冲幅度大约是几个伏特，时间在几百个纳秒的数量级。在金表面上生成的金团簇大约在 100-200 Å 大小，20-30 Å 高。

STM 在电化学环境中还可以在原子尺度上构建纳米结构。D. M. Kolb 等人



在电化学环境中利用 STM 在 Au(111) 表面上沉积得到 Cu 的团簇, 高度在两到四个原子层左右 [50]。基本的操作原理如图 2-9 左图所示。

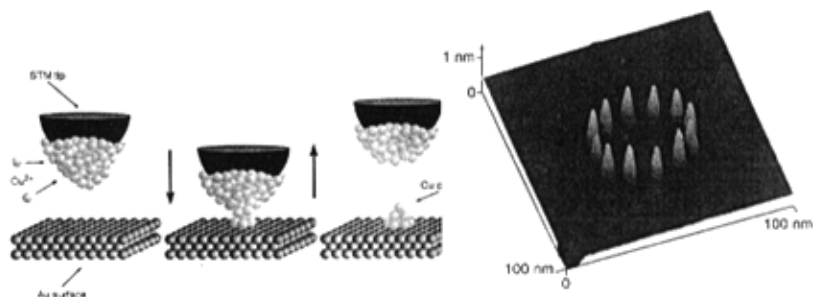


图 2-9 左图: 金衬底上电化学沉积 Cu 团簇的基本原理示意图。右图: 在 Au(111) 衬底上形成的 12 个 Cu 团簇构成的环形阵列。

首先, 如果针尖的电势低于  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  参考电极, Cu 就会电化学沉积到针尖上。然后精确控制针尖的水平位置并逐渐逼近 Au(111) 电极表面, 在沉积了 Cu 的针尖上外加一个偏压脉冲, 使针尖上的 Cu 转移到 Au(111) 衬底上, 这样就会在衬底上形成一个 Cu 团簇。再缩回针尖进行重复操作就可以获得规则的 Cu 团簇阵列。图 2-9 右图所示是 D. M. Kolb 等人在硫酸盐溶液中 Au(111) 电极上得到的 Cu 团簇环形结构。

对于大尺度下的 STM 操纵, 精确控制纳米结构一直是一个难以克服的困难。本论文中的第五章将阐述我们是如何利用 STM 操纵技术来实现精确控制纳米结构的。

### 第三章 实验仪器和实验方法

实验工作是在一台德国 Omicron 公司生产的超高真空 (Ultrahigh Vacuum, UHV) 变温扫描隧道显微镜/原子力显微镜和分子束外延的联合系统 (VT STM/AFM-MBE) 上完成的 [51]。此系统上还装备了瑞典 Gamdata 公司制造的角分辨光电子能谱仪 (AR-UPS)。整个仪器主要分以下几个部分: 快速进样室 (Fast Entry Lock Chamber), 分子束外延腔 (MBE Chamber), 分析腔 (Analysis Chamber), 扫描隧道显微镜/原子力显微镜腔 (STM/AFM Chamber) 和角分辨光电子能谱仪腔 (AR-UPS Chamber) 分别连接在 Analysis Chamber 上。MBE Chamber 的真空度可以达到  $1.0 \times 10^{-10}$  mbar 以上, Analysis Chamber 的真空度也可以达到  $1.0 \times 10^{-10}$  mbar 以上。由 Omicron 公司提供的 Scala Pro 软件系列 (Scala Pro 4.0 和 Scala Pro 5.0) 来控制采集数据。STM 扫描可以在 20 K - 1000 K 的温度范围内进行。

#### 3.1 VT STM/AFM-MBE 联合系统的基本结构

图 3-1 所示为 Omicron VTSTM/AFM-MBE 联合系统的实物照片 (附带 Gamdata ARUPS)。

图 3-2 所示为 Omicron VT STM/AFM-MBE 联合系统的示意结构。

图 3-2(a) 为侧视图, (b) 为俯视图。仪器的主要部件名称都标注在图 (a) 和图 (b) 中。快速进样室 (Fast Entry Lock Chamber) 和 MBE 生长腔相连。样品首先由 Fast Entry Lock Chamber 通过磁力杆 (Mag Probe) 传入分子束外延生长室。在这里可以进行样品的预处理和生长等工作。主要是样品表面的清洁, 分子束外延生长, 并且可以同时观测高能电子衍射反射谱 (Reflection of High Energy Electron Diffraction, RHEED) 来检测生长状况。样品台的温度可以通过液氮冷却到 150 K 左右, 因此实现了低温的 MBE 生长。样品经过处理之后, 再由磁力杆传入分析室的样品台上。我们在 MBE 室和生长室之间又装备了一个小型的蒸镀室用来蒸镀磁性和其他的一些元素 (主要利用电阻加热蒸发的方法, 没有在图中画出)。然后样品可以分别进行 STM/AFM 测量和 AR-UPS 测量。

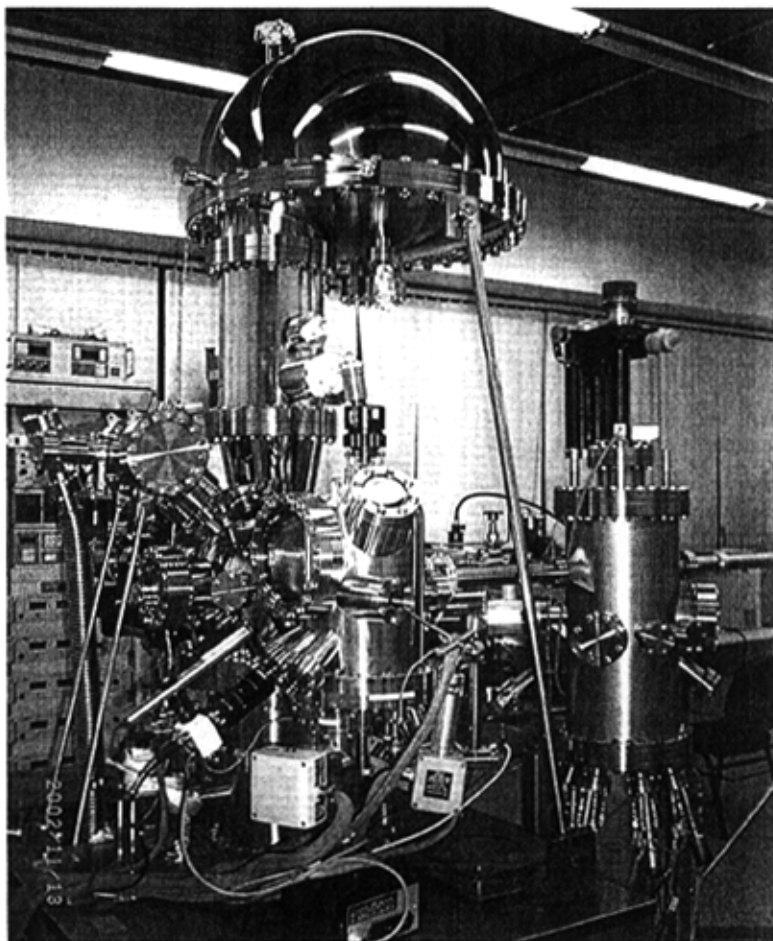


图 3-1 Omicron 公司的超高真空变温 STM/AFM-MBE 与 Gamdata Scienta 公司的 Angel-resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy (AR-UPS) 联合系统的实物照片。(照片提供: 贾金锋研究员 2002年11月13日)

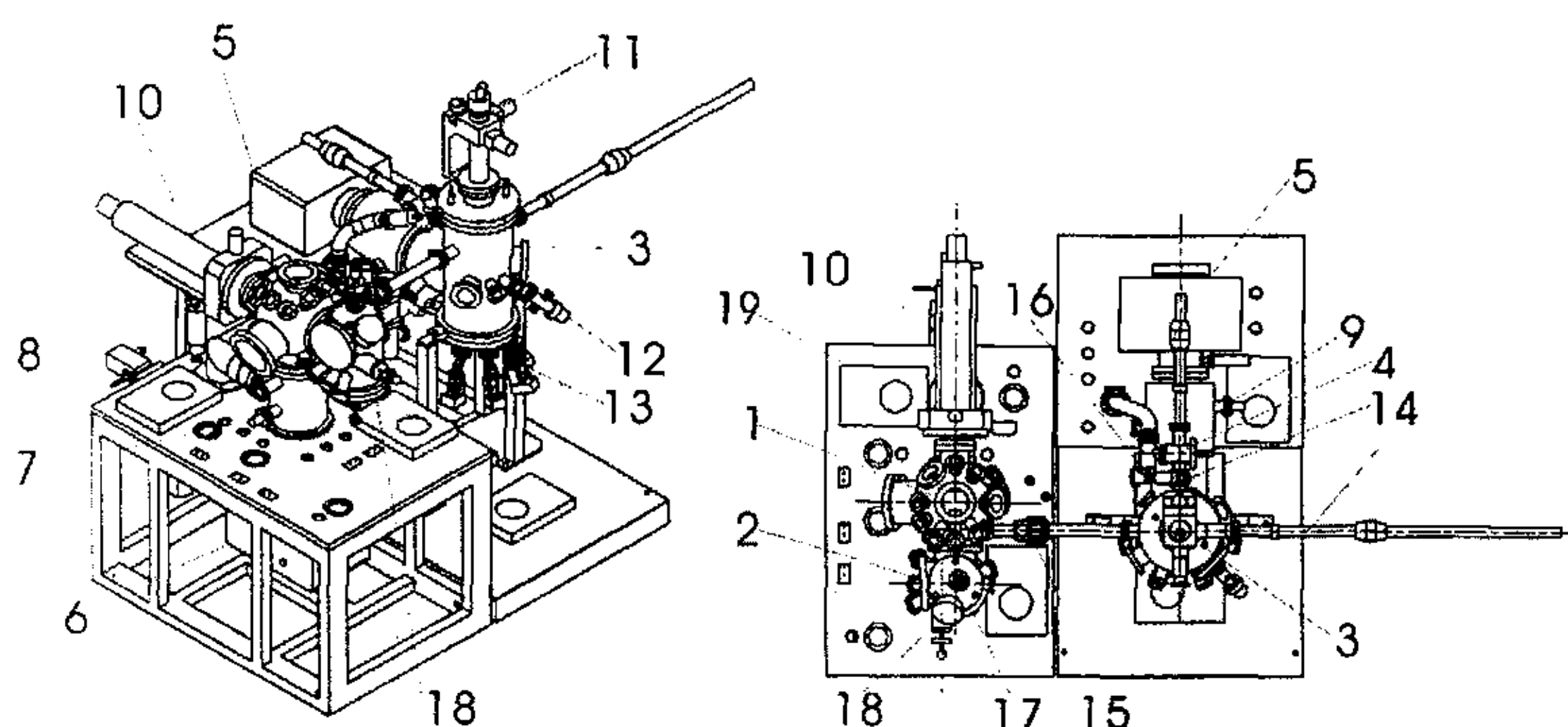


图 3-2 Omicron 超高真空变温扫描隧道显微镜/原子力显微镜-分子束外延联合系统的结构示意图。

- (1) 分析室 (Analysis Chamber); (2) STM/AFM 室 (STM/AFM Chamber); (3) 分子束外延生长室 (MBE Chamber); (4) 快速进样室 (Fast Entry Lock Chamber); (5) 离子泵 1 号 (Ion Pump 1); (6) 离子泵 2 号 (Ion Pump 2); (7) 升华泵 (Titanium Sublimation Pump); (8) 真空离子规 1 号 (UHV Ion Gauge 1); (9) 真空离子规 2 号 (UHV Ion Gauge 2); (10) 样品操纵台 1 号 (Manipulator 1); (11) 样品操纵台 2 号 (Manipulator 2); (12) 氩离子枪 (Argon Ion Gun); (13) MBE 蒸发源 (Knudsen Cell); (14) 闸板阀 1 号 (Gate Valve 1); (15) 闸板阀 2 号 (Gate Valve 2); (16) 全金属角阀 (All metal Angel Valve); (17) 真空螺丝刀 (UHV Screw Driver); (18) 机械手 (Wobble Stick); (19) 系统加热器 (2.5 kW Heater assembly)。

### 3.2 STM/AFM 部分

Omicron VT Beam Deflection AFM 允许 AFM 和 STM 两种模式工作。同时配有加热和制冷装置,使得扫描工作可以在 20 K—1500 K 的温度范围内进行。在此温度范围内的任何温度都可以通过联合制冷和加热程序精确地达到。加热包括两种方式:直接加热(主要应用于电阻比较大的样品,例如 Silicon)可以达到最高温度 1500 K,间接电阻加热可以使样品的温度最高达到 750 K 左右。两种加热方式的电流回路都是通过 Sample Stage 上的接触电刷来导通的,并且进行了良好的热屏蔽处理以尽量减小漂移。样品的制冷是通过连续液氦流的制冷池 (LHe continuous flow cryostat) 来实现的,最低温度可以达到 25 K。(详细介绍见下面)

### 3.2.1 AFM/STM 的结构

图 3-3 所示为 VT Beam AFM 的实物侧视图。减振系统主要是弹簧和涡

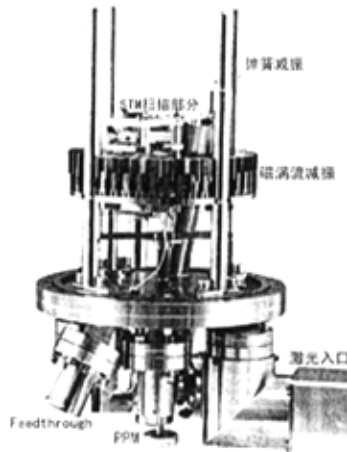


图 3-3 Omicron VTSTM/AFM-MBE 联合系统的 STM/AFM 部分。

流。AFM 底盘由四根弹簧悬挂起来，弹簧的共振频率大约是 2 Hz，固定在四根支柱上。弹簧的进一步减振是靠一个无周期的阻尼涡流来实现的。在 AFM 底盘的四周围上一圈铜板，并使与铜版相对应的磁子安装在四个支柱上。当铜板由于振动在磁子之间来回运动时，产生磁感电流来实现磁涡流减振。PPM (Push-pull motion feedthrough) 是用来锁定弹簧系统减振系统的，当 PPM 处于锁定状态时（将 PPM 顺时针旋转并置于最顶端，然后逆时针旋转锁定），系统处于不减振状态，可以更换样品或者针尖。在扫描时，PPM 应处于解锁状态（将 PPM 顺时针旋转后拖到最低处然后逆时针旋转解锁）。VT Beam Deflection AFM 的样品台的核心部分的详细结构（图 3-3 中的 Sample stage 的放大部分）示意图如图 3-4 所示。

上半部分主要是样品部分，包括样品架 (sample plate)，接触电刷 (electrical contact)，以及制冷用的铜辫子 (copper braid decoupling stage and copper braid) 和铜块 (clamping block) 等等。下半部分主要是针尖和驱动针尖扫描的压电陶瓷和粗进针装置等等。Omicron VT Beam Deflection AFM 主要采用单管压电陶瓷来扫描，横向扫描的最大面积是  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ，纵向也能达到  $1.5\ \mu\text{m}$ 。

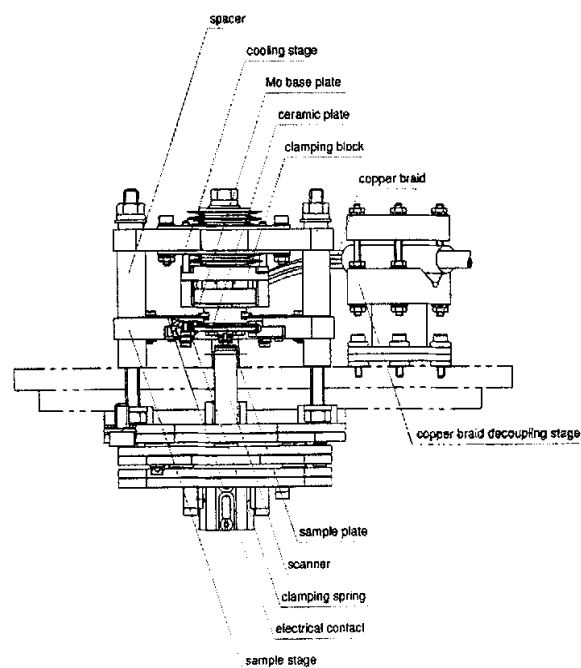


图 3-4 VT Beam Deflection AFM/STM 的详细结构示意图。

在扫描管的顶部安装了一个防辐射屏。用来阻止从样品上发出的热辐射。这样会有有效的防止由于扫描管温度升高而导致的热漂移。同样在样品架上也安装了热辐射屏。尽量减小加热样品时对外界造成的影响。图 3-5 表示了样品台部分

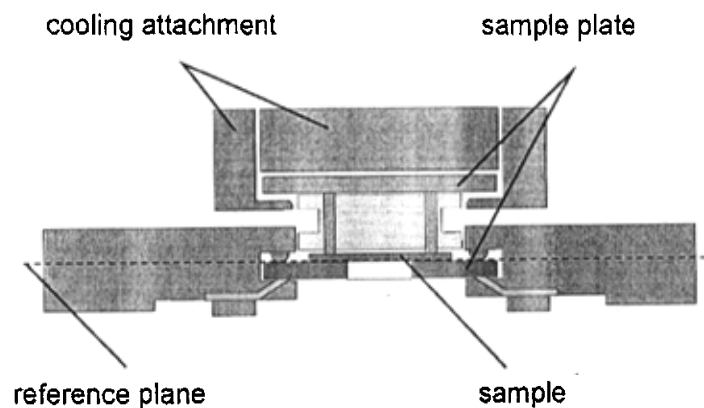


图 3-5 样品台部分的结构示意图。

分的各个部件相对位置。其中样品（Sample）的表面作为任何热膨胀和热收缩的参考平面，这样就可以保证扫描时针尖到样品之间的距离相对恒定，有利于

实现变温扫描。样品架部分的结构是比较复杂的，主要是为适应各种加热，制冷程序和热屏蔽等功能设计的。图 3-6 显示了样品架的侧面结构。

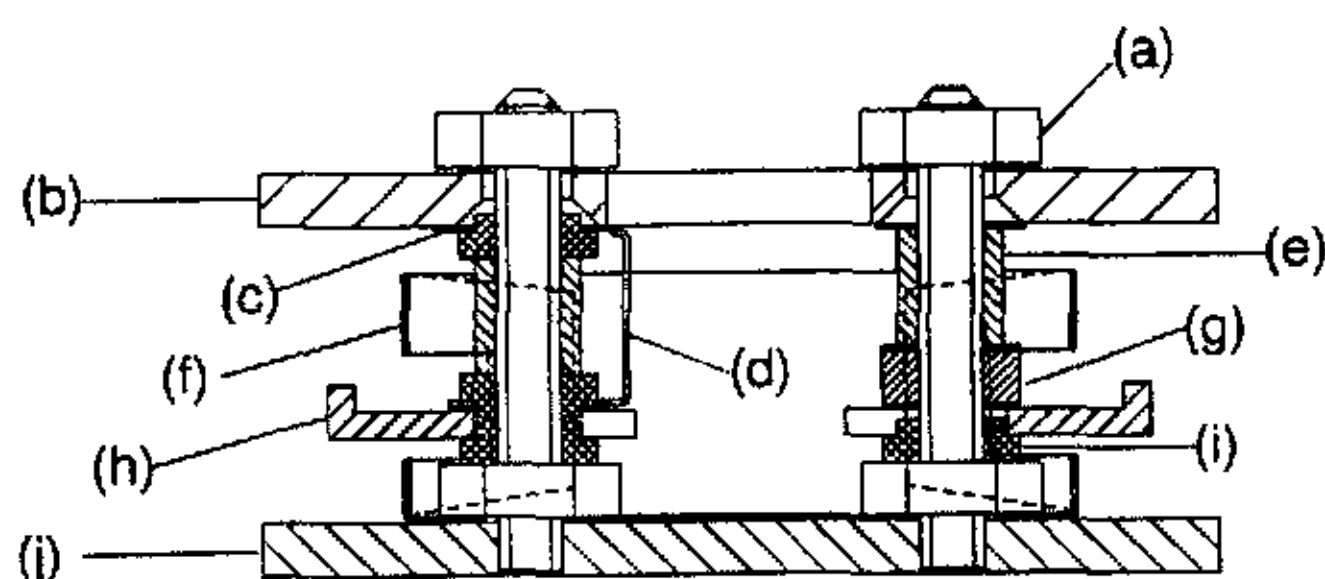


图 3-6 样品架的结构侧视图。

(a) Nut; (b) Ceramic Plate; (c) Sample Clamping Foil; (d) Contact Foil; (e) Threaded Spacer; (f) Radiation Shield; (g) Metal Ring; (h) Contact Bar; (i) Ceramic Bush; (j) Molybdenum Base Plate

### 3.2.2 低温制冷系统

低温 STM 有以下几个优点：由于表面扩散的热学效应减弱使得扫描隧道电流更加稳定；在室温下难以吸附的原子或分子可以在低温下研究；运动的吸附原子在低温下可以被冻结。Omicron Beam Deflection AFM 系统的低温环境是通过液氮流制冷池来实现的。与样品之间的热传导是通过样品上的铜块来实现的。温度由装在热耦合台上的硅二极管来测量。通常低于 100 K 的温度就需要通过液氮来制冷。图 3-7 所示的是装备在超高真空系统上的连续流动低温池的结构示意图。而低温池与样品之间的热传导是通过上面介绍的铜辫子和铜块来实现的。同时，温度的变化可以通过改变氮流的大小来调节。由于整个降温只是针对样品而不是整个 AFM/STM 操作台，降温速度会相对较快。达到热平衡之后，温度浮动可以稳定在 0.1 K。在液氮池内的加热单元可以精确地控制氮池的温度，并且同时配有一个硅二极管来测量温度。测量精度在 100 K 以下可以达到  $\pm 1$  K，在 100 K 以上大约是测量温度的  $\pm 1\%$ 。如果再利用一个控温仪（LakeShore VT TC），则任何低于室温的温度都可以通过同时调节液氮流量和加热器的功率来精确的实现。通常为了减小液氮流动引起的噪声，液氮流量应尽可能小。

进行低温扫描时，需要用真空螺丝刀把制冷样品用的铜块向前拨动到能够覆盖全部样品，然后进行制冷，这样才能使样品与低温源保持良好的热接触。

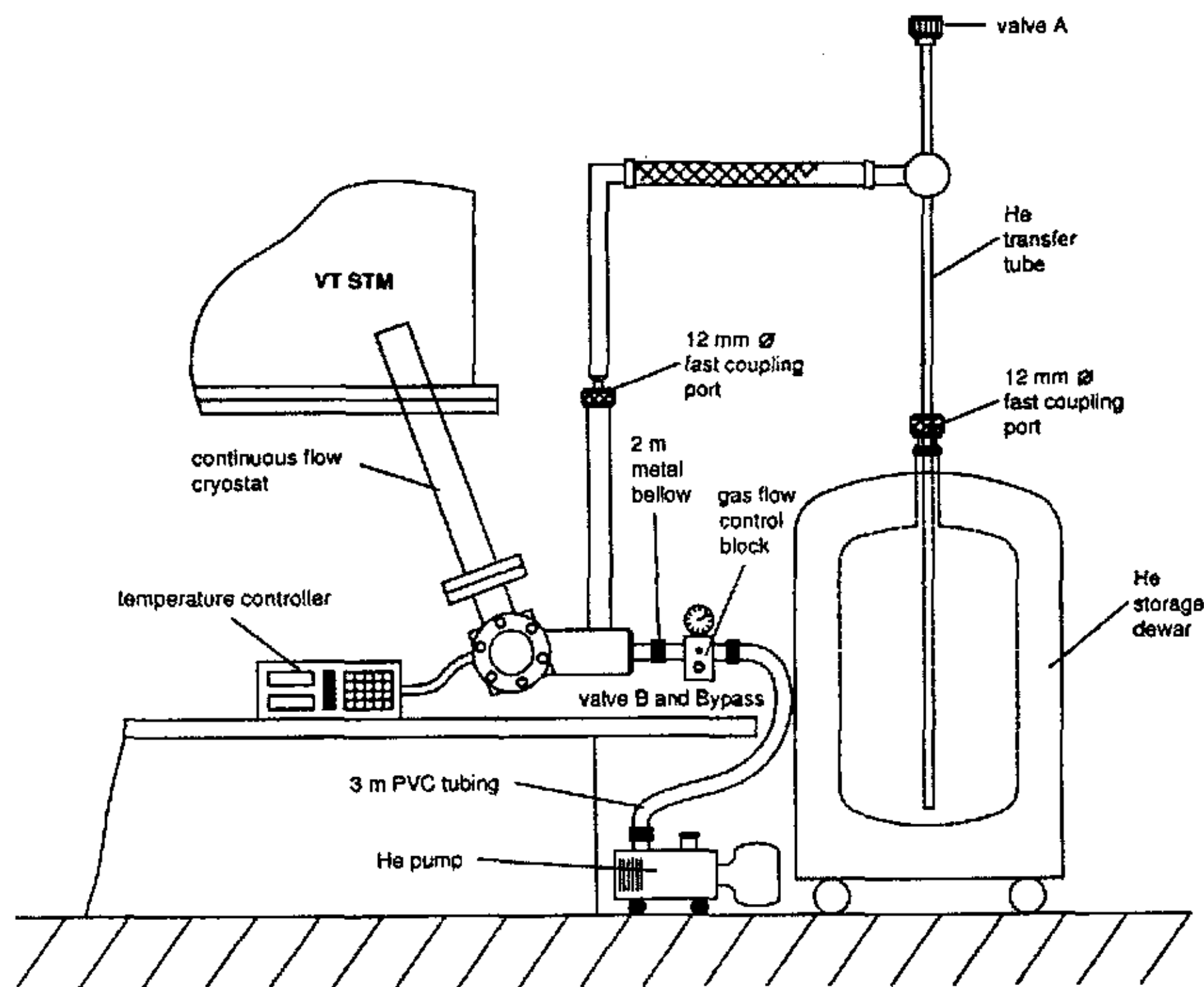


图 3-7 低温制冷系统结构示意图

### 3.2.3 高温扫描 STM/AFM

随着温度的增加，样品表面的活性增强，吸附原子更容易运动。温度变化通常会导致样品的膨胀或收缩，这样通常会导致样品与针尖的间距发生变化，使得热漂移更加强烈。相比于室温扫描，高温扫描具有一定的难度。Omicron Beam Deflection AFM/STM 的高温扫描可以通过两种加热模式来实现：直接电流加热（DH）和间接电阻加热（RH）。对于不同的加热模式，应该采用不同的样品架（Omicron 公司通常提供三种样品架分别适用于直接加热，电阻加热和制冷）。直接电流加热适用于一些电阻比较大的样品最高温度可以达到 1500 K（由样品的电阻决定）；电阻加热则适合于所有的样品，但是最高温度只能达到 750 K。对直接加热的一个重要问题就是偏压补偿。由于直接加热需要电流通过样品来产生热能，这样就会导致样品上存在一个电压降。实际的偏压大小将依赖于针尖对于样品的位置。通常需要外加一个补偿偏压使有效偏压输出处于几个伏特量级。

$$V_{\text{gap}}^{\text{eff}} = V_{\text{gap}} + V_{\text{H}} \cdot \frac{\ell_x}{\ell_{\text{sample}}} + V_{\text{comp}}$$



### 3.2.4 AFM 的光路调节

与 STM 不同, AFM 主要监测针尖与表面之间局域的各种相互作用力, 它的操作并不需要隧道电流。因此, AFM 既可以研究导体和半导体表面, 还可以应用于绝缘体, 有机材料, 生物大分子, 聚合物, 陶瓷玻璃等许多不导电材料。AFM 还可以在各种环境 (真空、大气、溶液等等) 中工作。AFM 不仅可以通过针尖表面间的各种相互作用力的测量, 得到表面形貌和各种力学性质, 还可以在纳米尺度上修饰表面。AFM 的扫描精度主要决定于针尖的几何形状。在针尖与样品表面间距相互作用力非常微弱, AFM 通常采用光束反射法来检测力形变。如图 3-8 所示, 将 AFM 针尖安装在一端固定的弹性微悬臂 (由 Si

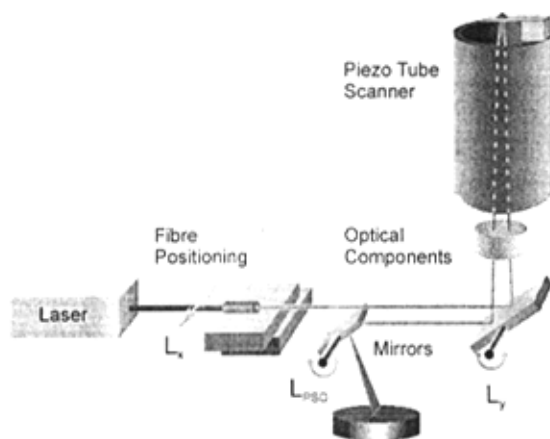


图 3-8 Omicron Beam Deflection AFM 的激光光路系统示意图。

或 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 制成) 的另一端, 利用一束激光来通过微悬臂的背面并反射到光电检测器。弹性微悬臂对微弱力非常敏感, 由针尖与样品表面之间的相互作用可使微悬臂发生形变, 形变量和相互作用力的大小呈一定的关系。微悬臂发生形变使光路偏移, 从光电检测器接受的光强差信号可以得到微悬臂的形变量, 进而得到针尖与表面的相互作用力的大小。入射激光的  $x$  方向偏转用图中所示的 little micro slide ( $L_x$ ) 来调节,  $y$  方向的偏转靠一个 rotatable mirror ( $L_y$ ) 来实现。  $L_{psd}$  是用来调节二次反射光在 PSD (position sensitive detector) 上的位置的。

AFM 有三种成像模式 [52]: 接触模式 (Contact Mode)、非接触模式

(Non-contact Mode) 和轻敲模式 (Tapping Mode)。

- ① 接触模式又叫斥力模式，是 AFM 中普遍使用的一种模式，针尖（或）扫描过程中同样品（或针尖）“接触”（间距小于 1 纳米）在一起。针尖与表面间的分子间作用力表现为短程的斥力形式（ $10^{-8} \sim 10^{-10}$  N）。同时针尖还受到悬臂的形变力和表面覆盖层（大气中的水吸附和有机污染物）的毛细吸引力。
- ② 非接触模式又叫吸引模式，分子间作用力处于长程吸引范围（ $\sim 10^{-12}$  N）。针尖在扫描过程中不与样品发生接触（几十纳米左右），所以减少对表面造成破坏。由于吸引作用力较排斥作用力小几个数量级，通常需要外加一个交流信号，使悬臂在共振频率附近振荡。通过保持共振频率恒定（或者振动幅度恒定）来测量针尖样品间距的变化。相比于接触模式，非接触模式对样品的破坏小，但分辨率降低，实际操作也较为困难。
- ③ 轻敲模式是一种介于接触和非接触之间的成像模式。它在保证针尖与样品能够接触的最低限度下，通过反馈回路来控制针尖的振幅恒定，可以得到表面形貌。由于针尖与表面的接触，使得分辨率提高；又由于接触时间变短，且针尖有足够大的振幅来克服表面吸附层的粘附作用，减小了摩擦力，从而减小了破坏表面的机会。

### 3.3 分子束外延生长系统

薄膜的制备方法通常以物理和化学气相沉积为主。分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 是一种超高真空中进行的缓慢的物理气相沉积过程，主要用来生长外延的单晶薄膜 [53]。分子束外延一般是指在高于  $10^{-8}$  Pa 的超高真空下以  $0.1 \sim 1$  nm/s 的慢速沉积率蒸镀。这时薄膜可以在适当的单晶衬底上保持严格的外延关系生长。本实验采用的分子束外延装置如图 3-9 所示。蒸发源放在 BN 制成的坩埚内 (Knudsen Cell)，由钨丝电阻加热法来控制源的溫度，溫度可以精确到  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。在 Knudsen Cell 前还装有挡板，用来精确控制蒸镀时间。通常分子束外延装置还装备有石英晶体振荡器 (Crystal Oscillator) 和反射高能电子衍射仪 (RHEED)。Crystal Oscillator 用来监测薄膜的生长厚度，RHEED 可以在生长过程中分析表面的结构和表面的平整度。由于生长过

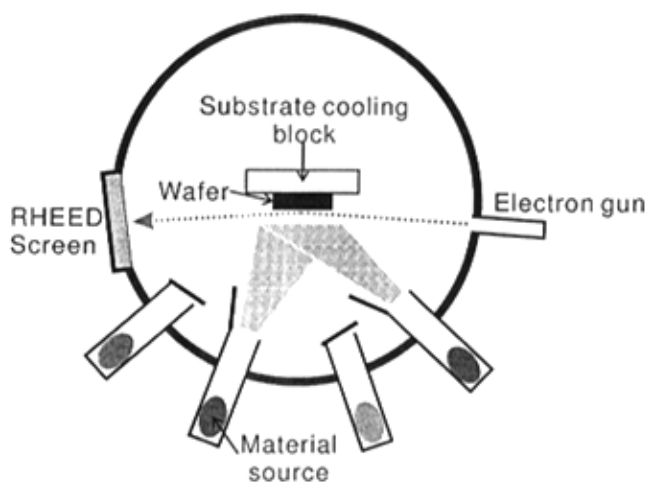


图 3-9 分子束外延装置的结构示意图。

程中可以精确控制成分的化学配比，分子束外延技术经常被用来生长 GaAs 等化合物半导体薄膜，异质结化合物薄膜，以及超晶格材料等等。近年来，低温分子束外延技术提供了独特的动力学途径来制备一些远离非平衡态的结构。例如低温下量子效应导致的 Ag 在 GaAs(110) 表面上的层状生长。

本论文工作中的所有样品 (Sample) 都是通过 MBE 方法制备的，包括室温蒸镀和低温蒸镀 (150 K)。

## 第四章 Si(111)-7 × 7 衬底上 Pb 纳米团簇生长的研究

### 4.1 引言

当系统的某一个方向的尺寸小到纳米量级（低维系统）并且可以和某些物理特征量（例如，电子波函数的相干长度）相比拟时，量子效应将会十分显著，这使得系统的光、热、电、磁等性质都与常规材料不同，从而表现出一些新奇的现象 [54]。例如，金属纳米材料的电阻随尺寸下降而增大；铁磁金属纳米材料随着尺寸的减小会变成超顺磁性 [55]；随着尺寸的减小，比表面积会增大，原本惰性的元素会变得特别活泼等等 [56, 57]。总之，低维系统的性质（包括物理和化学）和尺寸、形状有着密切的关系 [58]。低维系统通常按照维度可以分为三类：①零维，指在空间三个维度都处于纳米尺度；②一维，指在空间有两维处于纳米尺度；③二维，指在空间中只有一维处于纳米尺度。纳米团簇实际上是一种零维的或者准零维的体系，通常是由一定数目的原子组成的聚集体（尺寸小于 100 nm 左右）。由于量子效应变得显著，很多现象已经不能用经典物理规律来解释。由于纳米团簇具有很多特殊性质，在很多领域如纳米催化 [56, 57]、光电子器件 [59, 60]、单电子器件 [61] 以及超高密度存储等方面都有很多广泛的应用前景。纳米团簇的结构及性质研究具有重要的意义。

#### 4.1.1 衬底模板和幻数团簇方法介绍

利用纳米团簇自组装或人工组装合成特定的结构或图案越来越受到科学界的关注，已经成为纳米科技的一个重要的发展方向 [58, 62–64]。由于尺寸和形状严重的影响纳米团簇的性质，制备尺寸均一并且在空间有序的纳米团簇阵列一直是一个严峻的挑战，尤其空间有序纯粹依靠自组装生长方法是很难实现的。在过去的十几年里，科学家们探索过很多不同的方法，包括依靠应力释放的异质外延自组织 [58]，光刻技术，离子刻蚀技术 [65]，扫描探针方法 [28, 32] 以及化学自组装技术 [66] 等等。

2002 年，我们所在的研究组利用“衬底辅助的幻数团簇”方法成功的在 Si(111)-7 × 7 衬底上制备出尺寸和形状完全相同而且空间分布高度有序的金

属纳米团簇阵列 [67]。如图 4-1 所示是该研究组在 Si(111)- $7 \times 7$  衬底上制备出的 III 族金属 In 的有序全同纳米团簇阵列。“衬底辅助的幻数团簇”就是

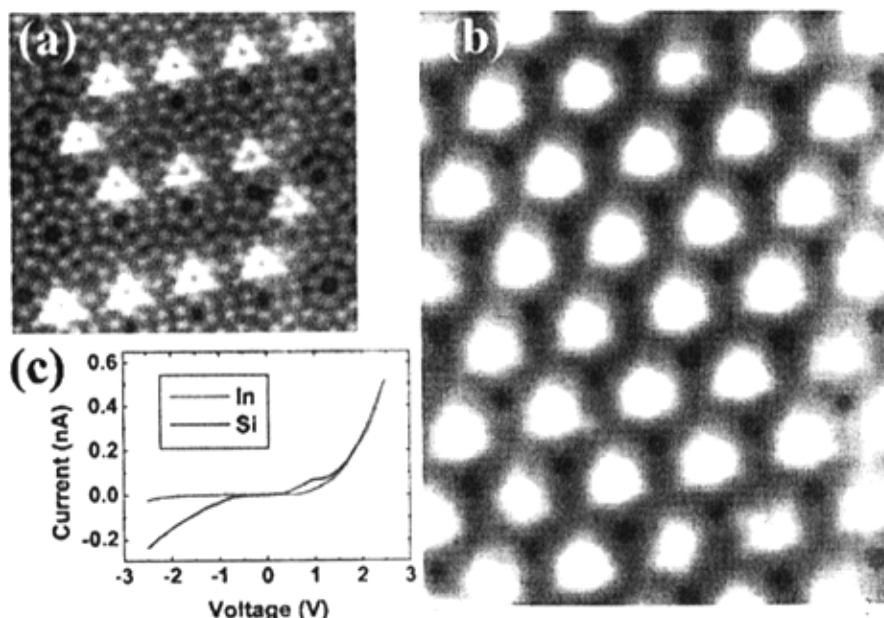


图 4-1 (a) 在 Si(111)- $7 \times 7$  衬底上生长的 In 纳米团簇的 STM 像。覆盖度为大约 0.05 ML (1 ML 就是平均每个衬底原子上吸附一个原子)。(b) 在空间分布高度有序的 In 纳米团簇阵列。覆盖度是大约 0.12 ML。(c) 分别在衬底的 Si 原子 (红色) 和 In 纳米团簇 (绿色) 位置上测量的 I-V 曲线 [67]。

利用团簇的幻数稳定性质,使得具有相同原子数目的原子团簇在两维周期性的衬底模板上规则地排列出来 [68–70]。选择 Si(111)- $7 \times 7$  作为衬底模板是因为,①—它的晶格参数是  $26.88 \text{ \AA}$  (体结构的 7 倍),适合制备小尺度的纳米团簇;②—Si(111)- $7 \times 7$  是一种堆垛一层错结构。如图 4-2 所示,每一个单胞分为两部分,一半是存在层错的 (Faulted Half Unit Cell, FHUC),而另一半则不存在层错 (Un-Faulted Half Unit Cell, UFHUC)。两部分的结构差异正好起到了天然的能量分隔的作用,有利于形成并区分有序的纳米结构。除了能量选择上的考虑以外,适当的运动学因素也是必要的。原子初期的表面扩散将影响最终的外延形貌,例如通常低温生长容易得到分形的结构,而高温生长则利于规则的结构形成 [71]。在不影响衬底模板的限制作用的前提下,保证蒸镀原子具有足够的扩散长度才能形成最终我们想要的全同周期纳米团簇阵列。原子的扩

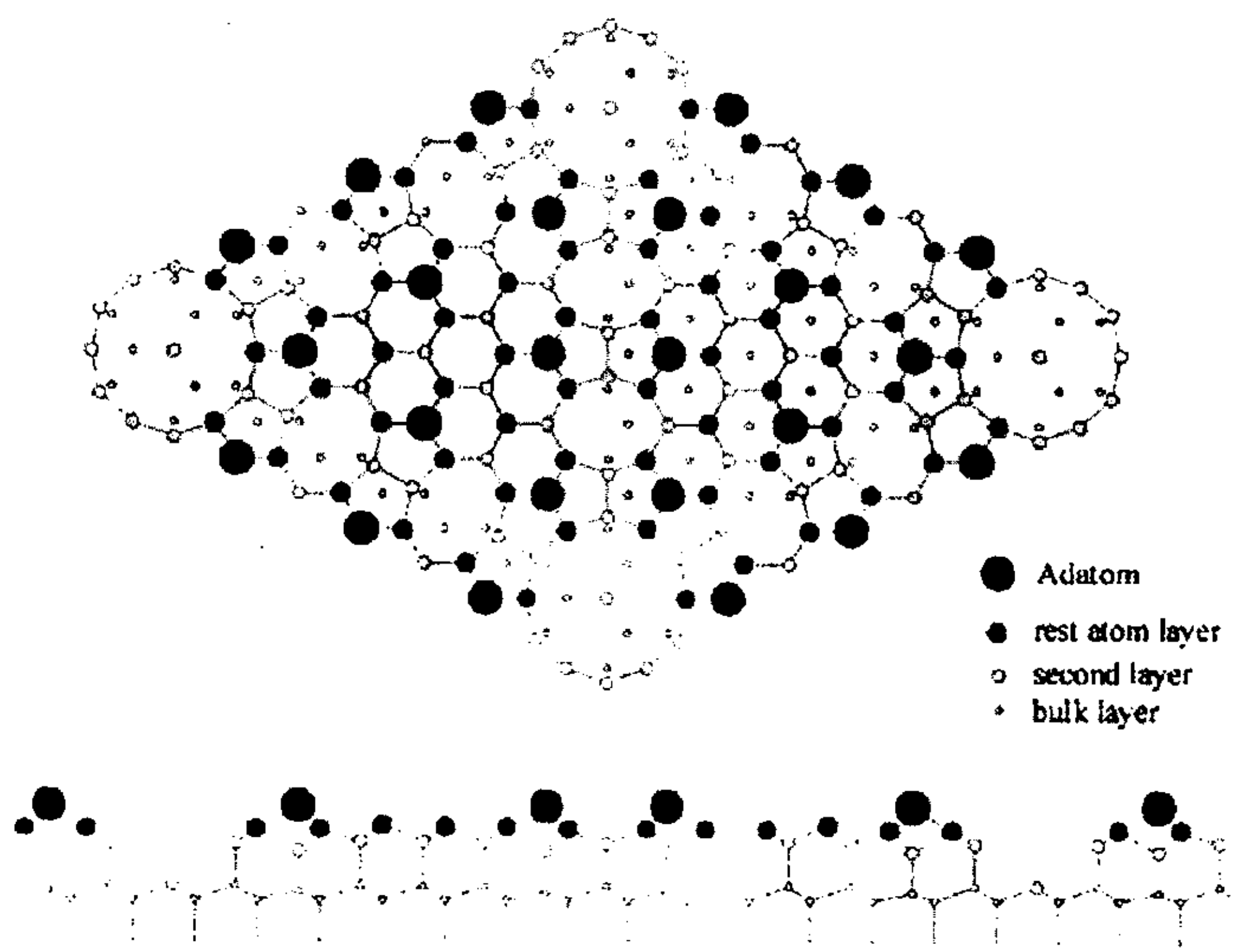


图 4-2 Si(111)- $7 \times 7$  表面的 Dimer-Adatom-Staking fault (DAS) 模型。

散主要是通过调节衬底的温度来控制的，例如 Al、Ga 和 In 的纳米团簇阵列就是在不同的衬底温度下蒸镀而得到的。

利用“衬底辅助的幻数团簇”的方法制备出来的纳米团簇具有完全相同的形状和尺寸，并且可以完全按照衬底的周期排列。如果把每一个团簇看成是一个“人造原子”，那么这种团簇阵列实际上就是一种新的二维“人造晶格”[72-75]。这种方法具有一定的普适性，已经证明了适合于很多种金属元素。另外这种新型的二维“人造晶格”还具有很多新奇的物理性质有待研究。例如，Kehui Wu 等人在 2003 年又利用同样的方法在 Si(111)- $7 \times 7$  上制备出碱金属 Na 的全同纳米团簇阵列，并且发现了钠原子在低覆盖度下的二维气相-凝聚相的转变[76]。

#### 4.1.2 Pb/Si(111) 系统的研究概述

无论在晶体结构还是在物理性质上，金属与半导体都有着显著的差别。金属与半导体之间的界面，往往因为两种材料的电子结构或其界面的物理性质不

同可以表现出肖特基整流特性或者欧姆特性。有效地控制金属半导体界面的性质对现代半导体工艺来说是非常重要的 [77]。Pb/Si(111) 界面曾经一度被作为典型的金属-半导体界面来研究。由于在体材料中 Pb 和 Si 是近乎不互溶的, 不以任何化合物形式存在。Pb 和 Si 在 (111) 面的晶格失配也达到 9 % 左右。这就使得 Pb/Si(111) 系统可能具有锐利的界面结构。事实上, Pb/Si(111) 系统具有非常复杂的表面重构形式, 随着覆盖度的增加会出现不同形式的表面。在 1990 年以前, 研究 Pb/Si(111) 体系主要是利用低能电子衍射 [78]、低能离子散射 [79]、光电子能谱和 X 射线衍射等手段 [80, 81]。到了 1990 年以后, 则主要以 STM 为主 [82-84]。这些研究先后确定了亚单层 Pb/Si(111) 系统的几种重构形式。

在随着覆盖度从 0 增加到大约 1 个单层, Pb/Si(111) 的重构形式主要有  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - \gamma$  (又叫 mosaic phase, 覆盖度在 1/6 单层左右, 由 Pb 原子和 Si 原子混合而成) [85-88],  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - \alpha$  (覆盖度在 1/3 单层左右) [89, 90],  $1 \times 1$  非公度相 (覆盖度在 1 个单层左右) [91] 和 “Devil’s Staircase” 相 [92] 等等。

最近, 在低温环境下研究 Pb/Si(111) 体系又发现了很多新的重构形式。例如,  $3 \times 3$  相 (由  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - \alpha$  在低温发生相变得到) [93],  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  [94] 等等。同时, 还有大量的工作研究 Pb 原子的吸附行为, 主要针对于单原子吸附和双原子等极低覆盖度下的吸附 [95-102]。关于吸附问题的研究还有大量的理论计算工作 [103-108]。

到目前为止, 可以说对 Pb/Si(111) 体系的研究已经相当的全面和深入了。然而, 类似如上所述的全同纳米团簇的结构, 还没有被系统地报导过 [109, 110]。研究 Pb 在 Si(111) 衬底上的全同纳米团簇相实际上还具有非常重要的意义。首先, Pb 和 Si 具有相同的化合价, 这一点是和其它族的金属不同的; 其次, Pb 在元素周期表中处于金属和半导体的过渡位置, 属于 Ge 和 Si 的同族元素, 研究 Pb/Si 的相互作用不仅对金属纳米团簇, 对半导体纳米团簇的生长也有很大意义。

## 4.2 全同金属 Pb 纳米团簇在 Si(111)-7 × 7 衬底上生长的研究

### 4.2.1 实验部分

实验用的 Si(111) 衬底 ( $\rho \sim 1 - 3 \Omega \cdot \text{cm}$ ) 被传送到真空室之后, 首先要经过大约 6 个小时左右在 400 °C 左右的去气过程, 主要作用是除去表面吸附的有机物、气体或水分。去气结束后, 就可以进行快速的升温退火 (flash annealing) (1200 °C 左右), 这个过程主要是为了除去表面的氧化层等。快速升温退火的过程中要注意保持系统的真空低于  $1 \times 10^{-9}$  mbar。经过几次的快速升温退火, 样品的表面就处理干净了。然后再从大约 900 °C 开始缓慢的退火至室温, 同时保证足够好的真空度就可以得到干净有序的 Si(111)-7×7 表面重构。高纯度的 Pb (> 99.9%) 放在 MBE 坩锅中 (或者由钽片制成的小型蒸发器), 通过电阻丝加热蒸镀到预先处理好的 Si(111)-7×7 表面上。蒸镀过程中, Pb 原子在 Si 表面的扩散通过调节温度来控制, 衬底的温度控制在室温到大约 200 °C 之间。蒸镀速率在整个实验过程中一直控制在大约 0.05 单层/秒。STM 扫描采用恒定电流模式, 扫描用的探针是经过直流电化学腐蚀法得到的钨丝针尖。

图 4-3 所示的是在衬底温度为 120 °C 蒸镀大约 0.1 ML 的 Pb 得到的大面积纳米团簇阵列。从图中可以看出, Pb 纳米团簇几乎全部占据在单胞中的 FHUC 一半。而另外的 UFHC 一半则空着, 正好体现了 Si(111)-7×7 表面的模板作用。图 4-4 (a) 和 (b) 分别为 Pb 纳米团簇 (这种纳米团簇我们称之为 Pb 的 “C6” 型纳米团簇) 阵列的占有态和空态的像。每个 C6 团簇由六个亮点组成, 形成了三重的旋转对称结构。中间三个亮点高于顶角的三个亮点, 虽然亮点的数目与 III 族金属纳米团簇相同, 但是构型却完全不同。在 III 族金属纳米团簇中的六个亮点集中在中间部分, 形成一个相对紧致中空三角形结构 (图 4-4 (b) 中的插图 III 族金属 In 纳米团簇的 STM 像。), 而 Pb 纳米团簇则是一种 “Y” 字形或 “人” 字形的结构。

我们利用裸露的衬底 Si(111)-7 × 7 单胞的尺度来作为基准, 测量了 “C6” 纳米团簇中的六个亮点的具体位置。如图 4-5 所示, 首先利用相邻的 7 × 7 的结构确定出相应的 Si(111) 表面的吸附原子 (adatom) 和剩余原子 (rest atom) 的相对位置。然后将它平移到需要测量的 “C6” 纳米团簇的单胞上。如果我们忽



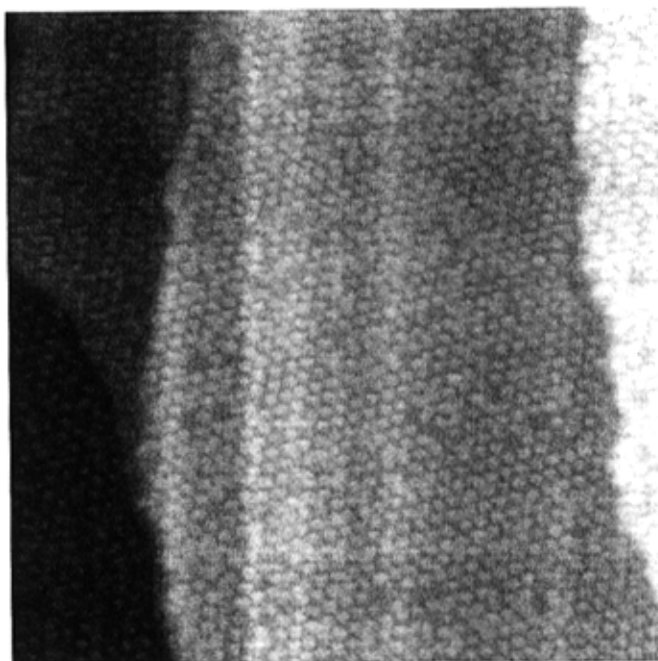


图 4-3 Si(111)- $7 \times 7$  表面上生长的大面积的有序 Pb 纳米团簇阵列的 STM 像。Pb 的覆盖度大约在 0.12 ML，蒸镀过程中衬底的温度保持在  $120^\circ\text{C}$  左右。扫描面积是  $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ 。扫描的偏压和隧道电流分别是  $+1.9\text{ V}$  和  $0.02\text{ nA}$ 。

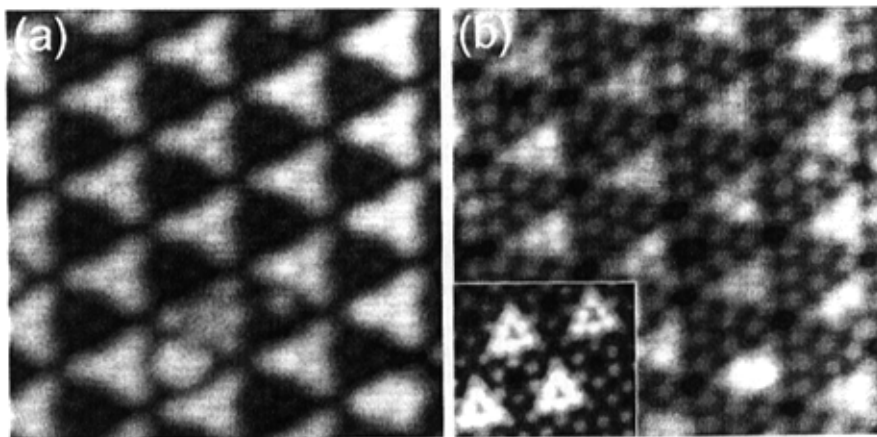


图 4-4 Si(111)- $7 \times 7$  衬底上形成的 Pb 的 C6 型纳米团簇有序阵列的 STM 像。面积为  $11\text{ nm} \times 11\text{ nm}$ 。(a) 为占有态 ( $-1.0\text{ V}$ ) 像; (b) 为空态 ( $+1.5\text{ V}$ ) 像。隧道电流为  $0.02\text{ nA}$ 。作为比较 (b) 中的插图显示了 In 纳米团簇阵列的像, 扫描偏压为  $+0.6\text{ V}$ 。