

图 4-5 利用衬底的  $(7 \times 7)$  单胞确定出“C6”纳米团簇的相对几何位置。图中右边部分为裸露的  $7 \times 7$  单胞，左边部分是一个“C6”纳米团簇。具体做法是：由  $7 \times 7$  单胞生成衬底 Si 原子的相对位置，然后再平移到纳米团簇所在的单胞上来确定团簇中原子的相对位置。

略在一个单胞的尺度上的横向漂移，就可以确定出团簇内的六个亮点的相对位置。顶角的三个亮点恰恰落在了 Si 的顶角吸附原子的位置上，而中间的三个亮点的相互之间的距离为  $6.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ ，小于 Si 的剩余原子（Rest atom）之间的距离（ $7.7 \text{ \AA}$ ）。这说明中间的三个亮点并没有直接吸附在剩余原子的位置上，而是向中间偏移了大约  $1 \text{ \AA}$  的距离。

“C6”型纳米团簇的 STM 像随着偏压的不同会发生较大的改变。图 4-6 显示了单个的“C6”型纳米团簇的形貌随扫描偏压的变化情况。当偏压逐渐减小

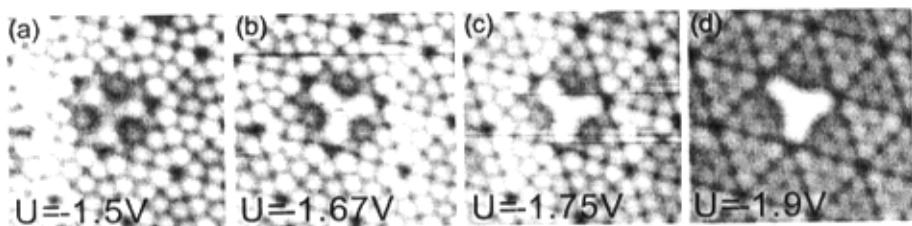


图 4-6 单个的 Pb “C6”型纳米团簇的占有态像随偏压的变化。面积为  $7.5 \text{ nm} \times 7.5 \text{ nm}$ 。（a）、（b）、（c）和（d）的扫描偏压分别为  $-1.5 \text{ V}$ 、 $-1.67 \text{ V}$ 、 $-1.75 \text{ V}$  和  $-1.9 \text{ V}$ 。扫描隧道电流为  $0.02 \text{ nA}$ 。

时，中间的三个亮点会逐渐变暗，而顶角的三个亮点则相对变亮。偏压从  $-1.9 \text{ V}$  变化到  $-1.5 \text{ V}$  时，中间的亮点的高度变化可以达到  $1.5 \text{ \AA}$  左右。从图 4-6 中我们还可以看到，“C6”型纳米团簇对与它邻近的 UFHUC 的像也有影响，它使

得靠近团簇的 Si 的吸附原子中间的一个会相对变暗。但是在空态像中, 团簇对邻近的 UFHUC 像几乎没有影响。

在纳米团簇阵列中也存在类似的像随偏压的变化趋势。例如在图 4-4 中, 占有态 (a) 中的 UFHUC 的 Si 的吸附原子的高度由于相对降低而使 Si 的三个剩余原子显得突出, 而空态 (b) 中的 Si 的吸附原子像却没有很明显的改变。图

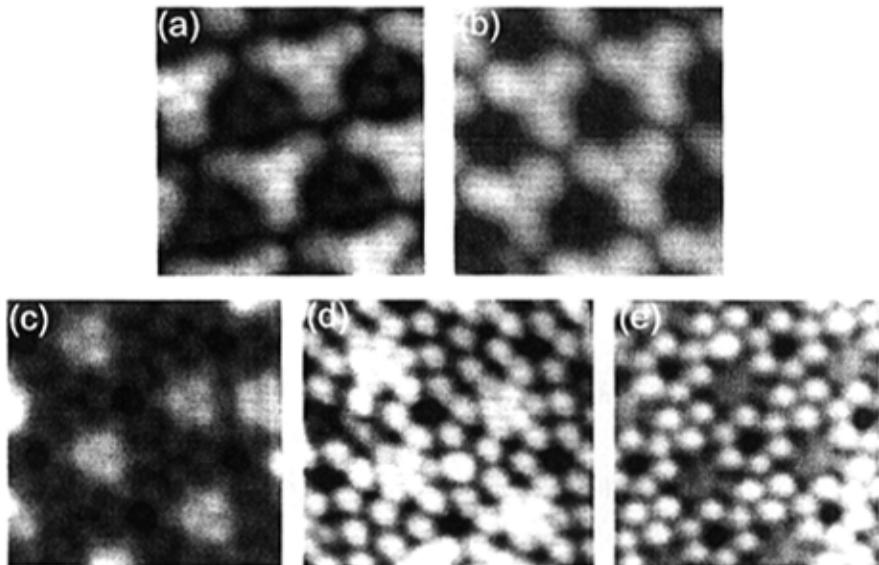


图 4-7 Si(111)- $7 \times 7$ 衬底上形成的“C6”型纳米团簇的高分辨像图。图 (a) 和 (b) 是空态的像, 偏压分别为 -1.2 V 和 -1.1 V; 图 (c)、(d) 和 (e) 是占有态的像, 偏压分别为 +1.6 V, +1.2 V 和 +1.1 V。扫描隧道电流是 0.02 nA。

4-7 显示了不同偏压下“C6”型纳米团簇的占有态和空态的原子级分辨的 STM 像。

如果保持生长温度不变继续增加覆盖度到大约 0.2 ML 时, 衬底的周期性依然不会被破坏, 而且在单胞的两部分都形成了纳米团簇, 如图 4-8 所示。可以看出, 在 FHUC 一侧的纳米团簇主要呈现为“三角形”, 而在 UFHUC 一侧的纳米团簇则呈现为“球形”。图中的插图部分是大约  $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$  纳米团簇阵列的傅立叶变换, 可以清晰的看出 Si 衬底的对称性。

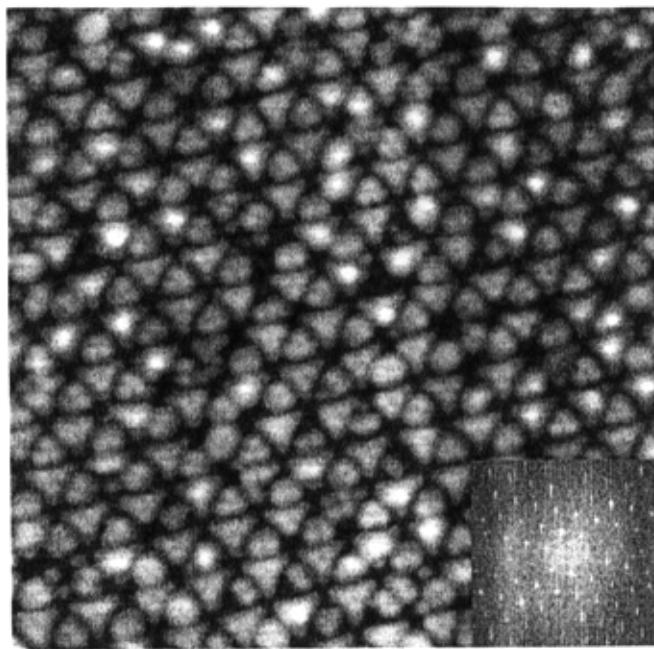


图 4-8 保持衬底在 120 °C 时，蒸镀覆盖度为 0.2 ML 的 Pb 形成的纳米团簇阵列。面积为 30 nm × 30 nm。阵列覆盖了单胞的 FHUC 和 UFHUC 两部分。插图为 100 nm × 100 nm 纳米团簇阵列的傅立叶变换图，具有和衬底一样的对称性。

#### 4.2.2 理论计算部分

为了确定 Pb 纳米团簇（“C6”、“C5”和“C7”）的结构，我们与美国再生能源实验室的张绳百老师合作进行了第一性原理的总能量计算研究。具体的方法在以前的文献中 [67, 72] 都有介绍。Cho 和 Kaxiras 两个人在 1997 年曾经提出了“Attraction Basin”模型，用来解释吸附原子在 Si(111)-7×7 单胞内的扩散行为。

他们认为吸附原子在 7×7 单胞内并不是吸附在具有悬挂键的 Si 原子上（Adatom 和 Rest atom），而是在一些高对称的位置上的吸附能量更低，并且在高对称点之间进行跃迁需要克服的势垒也很低。这样吸附原子主要在由 Si 的三个吸附原子（图 4-9 (a) 中用灰色表示的原子）围成的“Attraction Basin”内运动，并且可以认为是近似“自由运动”的。而在“attraction basin”之间或者单胞之间的跃迁则需要克服较大的势垒，扩散比较困难。他们还指出，对于 IV 族元素 Si 和 Ge，在二重对称的桥位 B2 处的吸附能最低（图 4-9 (a) 中的位置

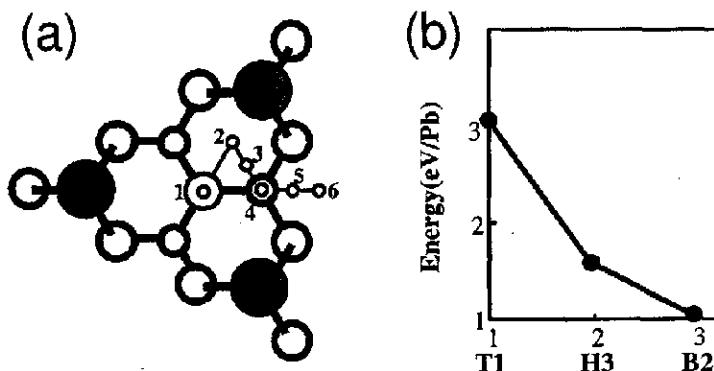


图 4-9 (a) “Attraction basin” 模型示意图。图中位置 1, 2, 3, 4, 5, 6 分别代表 T<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>, T<sub>4</sub>, B<sub>2'</sub>, H<sub>3'</sub> 高对称性点。(b) 第一性原理计算得出的单个的 Pb 原子在这些高对称性点的吸附能。

3)。在 B<sub>2</sub> 与 B<sub>2'</sub> 之间通过 T<sub>1</sub> 位置 (Si 的剩余原子位置) 跃迁的能量势垒是 2 eV, 通过 H<sub>3'</sub> 位置 (中心位置) 跃迁的能量势垒是 1 eV。我们用第一性原理计算了单个 Pb 原子在 7 × 7 表面的吸附情况, 发现 Pb 的行为与 Si 和 Ge 非常相似, 也是以 B<sub>2</sub> 位置为吸附能最低点, 并且跃迁势垒的高度也几乎相同。以 B<sub>2</sub> 位置吸附为能量参考点, 其他几个高对称点的吸附能如图 4-9 (b) 所示。

在确定“C<sub>6</sub>”纳米簇的结构时, 我们根据实验获得的 STM 像和“Attraction Basin”模型, 首先考虑了原子吸附在 B<sub>2</sub> 位置的构形。图 4-10 所示的是几种不同间距的 Pb<sub>3</sub> 结构模型以及相应的模拟 STM 像。

从图中可以看出, 不仅模拟的 STM 像与实验不一致, 而且结合能也都非常小, 这主要是因为 Pb 原子的相互之间的距离太大而导致的相互作用较弱。我们还进行了其它结构模型的计算, 主要包含的 Pb 原子数从 3 到 6, 其中一个例子列在图 4-11 中。这种结构的模拟 STM 像与实验的结果比较接近, 但是它的能量非常高, 大约是在 0.38 eV/atom。这种结构实际上是非常不稳定的。

最后发现能量最优化的模型是与“In<sub>6</sub>”模型 (In<sub>6</sub> 模型为 III 族金属 In 纳米簇的结构模型) 几何构型上完全相同的“Pb<sub>6</sub>”原子结构模型, 如图 4-12 所示。在 Pb<sub>6</sub> 模型中包括 Pb/Si 原子在顶角位置的相互替换。与 In<sub>6</sub> 结构的不同之处是, 在 In<sub>6</sub> 模型中, In 原子和中间的三个 Si 的吸附原子发生交换, 替换下来的 Si 的吸附原子参与同六个 In 原子相互连接, 从而形成稳定的三角形纳米簇结构; 而在 Pb<sub>6</sub> 模型中, Pb/Si 交换发生在 Si 的顶角吸附原子位置, 替换

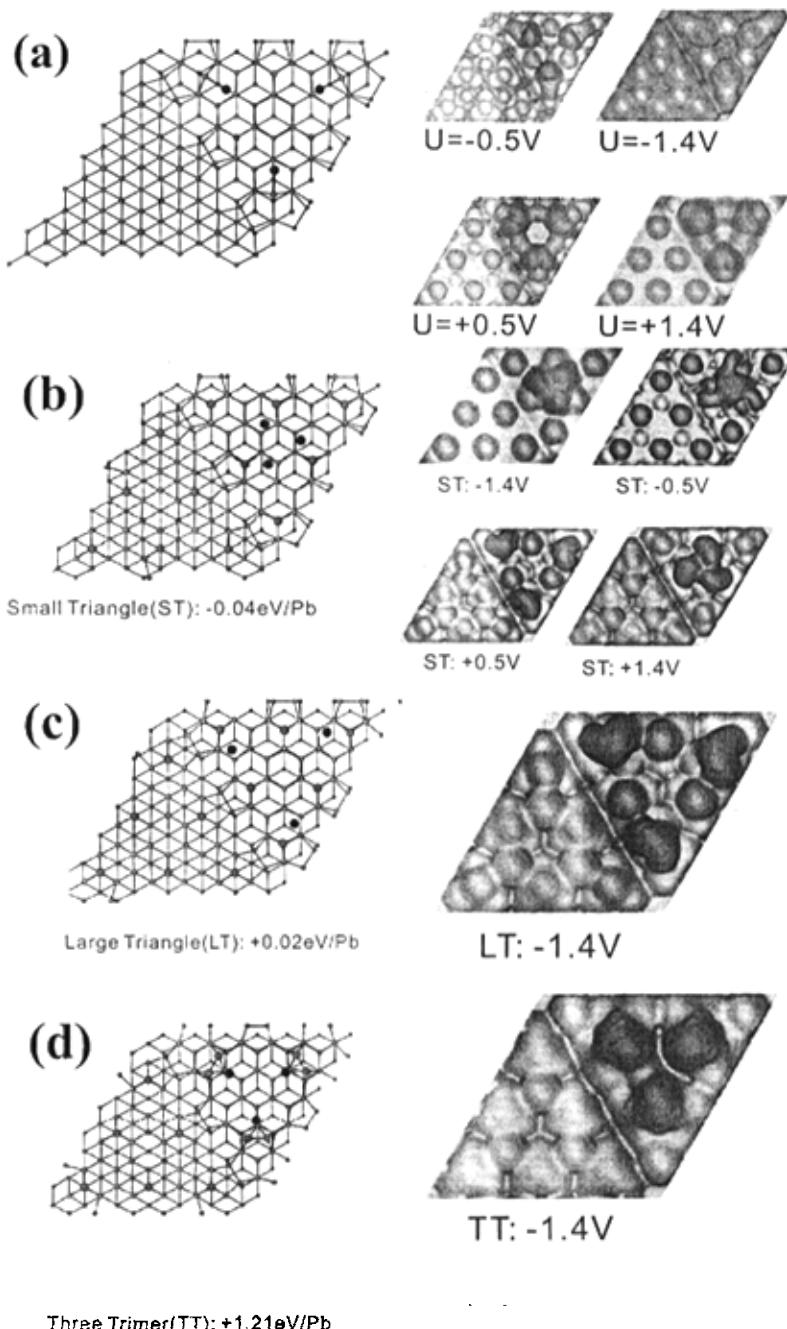


图 4-10 具有不同间距的 3 个 Pb 原子的结构模型和相应的模拟 STM 像。其中 (b)、(c) 和 (d) 的能量分别为  $-0.04\text{ eV/atom}$ 、 $+0.02\text{ eV/atom}$  和  $+1.21\text{ eV/atom}$ 。在原子结构模型中红色的小球代表 Si 的吸附原子，而黑色的较大的小球代表吸附的 Pb 原子。其它小球分别代表下层的各个 Si 原子。在 STM 像的图中，红色代表高度比较高的区域，而绿色则代表高度相对低的位置。

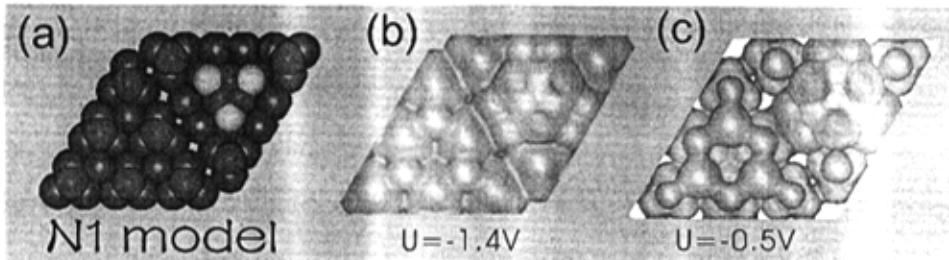


图 4-11 3 个原子的结构模型 (a) 及其模拟的占有态 STM 像 ((b) 的偏压是 -1.4V, (c) 的偏压是 -0.5 V)。这种结构被命名为 N1 模型

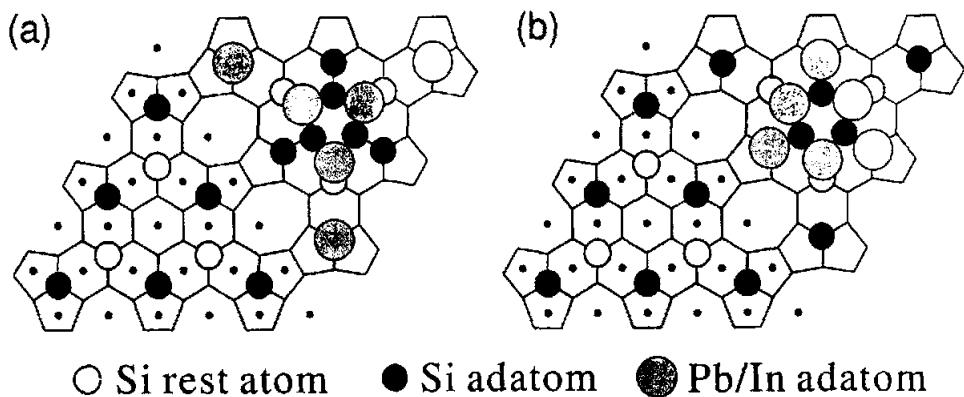


图 4-12 用来解释“C1”团簇的 Pb<sub>6</sub> 结构模型与 III 族金属的 In<sub>6</sub> 模型的比较。图 (a) 为 Pb<sub>6</sub> 结构模型, 其中 Pb/Si 的相互交换发生在 Si 的顶角吸附原子位置; 图 (b) 为 In<sub>6</sub> 结构模型, 其中 In/Si 相互交换发生在 Si 的中间的吸附原子处。

下来的 Si 吸附原子参与另外三个 Pb 原子的相互连接而形成了这种“丫”（或“人”）形的团簇结构。和单个 Pb 原子在 B2 位置的吸附能相比，这种结构的能量是 -0.45 eV/Pb。

模拟的 STM 图像也和实验测量得到的结果完全吻合。图 4-13 (a) 和

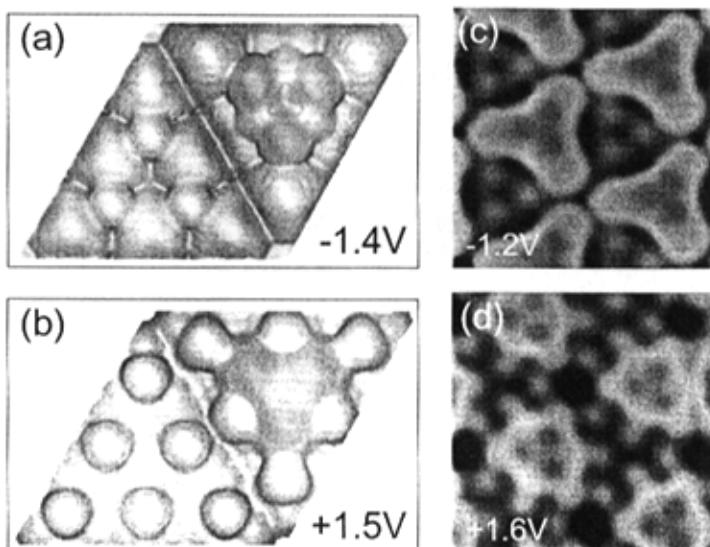


图 4-13 根据 Pb6 结构模型得到的模拟 STM 像和实验得到的 STM 像的比较。(a) 和 (b) 是模拟得到的占有态 (-1.4 V) 和空态 (+1.5 V) 像。红色表示高的区域，而绿色表示低的区域。(c) 和 (d) 是实验上得到的占有态 (-1.2 V) 和空态 (+1.6 V) 的 STM 像。其中红色表示高的区域，而蓝色表示的区域。（注：为了很好的比较这里的实验结果采用多颜色模式来显示）

(b) 显示了模拟得到的空态和占有态的 STM 像。图中只有六个 Pb 原子可以被清晰地看到，并且中间的三个 Pb 原子要比顶角的三个 Pb 原子亮一些。在占有态的另外半个单胞中，三个 Si 的剩余原子也是清晰可见，而六个 Si 的吸附原子却被压制而看不到了。在空态的另外半个单胞内还是和 7×7 的形貌相似。由此我们可以证明“C6”纳米团簇的原子结构可以用以上讨论的 Pb6 原子结构模型来描述。

Pb 在 Si(111)-7×7 表面上形成团簇的过程中，伴随着 Pb/Si 吸附原子的相互交换，也就是 Pb/Si 相互交换可以发生在大约 120 °C 的温度。以前的工作并没有报导过类似的 Pb/Si 相互交换会发生在如此低的温度范围 [82]，Ganz 等人报导过在大约 260 °C，会有 Pb/Si 交换发生在  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  相附近，但是 7×7 衬

底的周期已经被破坏。低温 ( $120^{\circ}\text{C}$ ) 下的 Pb/Si 相互替换主要是被 Pb 的团簇所激发的, 即在低温下的 Pb/Si 交换是一种集体行为。Pb 原子容易与顶角 Si 吸附原子相互交换的现象还可以在退火的实验中得到证实, 如图 4-14 所示。首先

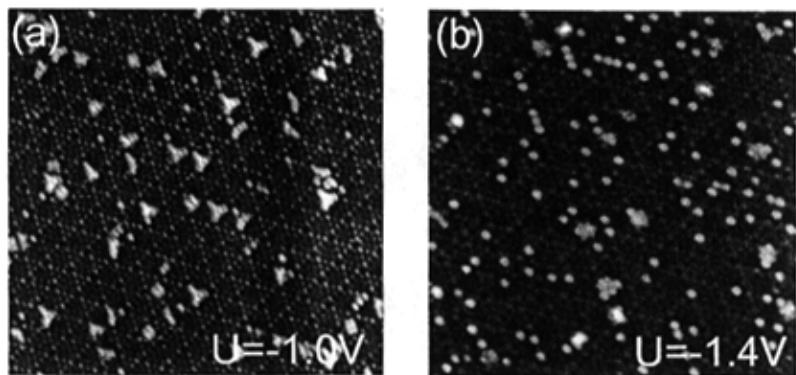


图 4-14 对小覆盖度的 Pb 纳米团簇 (0.02 ML) 进行的退火处理后的形貌变化。(a) 是退火之前的 STM 像; (b) 是经过  $200^{\circ}\text{C}$  退火两分钟之后的 STM 像。面积是  $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ 。

在  $120^{\circ}\text{C}$  左右的 Si(111)- $7 \times 7$  衬底上蒸镀大约 0.02 ML 的 Pb 原子形成纳米团簇, 然后再退火到大约  $200^{\circ}\text{C}$  左右并保温 2 分钟。这时我们发现, 原来的 Pb 纳米团簇都分解成单个的亮点, 每个亮点都占据原来的 Si 吸附原子的位置并替代了 Si 的吸附原子, 如图 4-14(b) 所示。

通过统计亮点的位置, 我们发现在顶角处的数目大约是在边上的 1.5 倍。这说明 Pb 原子替代顶角的 Si 吸附原子在能量上是更稳定的。图 4-15 所示的是覆盖度大约 0.12 ML 的 Pb 纳米团簇经过同样的条件退火后得到的像, 可以看出大约每个单胞的 FHUC 内的六个 Si 吸附原子全部被 Pb 原子替代。这种像与普通的 Si(111)- $7 \times 7$  重构是不同的, 在占有态中单胞的 FHUC 一边显示为六个亮点, 在 UFHUC 一边显示为三个相对较暗的亮点; 而在空态中的情况则正好相反, 占有态中的 FHUC 显示为三个亮点, 而 UFHUC 显示为六个亮点。如果再继续退火至  $250^{\circ}\text{C}$  左右就会出现 Pb 的  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  相了。

### 4.3 讨论

同 III 族金属相比, 生成全同的 Pb 纳米团簇阵列的条件窗口非常小。温度

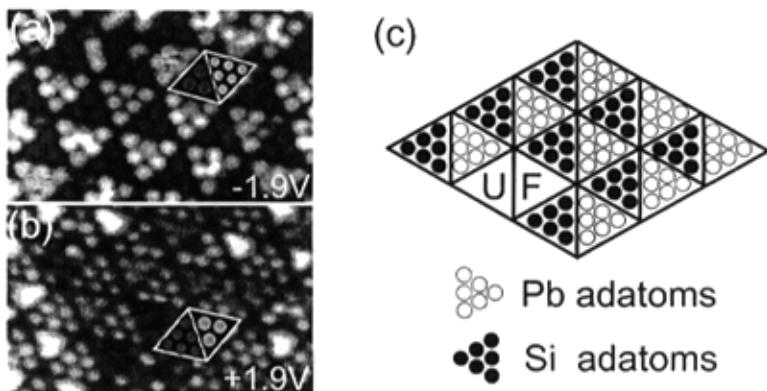


图 4-15 对大覆盖度的 Pb 纳米团簇阵列 (0.12 ML) 进行的 200 °C 退火处理两分钟后的 STM 像。 (a) 是偏压为 -1.9 V 时的占有态像; (b) 是偏压为 +1.9 V 时的空态像。 (c) 是假设的退火后的结构模型。

和覆盖度都是非常重要的因素。通过尝试各种实验条件，我们得出结论：只有在衬底温度  $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  的狭窄窗口内才有可能形成周期排列的“C6”型纳米团簇阵列，适当的覆盖度才能保证单一的纳米团簇类型，局部覆盖度的涨落或者温度的涨落都会破坏纳米团簇阵列的均匀性，引起多种类型的纳米团簇的生成。这种现象和以往研究的 III 族金属纳米团簇是不一样的。这说明“衬底模板+幻数团簇”方法具有一定的适用的范围，虽然对 Pb 仍然适用，但是已经处于边缘位置。实验条件的微小偏离会导致其它结构的纳米团簇生成。图 4-16 显示了衬底温度在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近生成的纳米团簇阵列。从图中可以看出至少存在三种不同类型的纳米团簇。除去“C6”型团簇以外，还有另外两种，我们分别叫做“C5”和“C7”型纳米团簇。“C5”型的纳米团簇在数目上较少，通常是由衬底的局部温度过高或者 Pb 的覆盖度不够才会导致，而“C7”型纳米团簇通常是由于衬底温度过低而导致生成的。“C5”和“C7”型纳米团簇在形貌上与“C6”型相似，“C5”型纳米团簇呈现出五个亮点，比“C6”型少一个，“C7”型纳米团簇呈现六个亮点，但是其中间的一个亮点变成了没有分辨的长条形。“C5”和“C7”都具有镜像对称性。其它还有一些纳米团簇没有确定的形状，这里没有讨论。

基于前面给出的 Pb<sub>6</sub> 原子模型，我们还对这两种结构进行了理论计算分析。图 4-17 中显示出这两种纳米团簇的结构模型，“C5”是由 Pb<sub>6</sub> 结构模型中缺失一个中间的 Pb 原子而得到，“C7”则是在 Pb 与 Si 之间的桥位处再吸附一

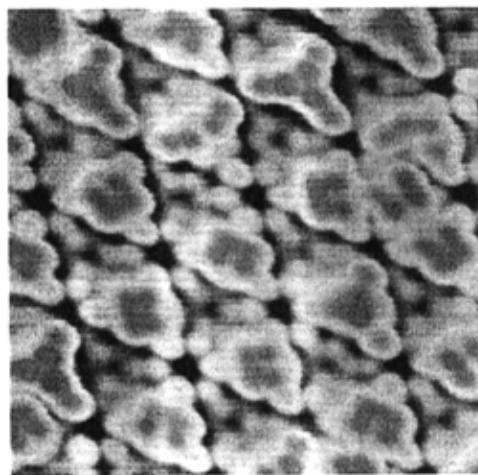


图 4-16 Si(111)-7×7 衬底的温度保持在 80 °C 附近时蒸镀大约 0.1 ML 的 Pb 所得到的多重纳米团簇阵列，其中包括“C6”、“C5”和“C7”型纳米团簇。面积是 10 nm × 10 nm。扫描隧道电流是 0.02 nA。

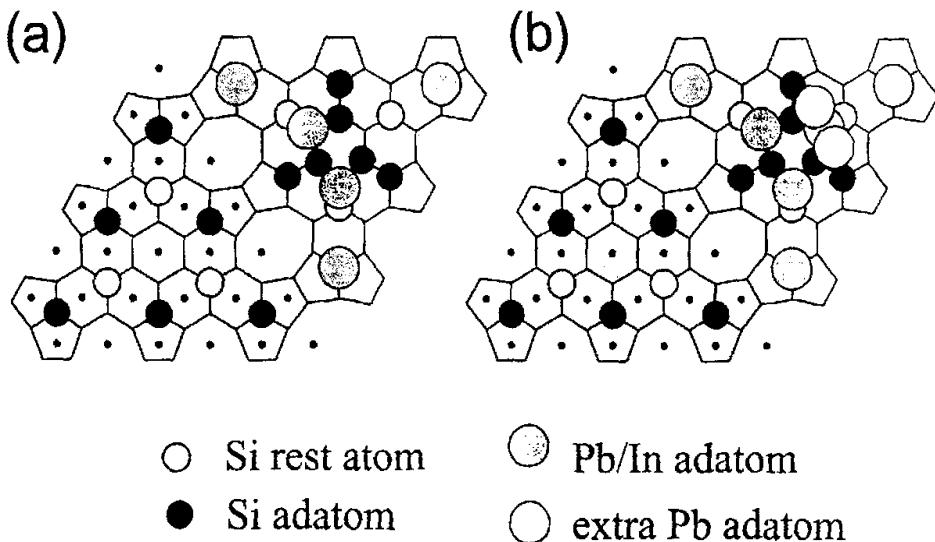


图 4-17 根据“C6”纳米团簇的 Pb6 模型提出的“C5”(Pb5) 和“C7”(Pb7) 模型。图(a)为 Pb6 模型去掉一个中间的 Pb 原子而形成的 Pb5 模型；图(b)为在 Pb6 模型中间的桥位上增加一个 Pb 原子形成的 Pb7 模型。如果在两侧的桥位上再增加一个 Pb 原子，则形成文中提到的“C8”型(Pb8)结构。

个 Pb 原子而得到。吸附的 Pb 原子在原来的 Pb 两侧的桥位之间很容易跃迁，通常的针尖扫描就可以诱导，所以我们观察的 STM 图像中呈现出一个没有原子分辨的长条型。如果两侧桥位都吸附一个额外的 Pb 原子就成为“C8”原子模型。“C7”模型的结合能相对与 B2 位置吸附是  $-0.26 \text{ eV/atom}$ ，相对于“C6”型纳米团簇是  $+0.19 \text{ eV/atom}$ ，而“C8”型纳米团簇的结合能相对于 B2 吸附是  $-0.12 \text{ eV/atom}$ ，相对于“C6”型是  $+0.33 \text{ eV/atom}$ 。“C5”纳米团簇的结合能相对于 B2 吸附是  $-0.16 \text{ eV/atom}$ ，也就是说中间的一个 Pb 原子被激发所需的能量大约是  $1.9 \text{ eV}$ 。

总体来说，“C5”、“C6”和“C7”型纳米团簇的结合能相对于单原子的 B2 位置吸附还是比较低的。图 4-18 所示的是“C5”、“C6”和“C7”结构模

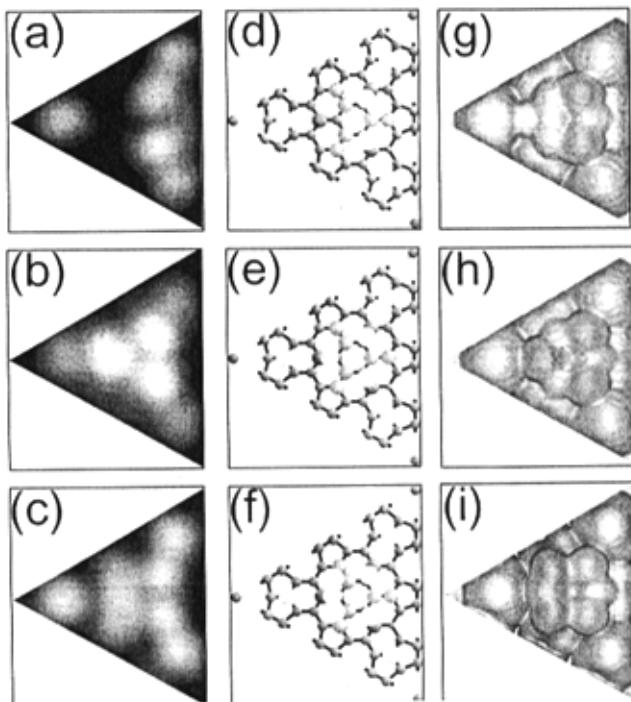


图 4-18 “C5”、“C6”和“C7”型纳米团簇的比较。其中 (a)、(b) 和 (c) 分别列出了“C5”、“C6”和“C7”型纳米团簇的高分辨 STM 像。(d)、(e) 和 (f) 列出了相应的通过理论计算得出的原子结构模型。(g)、(h) 和 (i) 列出了理论模型得出的模拟 STM 像。

型的模拟 STM 像和实验数据的对比。可以看出吻合的非常好。

由于从“C6”结构中“拉”出一个 Pb 原子所需的能量大约是  $1.9 \text{ eV}$ ，这

是在生长温度 (120 °C) 的尺度上是无法达到的, 所以“C5”和“C6”型纳米团簇的形成很大程度上是受到运动学因素控制的, 例如原子在表面的扩散。除了几何结构上的相同, Pb 纳米团簇和 III 族金属纳米团簇还有电子结构上的差别。在 III 族金属团簇中, 六个金属原子的悬挂键全部是空着的, 这就使得团簇相对的“稳定”。而在 IV 族金属 Pb 的“C6”型纳米团簇中, 理想的情况下六个金属的悬挂键都应该是半满的以填充额外的电子数目, 这样就使 Pb 的“C6”型纳米团簇相对更容易俘获额外的原子来形成“C7”或者“C8”型结构。于是我们提出, 在控制半导体表面的纳米团簇生长时, 运动学和化学稳定性都是比较重要的因素。

#### 4.4 总 结

通过对 IV 族金属 Pb 在 Si(111)-7 × 7 衬底上的纳米团簇的制备和结构的研究, 我们发现, “模板辅助幻数团簇”的生长方法对在 Si(111) 衬底模板上制备 IV 族金属 Pb 全同纳米团簇 (“C6”型) 阵列依然适用。结合理论计算我们得出“C6”型纳米团簇的结构为与 III 族团簇在几何构型上相同且包含顶角 Pb/Si 替换的 Pb<sub>6</sub> 原子模型。通过对一系列衍生结构 (“C5”、“C7”和“C8”) 的结构分析, 我们发现了 Pb 纳米团簇的破缺是从中间位置的 Pb 原子开始的。

## 第五章 Si(111) 衬底上 Pb 岛的 STM 操纵和量子效应研究

在半导体或金属衬底上外延生长的薄膜中，由于真空势垒和衬底带隙的存在，导带电子在纵向的运动主要被限制在薄膜势阱中。当薄膜的厚度小到可以和导带电子的费米波长相比拟时，电子的量子效应变得非常明显，并形成一系列的驻波形式的分立能级，称为“量子阱态”。量子阱态随着系统的尺寸而变化，同时量子效应还会导致很多奇异的物理性质 [111-113]。这些性质都是与体结构大不相同的。例如，半导体衬底上生长的金属薄膜的稳定性随膜厚增加从而呈现出来的周期性振荡变化 [114]。

由于纳米结构的尺寸对物理性质有重要的影响 [115-118]，能够精确的操纵纳米结构的尺寸和形状变得非常有意义。利用量子效应来控制薄膜（晶体）的生长，还可以得到量子效应的本征结构，这些都是与经典的稳定结构不同的。本章主要研究如何在量子效应参与下来精确控制纳米结构的生长。

### 5.1 薄膜中的量子尺寸效应概述

首先，把薄膜中的导带电子的纵向运动近似看成是一维无限深势阱中的自由电子 [119]。假设电子具有波矢  $k$ ，则

$$k = \frac{n\pi}{d}, \quad (5-1)$$

其中  $n$  为整数量子数， $d$  表示势阱的宽度或者薄膜的厚度。电子的能级就可以表示成

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2, \quad (5-2)$$

其中  $m$  表示自由电子的有效质量，电子波函数表示成

$$\psi(z) \propto \sin\left(\frac{n\pi z}{d}\right) \quad (5-3)$$

当考虑势阱深度为有限时，可以引入在边界处的相位修正项  $\phi$ ，这时公式 5-1 变成

$$2kd + \phi = 2\pi n \quad (5-4)$$

在薄膜系统中，由导带电子的能量和波矢的关系，并分别在表面和界面引入相位修正项  $\phi_s(E)$  和  $\phi_i(E)$ ，

$$2k(E)d + \phi_s(E) + \phi_i(E) = 2\pi n \quad (5-5)$$

这就是薄膜量子阱态的 Bohr-Sommerfeld 定则 [120, 121]。随着薄膜的厚度增加, 量子阱态的波矢间距逐渐变小, 进而电子的量子阱态能量间距逐渐变小, 从图 5-1 中可以清晰的看出量子阱态随薄膜厚度的变化情况 [122]。

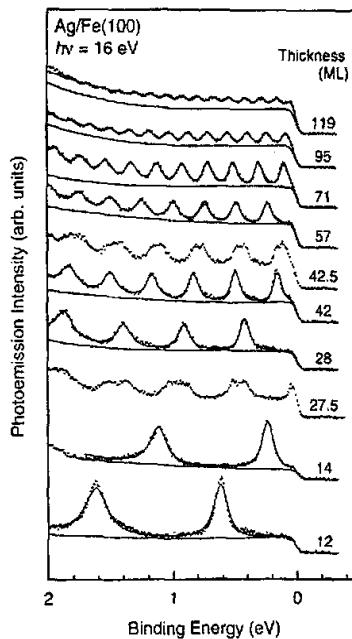


图 5-1 在 Fe(100) 衬底上生长的不同厚度的 Ag 薄膜的光电子能谱。薄膜的厚度从 12 ML 到 119 ML, 在 100 K 下蒸镀并退火到室温。图中的实线部分是拟合曲线。

当薄膜的厚度增加到一定程度时, 导带中的电子就过渡到了准连续的能带结构。在费米面附近时, 薄膜厚度每增加费米波长的 1/2 时, 一个新的量子阱态将进入费米面以下, 由空态变为占据态, 并导致体系的物理性质发生周期性的变化 [123]。由于量子化的电子处于费米面以下的带隙之间, 随着薄膜厚度的变化, 总的电子能量也要随着层厚变化, 从而影响了系统的总能量和稳定程度。T. C. Chiang 研究组在 Fe(100) 衬底上的 Ag 薄膜中发现特定的稳定厚度为 2 ML 和 5 ML。他们把这种现象解释为费米面处的电子由于要满足纵向的相位积累条件 (公式 5-5) 而导致了这些特定厚度下量子阱态的能量最低 [124]。Zhenyu Zhang 等人又提出“电子生长”模型, 并从界面处“Charge Spilling”的角度论述了半导体衬底上的金属薄膜的特定稳定层 (Magic thickness) 的概念 [125–130]。图 5-2 显示了在“电子生长”模型的框架下的几种不同类型的金属总能量随厚度的变化情况 [125]。

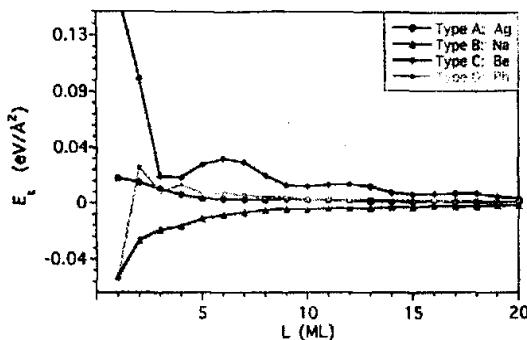


图 5-2 在 GaAs(110) 衬底上的不同类型的金属薄膜的总能量随薄膜厚度的变化曲线。图中类型 A 为 Cu, Au 和 Ag 等金属薄膜, 特定的稳定层为 5 ML 左右; 类型 B 为 Li, Na, K, Rb 等碱金属薄膜, 特定的稳定层为 1 ML, 任何高于 1 ML 的薄膜都是不稳定的; 类型 C 为 Be 和 Mg 碱土金属薄膜, 除了在 3 ML 稳定之外, 还存在临界厚度 (9 ML); 类型 D 为 Al, Pb 等金属薄膜, 其总能量随厚度周期性振荡。

W. B. Su 等人发现在 Si(111)-(7×7) 衬底上, 奇数层的 Pb 岛比偶数层的 Pb 岛更稳定, 如图 5-3 所示 [131-133]。从图 5-3(c) 中的 STS 谱图还可以看出电子的量子化能级。另外, 岛的厚度也发生周期性的振荡。W. B. Su 等人认为这是周期性变化的表面电荷密度导致的一种现象。

M. C. Tringides 等人还验证了界面结构对稳定厚度层的影响 [134-136], 如图 5-4 所示。他们分别在 Si(111)-7×7 和 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  衬底上以相同的实验条件生长 Pb 岛, 结果发现在 7×7 衬底上 7 层高的岛最稳定, 而在  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  衬底上 5 层高的岛最稳定。他们认为这是由于不同界面处的电荷迁移不同造成的。

D. M. Chen 等人在 Si(111) 台阶衬底上发现了“量子楔”现象 [137]。由于 Pb 在 [111] 方向的费米波长大约是面间距的 3.7 倍, 这样薄膜厚度每增加大约两层的厚度时, 就会有一个新的量子阱态进入费米面以下, 费米面处的量子阱态位置出现周期性的变化。又由于 Si(111) 方向的面间距为 3.14 Å, 和 Pb(111) 的面间距 (2.87 Å) 相接近。Si(111) 的台阶为生长楔形 Pb 岛提供了良好的衬底平台。电子在纵向的运动被限制在楔形的结构中, 厚度的变化正好符合电子波长的 1/4, 这会交替出现电子波干涉强度的相干增强和相干减弱。这种干涉现象会在 STM 像中显示出来, 调整到适合的扫描偏压, 就会发现这种类似于光学中的等厚干涉。图 5-5 所示为在不同偏压下的楔形岛的 STM 像。图 5-5 (a) 是 +5 V 时的 STM 像, 反映的是楔形岛的真实像, 而图 5-5 (b) 是 -5 V 时的 STM 像, 由于量子阱态的调制显示出“明暗交替”的干涉现象。

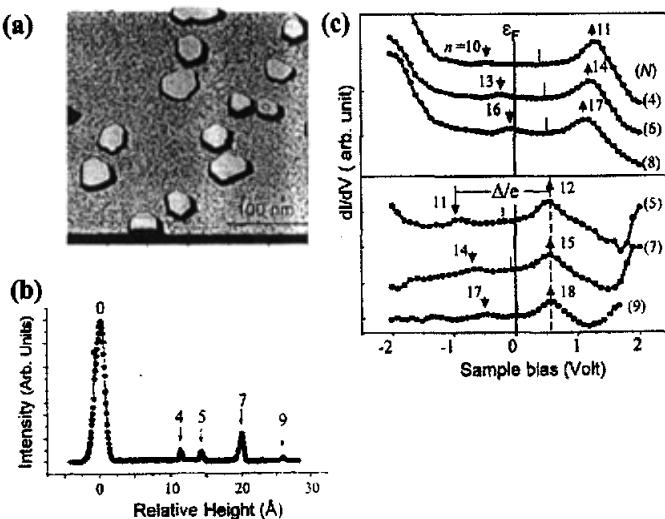


图 5-3 (a) Si(111)衬底上生长的 Pb 岛的 STM 像。生长温度为 200 K, 覆盖度为大约 3.2 ML。扫描偏压是 2 V, 扫描面积是 300nm×300 nm。(b) Pb 岛的高度分布图。(c) 对不同厚度的 Pb 岛做的  $dI/dV$  曲线。向上的箭头表示最低未占据态, 向下的箭头表示最高占据态。

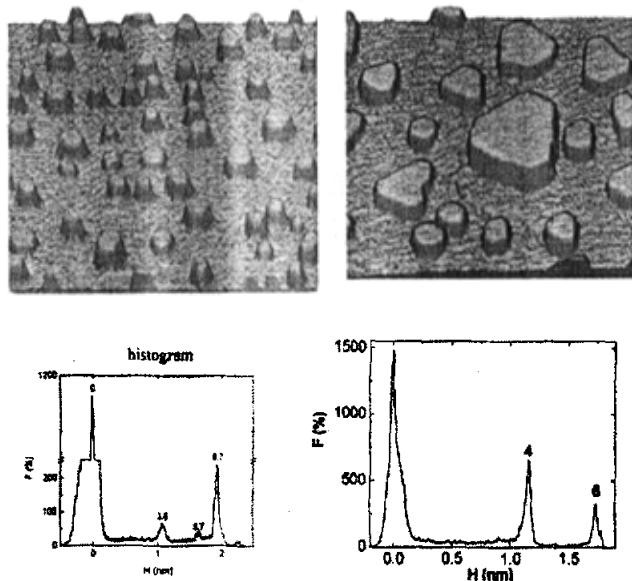


图 5-4 (a) 在 200 K 下蒸镀大约 3.3 ML Pb 到 Si(111)- $7 \times 7$  衬底上形成的岛。扫描面积是 200nm×200nm。岛的高度主要分布在 6.7 单层和 3.7 单层, 岛的横向平均尺寸是 12 nm, 平均间距是 30 nm。(b) 在相同条件下蒸镀大约 3.0 ML 的 Pb 到 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  衬底上形成的岛。岛的高度主要是 4 单层高。横向平均尺寸是 27 nm, 平均间距是 38 nm。

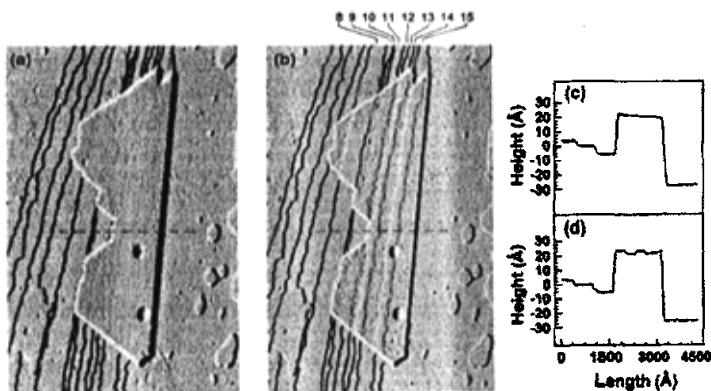


图 5-5 (a) 在 Si(111) 衬底上生长的 Pb 楔形岛的 STM 像。面积是  $730 \text{ nm} \times 1100 \text{ nm}$ , 扫描偏压是  $-5 \text{ V}$ 。(b) 偏压为  $+5 \text{ V}$  时的 STM 像 (电子干涉条纹)。(c) 和 (d) 分别表示 (a) 和 (b) 中的虚线所示的线扫描。从 (d) 中可以清楚的看出电子干涉造成的条纹状表面。

图 5-6 所示的是在电场诱导下, Pb 岛由平面演化成环形的过程 [138]。在

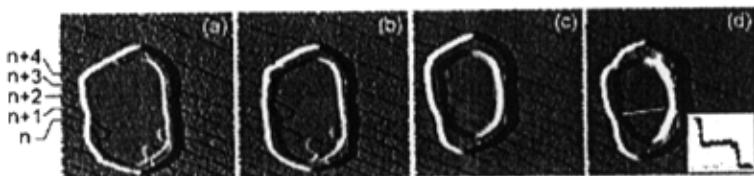


图 5-6 STM 像显示了选择性条纹状生长的过程。每张图扫描的时间间隔是大约 3 分钟, 扫描范围是  $800 \text{ nm} \times 800 \text{ nm}$ 。衬底台阶的方向为从左下角下降至右上角

环中还可以清楚的看到由电子的量子阱态调制而导致的选择性条纹状生长模式 (Selective Strip-flow Growth)。

## 5.2 Pb 岛的单层生长研究

### 5.2.1 实验部分

由第二章的讨论可知, 利用 STM 来精确控制大尺度的纳米结构的形状是难以实现的, 原因是由于 STM 操纵本身的技术障碍。而另一种方法—自组织—虽然能够同时生成大尺度的纳米结构阵列, 但是依然不能精确控制形状即位置 [139]。本章将介绍我们是如何利用 STM 脉冲偏压来实现的在 Si(111) 衬底上 Pb 楔形岛的大尺度精确操纵 (包括形状和位置)。

实验是在超高真空中进行, 真空度大约为  $5 \times 10^{-10}$  mbar。处理 Si(111) 衬底的方法与前一章所述的相同。通常 Pb 在 Si(111) 衬底的生长模式为 Stranski-Krastanov (SK) 模式: 首先是 1~2 ML 的浸润层 (Wetting layer) 的层状生长, 然后则是岛状生长 (Pb island) [140, 141]。通过 MBE 蒸镀 3~5 ML 的 Pb 到 Si(111) 衬底就可以形成 Pb 的岛状结构。蒸镀时采用了低温蒸镀和室温蒸镀两种方法: 低温蒸镀时保持衬底的温度大约在 150 K, 然后再缓慢退火到室温并进行 STM 扫描; 室温蒸镀是直接在室温蒸镀和扫描。利用这两种动力学过程得到的 Pb 岛的形貌基本上相似, 没有明显的差别。

通过 MBE 蒸镀得到的 Pb 岛的形貌为如图 5-7(a) 所示的具有平的 Pb(111) 面, 这主要是为了满足这个面上的台阶自由能最小化的要求。然而我们知道,

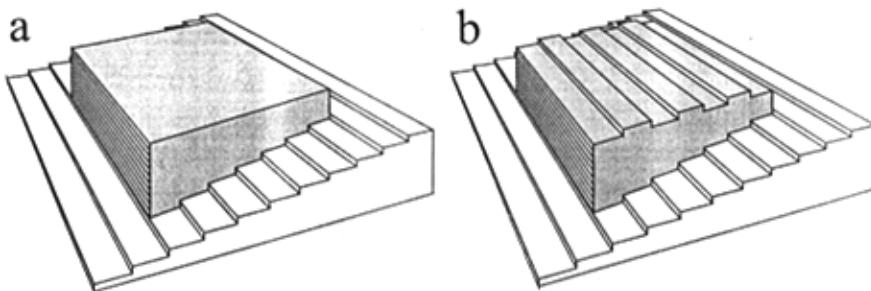
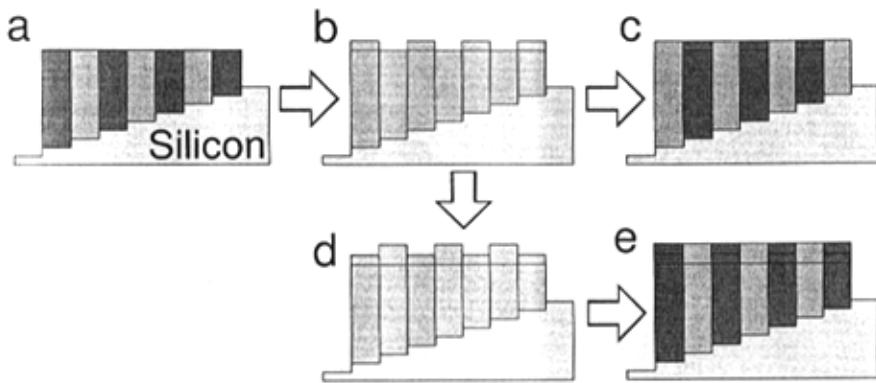


图 5-7 Si(111) 衬底上生长的 Pb 岛的示意结构图。(a) 为 Flat top, 满足经典的台阶自由能最小; (b) 为 Strip top, 每一个台面上的厚度都是偶数层, 满足量子尺寸效应的能量最低要求。

当 Pb 岛的厚度小于一定程度时, 量子效应将主要决定系统的稳定性。由于 Pb 量子阱态的能量调制, 使得偶数层厚的 Pb 岛远比奇数层厚的 Pb 岛稳定 [131, 138]。当量子效应的作用远大于台阶自由能的作用时, 如图 5-7(b) 所示的结构应该是更加稳定的。因为尽管这样不可避免的在 (111) 面引入很多台阶, 在奇数层中的量子化的电子能量仍然要远高于偶数层中的电子能量。这两种相互作用在平的衬底上的薄膜生长中是相互协调一致的, 而在 Si(111) 台阶衬底上的岛状生长中, 则是相互矛盾的。系统演化过程中不能同时满足台阶能量最小和量子能量最小。如果两种相互作用的强度可以相比拟时, 体系就会在两种状态之间摆动, 伴随着相应的量子能量与经典台阶能量之间的相互转换。我们的工作中心就是利用 STM 操纵来完成这种动力学转换的。

在 Si(111) 台阶衬底上直接通过分子束外延生长得到的 Pb 岛的侧视示意图

为图 5-8(a) 所示的顶部具有原子级平坦的 (111) 面的楔形结构。这种结构在室



**图 5-8** STM 诱导的 Pb 岛单层生长的过程示意图。图中深（红）颜色表示电子的量子能量高区域，浅（蓝）颜色表示电子的量子能量低区域。（a）为未经过偏压脉冲处理的 Pb 楔形岛的结构示意图；（b）为单层的选择性条纹状生长模式达到的量子能量最低状态；（c）为台阶生长模式到达的最终台阶能量最低状态；（d）为双层生长模式到达的量子能量最低状态；（e）为台阶生长模式达到的台阶能量最低状态。

温下通常比较稳定，并且能够在真空中保持几天的时间，而形貌上基本不发生变化（除了会发生熟化过程而使岛的平均尺寸增加）。如果我们在 Pb 楔形岛的边缘位置外加一个适当的偏压脉冲（通常为 5V~10V）后，Pb 岛就会受到触发而重新开始自发的生长。如果调节所加的偏压脉冲的幅度和时间，这种 Pb 岛的再生长可以精确控制到单原子层。新的生长层总是从外加脉冲的位置开始，然后按照量子阱态的能量关系，首先在奇数层的区域选择性的生长，使这部分区域变成相邻的下一个偶数层厚度，这个过程叫做“选择性条纹状生长”模式（Selective strip-flow growth）[138]。在选择性条纹状生长过程中，系统降低电子的量子能量，同时增加了部分台阶能量。当整个 Pb 岛上的厚度都变成偶数层区域时，电子量子阱态的能量已经降到最低状态，体系变成了条纹状的 (111) 面结构，如图 5-8(b) 所示。接下来是与选择性条纹状生长模式相反的过程，没有生长的偶数层区域现在开始生长，使它变成相邻的下一个奇数层，如图 5-8(c) 所示。这个过程我们叫它“台阶生长”模式（Step flow growth）。在选择性条纹状生长模式中，系统降低了量子能量，但是提高了表面的台阶自由能；在接下来的台阶生长模式中，系统又为了降低台阶自由能而牺牲了电子的量子能量。如果把电子的量子能量和台阶的能量分比作动能和势能的话，整个过程类

似于一种“单摆”现象，由量子效应驱动的这种运动可以完成在量子能量于经典台阶能量之间的转换。

如图 5-9 所示的是利用 STM 脉冲诱导的单层自发生长的过程。首先，利

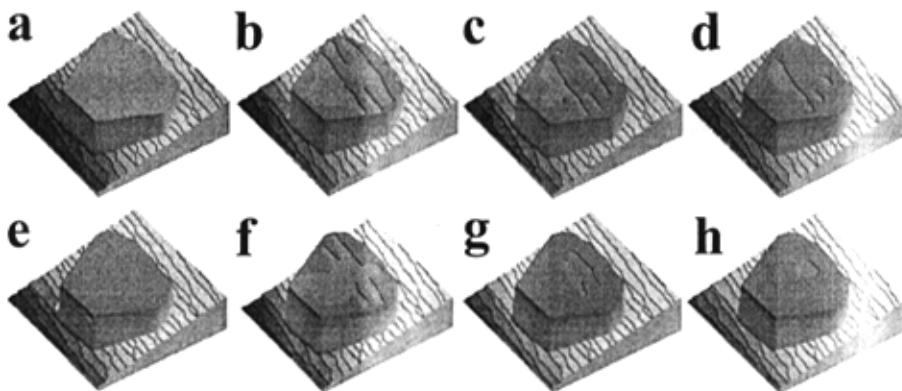


图 5-9 利用 STM 脉冲实现的 Pb 楔形岛的逐层再生长过程。(a) 为直接利用 MBE 生长得到的 Pb 岛的 STM 像; (b)-(e) 为第一个脉冲导致的层状生长, 其中 (e) 为生长结束后的 Pb 楔形岛的像。在 (e) 之后施加的第二个脉冲诱导的下一层生长过程为 (f)-(h)。

用 STM 外加脉冲来诱导新的一层的 Pb 岛的生长 (选择性条纹状生长 + 台阶生长)，如图 5-9(a)-(d) 所示。当第一层生长结束后，再利用 STM 脉冲诱导第二层生长，同样也是选择性条纹状生长和台阶生长，如图 5-9(e)-(h) 所示。通过对前后两次的单层生长可以很明显的看出：第一层中的选择性条纹状生长区域恰好是第二层中的台阶生长区域 (对比 (b), (c) 和 (f))，而第一层中的台阶生长区域恰好是第二层中的选择性条纹状生长区域 (对比 (d) 和 (g), (h))，正好符合前面讨论的量子阱态调制与奇偶层数的关系。每一层的生长都可以用图 5-8 中的过程 (a)→(b)→(c) 来描述：系统首先由台阶的能量最低态 (Flat top) 开始，由量子效应驱动“选择性条纹状生长”模式，转变到量子能量的最低状态 (Strip top)；然后由台阶自由能降低来驱动“台阶生长”模式使系统再回到台阶能量的最低态 (Flat top)。这样，由 STM 偏压脉冲触发，体系在两个极端状态之间摆动。

这种量子效应参与的形貌演化还可以表现出更复杂的动力学过程。如果在选择性条纹状生长模式刚刚结束时，接着立即再施加一个偏压脉冲来触发新的一层的生长。这时原来本应进行的台阶生长与新的一层的选择性条纹状生长会同时进行——“双层生长”模式，如图 5-10 所示的演化过程。这种过程可以用

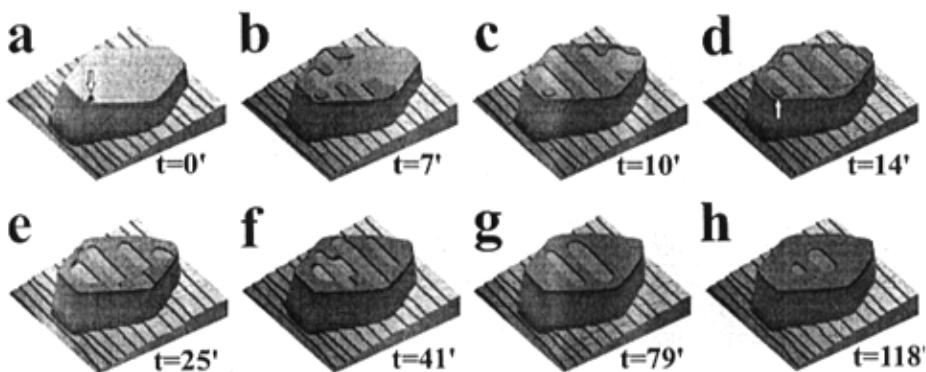


图 5-10 脉冲偏压处理后的 STM 像 ( $1000\text{nm} \times 1000\text{nm}$ ) 在室温情况下的演化过程。扫描偏压是  $+1.0\text{V}$ , 外加的脉冲偏压为  $+5.0\text{ V}$ 。图 (a) 所示为外加脉冲之前的形貌 (Flat top), 岛的高度从左到右为  $4.5\text{ nm}$ — $7.3\text{ nm}$  逐层升高。脉冲在  $t = 0$  时刻加在岛的边缘位置, 如图中箭头所示。(b)-(h) 为外加脉冲后的演化过程。

图 5-8 中的 (a)→(b)→(d)→(e) 来描述。首先由偏压脉冲触发第一层的选择性条纹状生长, 只生长奇数层的区域。当整个岛都变成偶数层时, 系统进入量子能量的最低态, 如果此时没有任何脉冲继续触发, 则量子效应已经无法再驱动生长, 接下来的过程应该是台阶生长。如果我们在此时继续利用脉冲来初始下一层的生长, 则量子效应继续驱动, 此时双层生长是最佳的选择模式。

由于脉冲触发的 Pb 岛生长都是沿着 Si(111) 衬底的台阶方向进行的, 由衬底台阶失配引入的应力场也有可能是驱动这种特征的条纹状生长的主要动力。为证明量子效应驱动, 我们还进行了低温下的 STM 脉冲触发实验, 图 5-11 所示为  $240\text{ K}$  时进行的 STM 操纵四层 Pb 岛的同时自发生长过程。由于低温下生长速度大大减慢, STM 扫描记录下了新生层沿着岛边的演化细节。从图中可以看出, 生长层在跨越台阶时, 生长速度受到了很大程度的调制。当生长前沿 (Growth Front) 遇到奇数层的台面时, 生长速度会大大提高, 如图中的第一层在第 41 分钟和第 64 分钟时的生长; 相反当生长前沿遇到偶数层时, 速度会减小, 如图中第一层在第 50 分钟时的生长, 第三层在第 64 分钟时的生长和第四层的生长。快速生长的速度大约是慢速生长的 3 倍左右。另外, 当相邻两层的生长前沿 (Growth front) 咬和在一起时, 如果遇到了偶数层的台面, 就会发生类似前面讨论的双层生长, 继续保持一致的生长前沿, 如图中第二层和第三层在第 60 分钟时的生长就是双层生长。这种生长速度随着台面的厚度而周期性

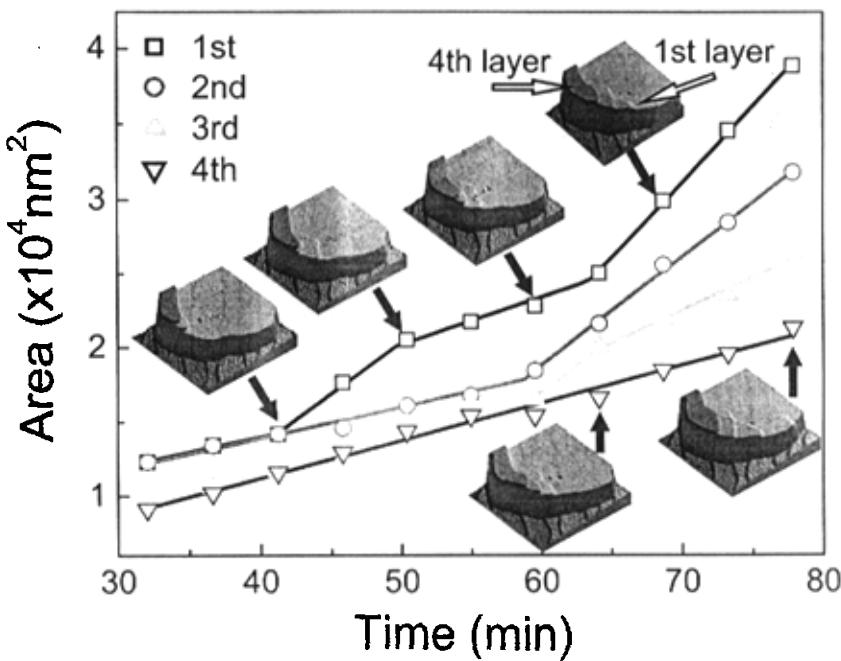


图 5-11 低温下 (240 K) STM 诱导 Pb 岛生长的过程中生长面积和时间的关系。+7V 的脉冲在  $t=0$  时刻外加在 Pb 岛的边缘位置, 四层 Pb 岛被同时触发并生长。插图为相应时刻的生长前沿的 STM 像, 扫描面积为  $300 \text{ nm} \times 230 \text{ nm}$ 。原始的 Pb 岛的厚度是 3.47 nm 到 6.42 nm, 跨越了大约 10 个衬底台阶。

变化的特征是不能用任何应力场来解释的, 因为应力是随着厚度的增加而递减的。由此, 我们确定这种奇异的生长模式——选择性条纹状生长和双层生长——是在量子效应的驱动下进行的。

这种奇特的动力学过程可以不断的重复直到 Pb 岛的厚度大约等于 24 单层。大于这个临界尺度, 就会转变成仅由台阶自由能驱动的经典环状生长模式。随着岛的厚度增加, 电子的量子化能级间距逐渐变小, 最后趋向于体能带结构。由于在费米面附近的能级间距反比于薄膜的厚度, 随着薄膜厚度的增加量子效应会逐渐消失, 从而导致生长向经典模式转变。

在大约 24 层时, 量子效应已经不能驱动生长, 这时系统转换为经典的生长模式。图 5-12 显示了在临界厚度 (24 层) 时的生长模式转变: 左边为选择性条纹状生长, 而右边则为环状的经典生长模式。虽然量子效应对经典模式中的生长前沿 (环状) 的形状还有一定的调制, 但是已经不能驱动选择性的条纹状生

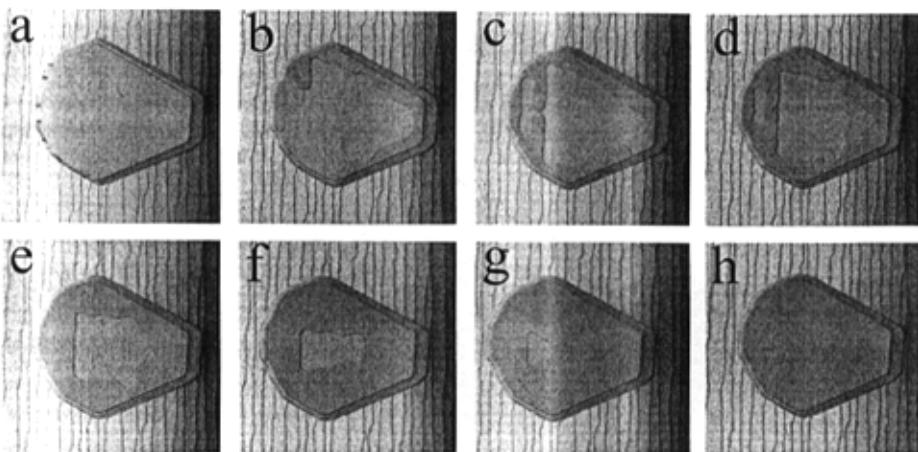


图 5-12 生长模式由量子效应驱动的条纹状生长转变为只有台阶能量驱动的经典模式。其中(a)为原始的 Pb 楔形岛；(b)-(c)中岛的左边为选择性条纹状生长模式，(d)中岛的左边为台阶生长模式。岛的右边则为经典的台阶能量驱动的环状生长模式。

长。

为了更好的理解这种脉冲触发的再生长过程，我们还操纵了远远超过临界尺度的 Pb 岛（~60 ML）生长。整个过程量子效应可以不用考虑，完全由台阶自由能来驱动生长。如图 5-13 所示是 Pb 楔形岛的厚度在 60 单层时的情况。当外加一个合适的脉冲处理后，首先是从触发点开始吸附原子岛的形核生长，一旦生长前沿与岛边发生接触，则开始沿着岛边进行快速生长，直到在楔形岛的边缘形成一个闭合的圆环。形成闭合圆环之后，生长速度大大减低，进入空位岛的正常衰减阶段，如图 5-13 中的 STM 像所示。快速生长与正常生长的速度相差在一个数量级左右。从相应的 STM 像可以看出，在正常生长过程中，由于闭合圆环的形成，原子扩散需要克服岛边势垒；而在快速生长过程中，由于闭合圆环没有形成，原子从交叉处扩散不需要克服岛边势垒，快速扩散是由岛边台阶导致的。从两个阶段的扩散速度比可以估计出岛边势垒大约是 0.25 eV，与相关文献的报导（0.32 eV）一致 [142]。由此可以看出，快速生长过程应该是岛状生长的普遍现象。

根据上面的实验研究，类似“单摆”的条纹状生长就很容易解释了。首先是在 STM 脉冲偏压的辅助下，在原始的 Pb(111) 表面形成稳定的生长核，然后是生长核沿着岛边的快速生长，经过偶数层时，沿着台阶的生长被压制，而经过奇数层时，条纹状生长被触发。最后形成闭合环形岛时，岛上所有的奇数层

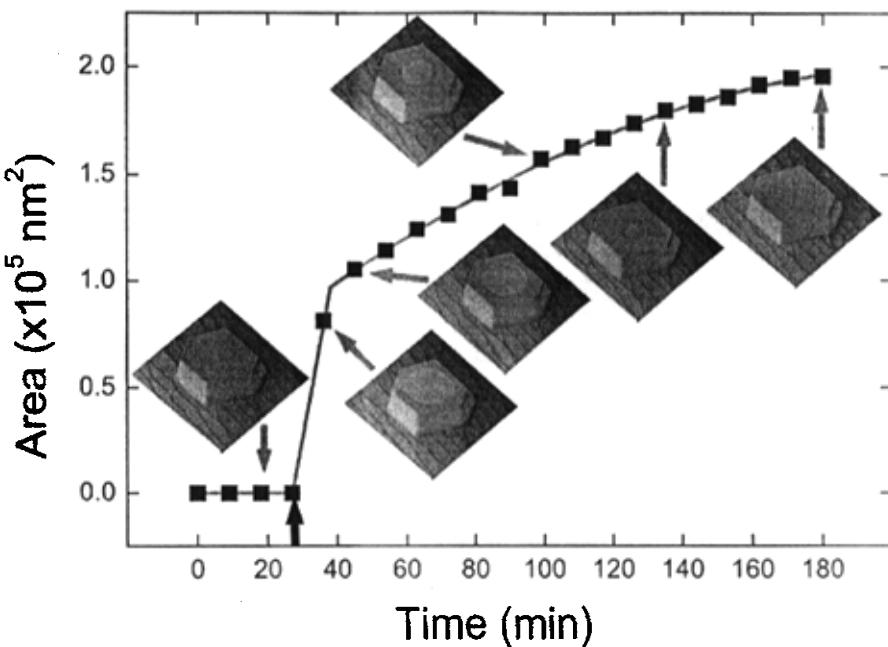


图 5-13 经典生长模式下由 STM 脉冲触发的单层生长的面积随时间变化曲线。偏压脉冲在  $t=28$  分钟时加在岛的边缘。快速生长阶段是从  $t=28$  分钟到  $t=40$  分钟。在  $t=40$  分钟后，闭合的圆环形成并且正常生长开始，直到一个单层的生长完成。插图所示为相应时间的 STM 像，面积为  $1000\text{nm} \times 1000\text{nm}$ 。

受触发而生长，所有的偶数层生长被禁止，即选择性条纹状生长。当表面上所有的区域都变成偶数层时，选择性条纹状生长结束，接下来是台阶生长直到整个系统恢复为原子级平坦的表面。

为了证明生长的 Pb 原子不是来自于针尖扫描，而是来自邻近的 Pb 岛，我们还进行了下面的一系列实验。

- ① 不施加任何脉冲处理，利用 STM 持续扫描，观察 Pb 岛的体积变化。
- ② 外加脉冲处理后，并不马上恢复扫描，而是利用步进马达将针尖撤回，每隔一定的时间扫描一次，看与连续扫描是否有区别。
- ③ 进行大面积扫描，选择其中一个岛进行脉冲处理，然后观察其它邻近岛是否发生变化。

在第一个实验中，我们发现没有经过脉冲处理的 Pb 岛在连续扫描过程中

几乎不发生形貌上的变化，图 5-14 所示为大约 500 分钟的时间内扫描对 Pb 岛的体积变化的影响。选择的两个岛的原始尺寸差不多大，都是大约  $500 \text{ nm} \times$

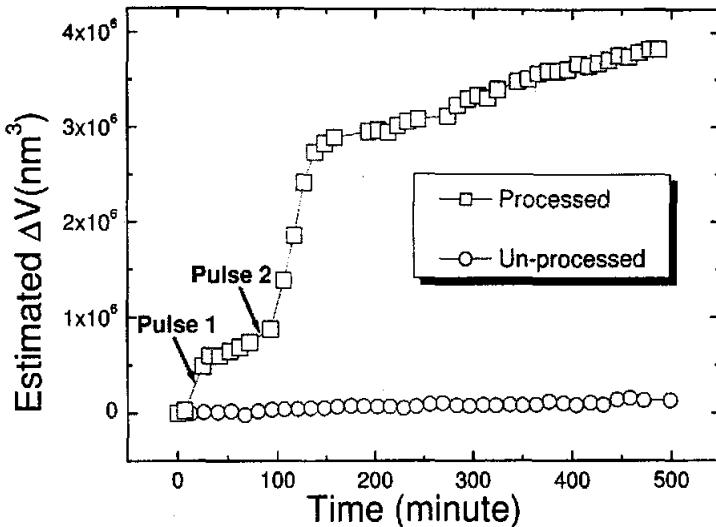


图 5-14 经过脉冲处理的 Pb 岛和没有经过脉冲处理的 Pb 岛的体积随时间变化关系。图中口表示的是连续经过两次脉冲处理的 Pb 岛体积变化，○表示的是没有经过脉冲处理的 Pb 岛随时间的变化。

500 nm 左右。经过脉冲处理后的 Pb 岛体积会突然增加很多，然后进入缓慢增加阶段。整个过程中体积变化的曲线是连续的，即使是快速变化的区域也是连续的，由此可以判断由针尖上落下的 Pb 原子并没有主要影响 Pb 岛的变化。没有经过脉冲处理的 Pb 岛在经过长时间的扫描后，并不能引起体积的明显变化。

在第二个实验中，我们发现 Pb 岛的受触发生长并不依赖于是否进行扫描。间断的扫描和连续的扫描没有本质的差别，也就是说在脉冲偏压处理之后，Pb 岛的生长只和时间有关系，而与扫描的次数没有关系。于是，我们得出结论，这种受触发再生长是一种自发的过程。同时也证明生长所需要的原子并不是主要来自针尖扫描，而是来自衬底上的其它地区。

图 5-15 所示的是我们进行的第三个实验，在标记为 A, B 和 C 的三个岛上按顺序分别外加 10V 左右的脉冲处理，使它们受触发再生长。为讨论方便，其它邻近的未处理的岛用数字来标记。当施加每一个脉冲之后，立刻恢复扫描来

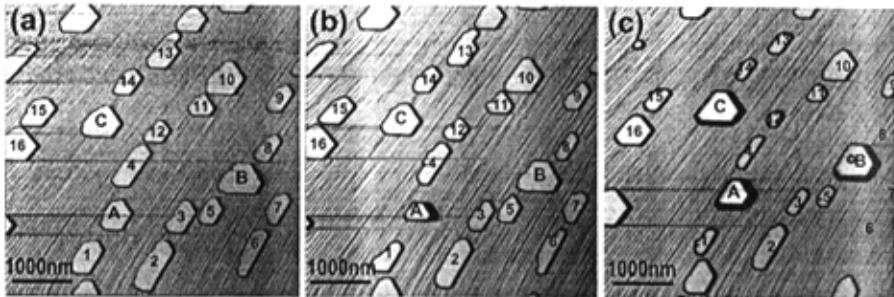


图 5-15 在大范围的 Pb 岛中选择三个进行 STM 脉冲操纵的系列图。图 (a) 为原始的未操纵的 Pb 岛阵列的 STM 像图, 图 (b) 和 (c) 为外加脉冲之后的形貌变化。标记 A, B 和 C 的三个岛是被脉冲处理的, 其它用数字标记的岛为未被脉冲处理的邻近的岛。

监测周围的岛的变化。我们发现, 每外加一个脉冲之后的瞬间, 周围大约  $1 \mu\text{m}$  附近的区域内的其它岛就会由较大幅度的衰减, 而且衰减的岛总是从较薄的一边开始。如图中 A 岛周围的 1, 2, 3 和 4 岛, 以及 B 岛周围的 5, 6, 7 和 8 岛。随着生长的继续, 周围的岛也继续缓慢的衰减, 而且衰减也逐渐扩大到更大的范围。最后有些岛甚至消失, 如图中的 6 和 7 岛。我们在最大  $5 \mu\text{m}$  范围内扫描都观察到了衰减。这个实验有力的证明了受触发再生长所需要的额外 Pb 原子通过其它的邻近岛衰减来提供。这种再生长过程伴随的原子迁移并不是普通的熟化 (Rippening) 过程, 因为生长和衰减不取决于原始岛的尺寸, 而是取决于脉冲触发的位置。

### 5.2.2 理论分析部分

#### 1. 封闭系统的分析

下面半定量地讨论一下“单摆”运动中的量子能量与台阶能量的关系。首先考虑在封闭系统的情况下, 即假设没有外来的原子参与生长时, 系统的状态为如图 5-16 所示。在经典生长模式中, 生长前沿保持环形, 这主要是为了保证相同覆盖度时尽量减小台阶的长度; 而在量子生长模式中, 生长前沿保持条纹形状, 这主要是为了相同覆盖度下尽量减小量子能量。为了计算方便且不影响结论, 我们开始假设经典模式保持正方形生长前沿 (边长假设为 L), 如图 5-16 所示。对于量子效应的强弱不同, 将对应于图 5-16 中的不同状态。量子效应消失时, 只有台阶能量起主要作用; 系统的生长前沿将时刻保持环形, 如图中 (a) 所示; 当量子效应参与作用且不够驱动生长时, 系统将保持带有调制的环