

(Electron Beam Evaporator) 来进行生长。对于常温下是气体、液体的分子或者蒸汽压较高的固体分子则必须用漏阀 (Leak valve) 引入真空腔的方法生长。对于比较活泼的金属, 如碱金属和一些碱土金属 (Cs、K、Na、Rb 和 Li), 其单质易氧化, 要利用其化合物在特殊的装置中蒸发 (SAES Getters)。

分子束外延相对于其它生长方法, 具有以下优点:

(1) 生长出的材料纯度很高。整个生长过程是在超高真空环境下进行的, 有效地避免了杂质的影响。

(2) 生长过程原子级可控。生长速度一般为 $0.1 \sim 10$ 个单原子层/s, 通过挡板的快速开关可实现原子尺度控制外延材料的厚度、组分和掺杂的目的。

(3) 生长温度较低, 有助于减小衬底和外延层中原子的互扩散以及避免高温产生的热缺陷, 适合于生长超晶格、量子阱等特殊结构。

(4) MBE 生长是在非平衡条件下进行的, 可生长出按普通热平衡方法难以生长的薄膜材料。

(5) 可用 RHEED 对外延生长过程进行实时原位监测, 并提供有关生长速率、表面形貌等各种信息, 便于进行生长过程和生长机理的研究。

2.3 低温和强磁场技术[4,5]

所谓低温通常是指低于液氮温度 (77 K), 而更多更重要的低温现象则发生在液氮温度 (4.2 K) 以下。低温技术在物理学研究中起着极重要的作用, 在低温下物质会表现出很多奇特的物理性质, 如超导电性、超流动性和玻色爱因斯坦凝聚等。低温技术应用到 STM 研究中, 可以极大地提高其多方面的性能, 如减小热漂移, 降低热噪音, 获得更高的能量分辨率, 以及研究低温下的基本物理问题等。利用低温 STM, 人们实现了单个原子、分子的操纵, 利用针尖诱导化学反应, 在实空间观察到单个磁通量子等。强磁场的加入, 也使 STM 的研究增加了新的自由度, 拓宽了研究的领域。结合我们的实验仪器, 下面对我们实验中涉及到的低温技术和强磁场技术做简单地介绍。

我们实验中的低温是通过 Cryogenic 公司的低温杜瓦获得的, 最低温度可达 2.2 K, 并配有高达 7 T 的超导磁。图 2.5(a) 是低温杜瓦的剖面图。低温冷却装置分为内外两层, 每层都有各自的真空层来阻止外部的热量通过热传导的方式传

入。杜瓦上部留有抽口用于定期（1 年）抽真空，以保证真空度。真空层内有很多热辐射屏蔽罩（Thermal shield），它由特殊的热辐射反射率较高的材料（如抛光的铝膜）组成，可将来自杜瓦外壁（室温）的热辐射反射回去，也是重要的绝热手段。杜瓦中部为制冷剂（液氮或液氦）的储存室，给杜瓦冷却时，先灌入液氮进行预冷，再将液氮排出灌入液氦。从图中可以看出，整个超导磁铁都浸泡在液氦中。为了保证超导磁能正常工作，储存室中必须储有大于一定量的液氦。杜瓦中央是变温插入层（Variable Temperature Inset, VTI），它与杜瓦靠针阀导通，其顶部有一抽口可接机械泵。STM 真空腔体浸泡在 VTI 之中，打开 VTI 和杜瓦间的针阀，STM 可在 78 K（液氮）和 4.3 K（液氦）稳定工作。利用机械泵抽 VTI 的真空，由于液氦挥发吸收热量，STM 的温度最低可降到 2.2 K。在 VTI 底部还装有加热电阻，通过对加热的功率和制冷强度的调节，可以进行从 2.2 K -300 K 的变温实验。

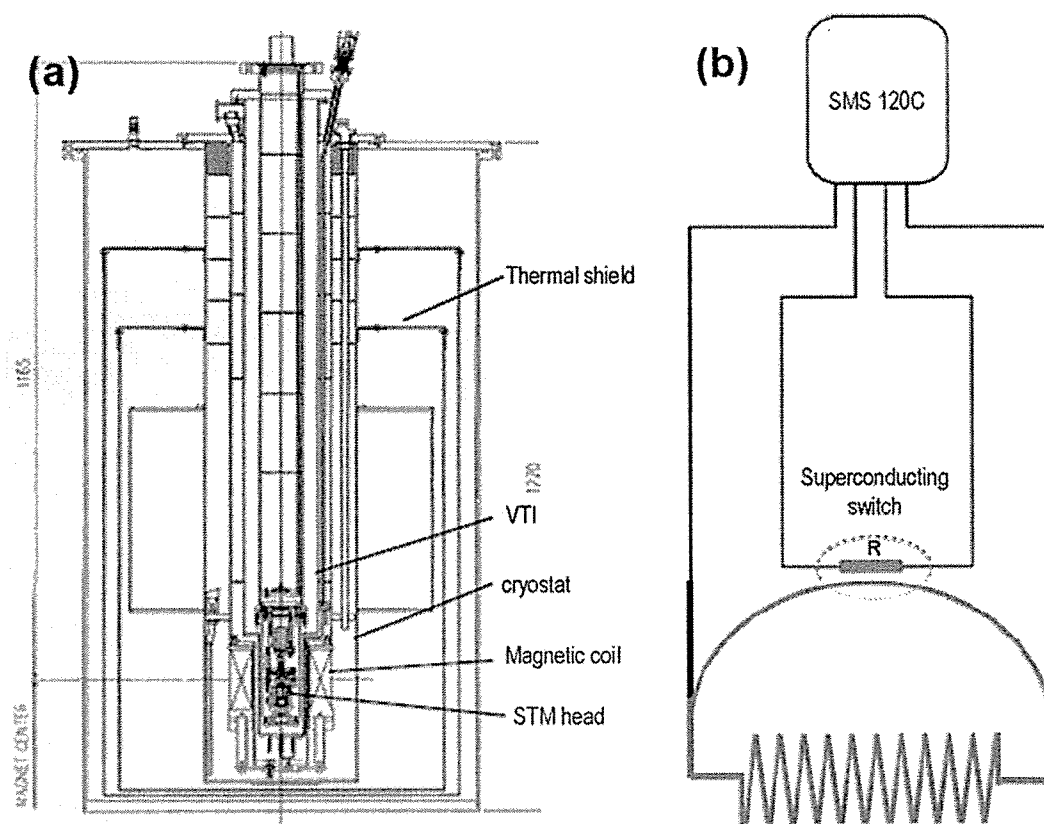


图 2.5 (a) 低温杜瓦剖面图以及 STM 腔；(b) 超导磁和控制单元连接示意图。

低温实验离不开温度的准确测量，低温的测量又需要根据不同的温度范围选择合适的温度计。在我们整个低温杜瓦中，安装有三个热电偶，用来监测温度。

一处在杜瓦的底部，为铼铁热电偶；另一处在 VTI 底部，为 Cernox 半导体型热电偶；最后一处在 STM 样品架附近，也是 Cernox 型，用来指示样品温度。Cernox 温度计测温范围较宽（0.1 K~420 K），并且受外磁场的影响较小，是主要的低温温度计。测量采用的是 Lakeshore 公司的 340 型低温控制单元，采用四端法测温，精度较高。该控制单元还可以加热电阻，提供对温度的 PID 控制，从而实现可控的变温实验。

强磁场的获得需要用超导导线作励磁线圈（超导磁）。我们实验中所用的超导磁是由 Cryogenic 公司生产，由两组同心的超导导线螺线圈绕成。内线圈材料是 NbSn 合金，外线圈材料是 NbTi 合金，设计的最高磁场为 7 T（对应于最大电流 93.6 A）。控制单元的型号 SMS120C，主要用来输出超导电流，通过控制超导线圈中电流的大小来控制磁场强度。线圈平面与样品表面平行，所产生的外加磁场垂直于样品。在使用超导磁之前，必须检查杜瓦中液氮量，保证在使用过程中，超导线圈始终浸没在液氮中，否则会出现失超的情况。图 2.5(b) 是超导磁和控制单元连接的示意图，蓝色为超导导线。加磁场的过程如下：（1）给控制电阻（superconducting switch）通电流加热，使得电阻附近的超导导线失超。（2）通过控制单元给超导线圈加电流，由于电阻附近的超导导线失超，电流都从超导磁线圈经过。（3）到达设定的磁场之后，停止给电阻加热，电阻附近的超导导线重新进入超导状态。（4）缓慢地撤除外电路中的电流，电流开始从电阻附近的超导导线流过，最终在超导导线和超导磁线圈的回路中形成稳定的电流，进入恒流模式。在恒流模式下，可以将超导磁的控制单元关闭，减小电噪音，这是我们实验中经常使用的一种方式。撤除磁场的过程是加磁场的逆过程，先将外电路的电流增大到原先设定的值，然后给控制电阻通电流，使其附近的超导导线失超，电流从超导线圈流向控制单元，最后缓慢地将电流降至零。

2.4 扫描隧道显微镜技术（STM）

1982 年，IBM 瑞士苏黎士实验室的葛·宾尼（G. Binnig）和海·罗雷尔（H. Rohrer）以及同事们共同研制出世界上第一台扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscope，简称 STM），使人类第一次能够实时地观察单个原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物化性质，在表面科学、材料科学和

生命科学等领域的研究中有着重大的意义和广泛的应用前景,被国际科学界公认为 20 世纪 80 年代世界十大科技成就之一。为表彰 STM 的发明者们对科学研究所做出的杰出贡献,1986 年 G.Binning 和 H.Rohrer 被授予诺贝尔物理学奖[6,7]。

与其它表面技术相比,STM 具有的独特优点可归纳如下[8]:

(1) 具有原子级的高分辨率,STM 在平行和垂直于样品表面方向的分辨率分别可达 0.1 nm 和 0.01 nm,即可以分辨出单个原子。

(2) 可实时得到实空间中样品表面的三维图像,可用于具有周期性或不具备周期性的表面结构的研究,以及表面扩散等动态过程的研究。

(3) 可以观察到单个原子层的局部表面结构,而不是对体相或整个表面的平均性质。表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置等可被直接观察到。

(4) 可在大气、超高真空或液体等环境下工作,其工作温度可以在 mK 到 1200K 范围内并且探测过程对样品无损伤。

(5) 配合扫描隧道谱(Scanning Tunneling Spectroscopy,简称 STS)可以得到有关表面电子结构的信息。

(6) 利用 STM 针尖,可实现对原子、分子的移动和操纵,为纳米科技的全面发展奠定了基础。

STM 有着诸多优点,但由仪器本身的工作方式所造成的局限性也是显而易见的,这主要表现在以下两个方面:

(1) STM 所观察的样品必须具有一定的导电性,因此只能直接观察导体和半导体的表面结构。

(2) STM 观察到的是表面费米能级处的态密度,若样品表面原子种类不同或吸附有原子、分子时,即当样品表面存在非单一电子态时,STM 得到的并不是真实的表面形貌,而是表面形貌和表面电子性质的综合结果。

继 STM 之后,各国科技工作者在 STM 原理基础上又发明了一系列新型显微镜,如磁力显微镜(MFM)、原子力显微镜(AFM)、静电力显微镜(EFM)、弹道电子发射显微术(BEEM)、扫描离子电导显微镜(SICM)、扫描近场光学显微镜(SNOM)等,它们构成了扫描探针显微镜家族(Scanning Probe Microscope,简称 SPM),广泛地应用于物理、化学、材料和生物学的研究中[9,10]。下面就结合我们的实验仪器,简单地介绍一下 STM 的基本工作原理,构造和有关的实

验技术。

2.4.1 STM 的基本原理

扫描隧道显微镜（STM）的基本原理是利用量子理论中的隧道效应[9]。当能量为 E 的电子遇到高度为 $U(z)$ 的势垒，即 $E < U(z)$ 时，在经典力学中，电子不可能穿越势垒；在量子力学中，电子会有有一定的几率穿越势垒，如图 2.6 (a) 所示。通过求解薛定谔方程，

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (2-1)$$

可以得到电子的波函数会随着距离 z 的增加以指数方式衰减，

$$\psi(z) = \psi(0)e^{-\kappa z} \quad (2-2)$$

$$\text{其中} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar} \quad (2-3)$$

是衰减常数，这就是隧穿效应。

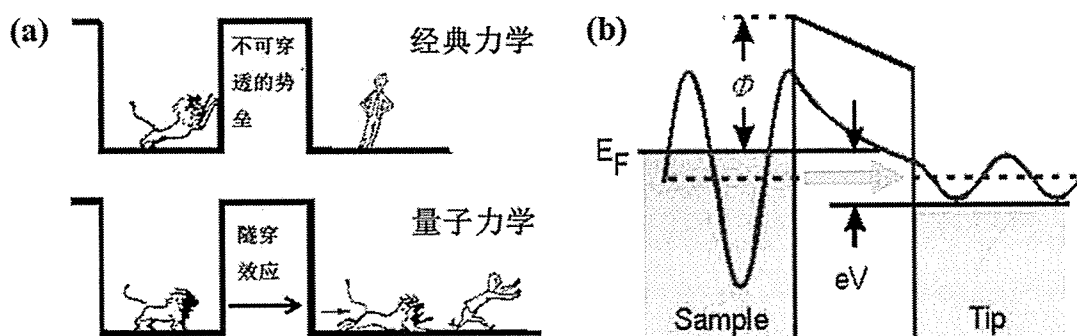


图 2.6 (a) 经典理论与量子理论之间的差异，(b) STM 电子隧穿示意图。

在 STM 中，将针尖和样品作为两个电极，当它们的距离很小（约 $3-7\text{\AA}$ ）时，在外加偏压的作用下，电子会穿过电极之间的势垒从一个电极流向另一个电极，如图 2.6(b)所示，产生隧道电流。隧道电流的大小正比于样品电子态在针尖处的几率，所有在 E_F 和 $E_F - eV$ 之间的电子态都会贡献隧道电流 I ，它的表达式为：

$$I \propto \sum_{E_n=E_F-eV}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa d} \quad (2-4)$$

其中 $\psi_n(0)$ 是样品表面处第 n 个量子态的数值。当偏压 V 很小的情况下（远小于功函数 ϕ ），可以认为所有电子态遇到的势垒高度都等于功函数 ϕ ， I 为：

$$I \propto V \rho_s(0, E_F) e^{-1.0252 \sqrt{\phi} d} \quad (2-5)$$

$\rho_s(0, E_F)$ 为费米能级附近的表面局域态密度 (LDOS)。从上式可以看出，在很小偏压下，隧道电流和隧穿距离 d 成指数关系。对于典型的 ϕ 值 (Si, 4eV)，当距离改变 0.1 Å 时，隧道电流就会改变十倍，STM 极高的纵向分辨率的原因就来源于此。

现在通行的对隧穿电流严格的理论处理是建立在 Bardeen 的非含时微扰理论基础之上[11]。 Tersoff 和 Hamann 将 Bardeen 的隧穿理论应用到 STM 理论中[12,13]，并用来求解隧穿电流矩阵元。因为通常给出准确的样品和针尖的波函数是非常困难的，他们提出了两个假设：一是外加偏置电压 V_t 很小，二是针尖为球形（图 2.7），从而针尖的状态是以 s 电子为主的球谐函数。由该模型得到横向分辨率为：

$$\Delta \approx [2k^{-1}(R + d)]^{1/2} \quad (2-6)$$

考虑到金属表面 $2k^{-1} \approx 1.6$ Å, $R+d \approx 15$ Å, 得到 $\Delta \approx 5$ Å。虽然 s 波模型能够解释 Au(110)表面(2×1)再构的 STM 轮廓，但无法解释金属表面的原子分辨。人们进一步尝试借助于针尖其它电子态以及针尖-样品的相互作用去解释 STM 的横向原子分辨率，并取得了成功。

在 STM 测量中，我们利用不同的偏压可以测量样品费米能级附近不同的态密度，当样品加正偏压时，电子由针尖流入样品空态，得到样品空态信息；反之当样品加负偏压时，电子由样品的占有态流入针尖，得到样品的占有态信息。

2.4.2 STM 的基本构造

STM 技术涉及到不同学科诸如材料科学、力学、电子学和自动控制等方面的知识和技巧，因此 STM 的发明是不同科学分支杂交的结果。STM 系统包括机

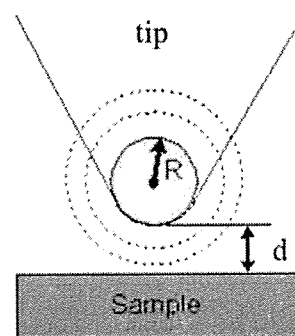


图2.7 STM的s波针尖模型

械系统和控制系统两部分，机械系统主要包括压电扫描器、粗调定位器、针尖、样品台和振动隔离系统；控制系统主要包括前置放大器、反馈控制器和扫描控制系统，如图 2.8 所示。下面结合实验所用到的仪器，就主要部分进行介绍。

（一）压电扫描器

STM 的心脏是一个压电扫描器，常见的有三种形式[9]：三角架扫描器、双压电晶片和管形扫描器。压电扫描器是由压电陶瓷材料（ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ，PZT）构成的，它们利用了陶瓷材料的逆压电效应，即在压电陶瓷上加电压后会引引起形变，且形变量的大小与所施加的电压呈精确的线性关系。因此可以通过改变加在压电陶瓷管上的电压，来精确控制针尖在 x 、 y 和 z 方向上的位置和运动。我们仪器上所用的压电扫描器是单管扫描器，它具有结构简单和工作稳定的特点。它的原理和构造如图 2.9（a）所示，扫描器的外管壁被化分为 $\pm x$ 和 $\pm y$ 四个像限并镀上电极，用来控制针尖在 XY 平面内的运动；扫描管前端外壁和内壁也镀上电极，用来控制针尖在 z 方向的运动。

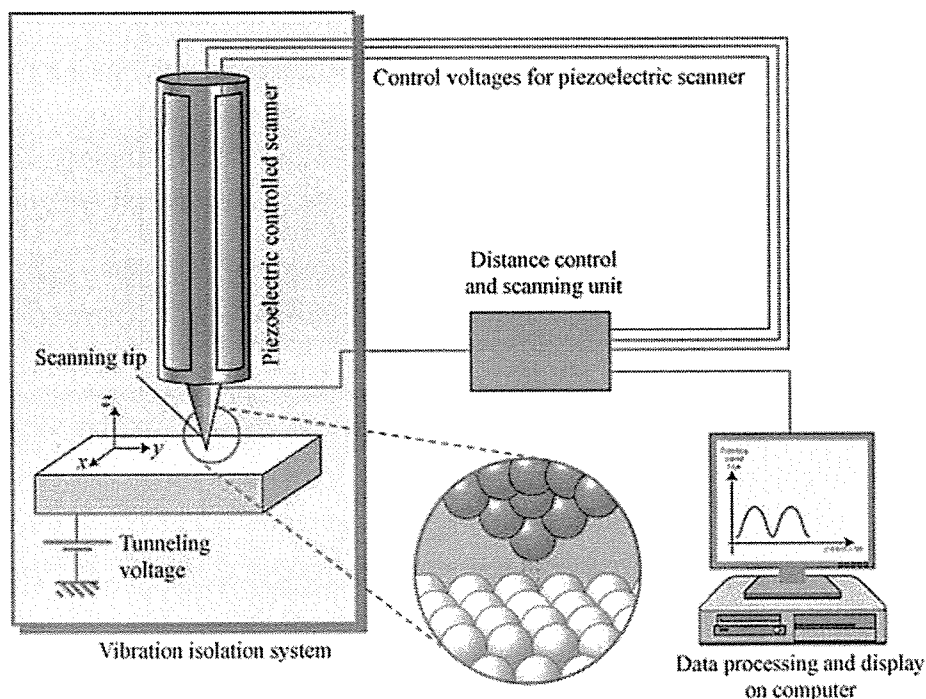


图 2.8 STM 的基本结构示意图。

（二）粗调定位器

粗调定位器的作用是将针尖逐步逼进到距离样品表面约 1 nm 的区域内，也就是进针装置。早期的设计有爬虫式和螺距式，后来出现了惯性式[9,14]。对于

我们的系统，进针装置是一个三棱柱形的滑块，在滑块的三个面上各有一对压电陶瓷片，单管扫描器就位于滑块的内部。进针的过程分为粗进针和自动进针。粗进针是通过手动，给陶瓷片加脉冲，带动针尖和陶瓷管整体向样品靠近，脉冲的线形如图 2.9 (b) 中步进电机对应的曲线。首先是缓变的电压，使陶瓷片带动针尖座向上移动，直至形变最大；然后陡变的电压使陶瓷片瞬间达到反向的位移最大值，针尖座由于惯性保持不动；最后陶瓷片上的电压又缓慢地降至零，带动针尖座继续向上移动。图 2.9 (c) 显示了挪动一步的全过程。当样品和针尖距离足够近时，采用自动进针方式，此时，Z 扫描和 Z 反馈都会加电压，如图 2.9 (b) 所示。Z 扫描的电压使针尖缓慢地向样品靠近，如果没有检测到隧道电流，撤除 Z 扫描上的电压，同时 Z 反馈前移一小步。重复以上的过程，如果 Z 反馈最大，Z 扫描最大时，都没有检测到隧道电流，就撤除 Z 扫描和 Z 反馈上的电压，给陶瓷片加电压使扫描管整体向上移动一步。反复以上过程，直到检测到有隧道电流为止。因为扫描管的最大扫描范围是很有限的 (78 K: $1\text{ }\mu\text{m}$; 4.3 K: $0.5\text{ }\mu\text{m}$)，系统还配有 XY 平移台。基于同样的原理，样品可在 XY 平面内移动 (最大移动距离 0.5 mm)，从而我们可以方便的扫描样品的不同区域。

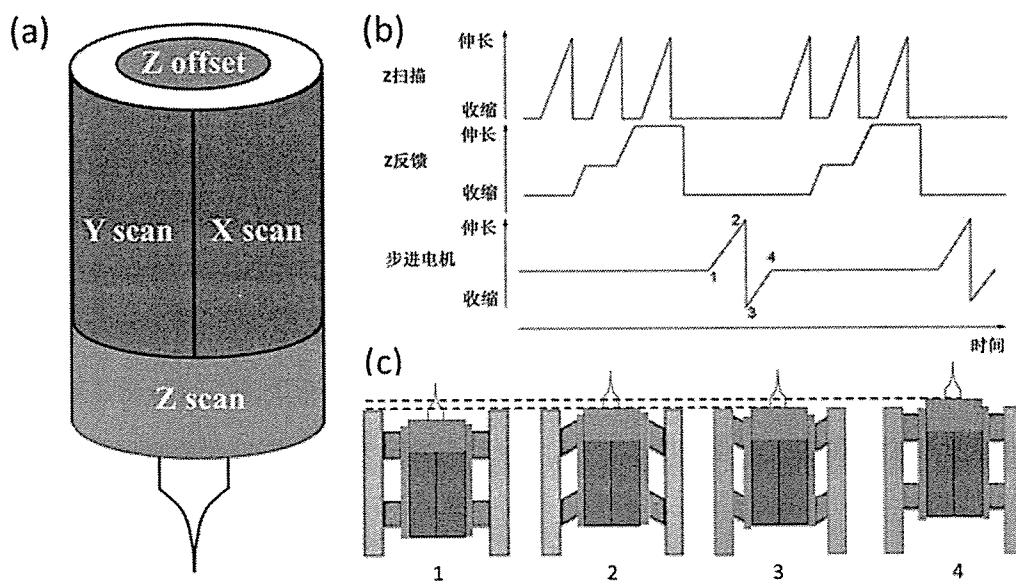


图 2.9 (a) 单管扫描器，(b) 施加在陶瓷片上的脉冲电压，(c) 陶瓷片向上挪动一步的全过程，1, 2, 3, 4 分别对应脉冲不同阶段陶瓷片的状态。

(三) 电子学控制系统

STM 的控制部分是由电流放大器和反馈回路组成的，其电路图如图 2.10(a) 所示。隧道电流先经前置放大器转换为电压信号，再经对数放大器使其与距离成正比，然后与设定电流值比较，得到的误差信号经过增益 (gain) 后进入积分电路 (积分时间 T_c 可调)，最后经高压运放放大反馈到扫描管 Z 电极上。如果隧道电流大于设定值，反馈回路会减小加在 z 扫描上的电压，让针尖远离表面；如果隧道电流小于设定值，反馈回路会增大 z 扫描上的电压，让针尖靠近表面。我们的控制部分是采用 RHK 公司的 SPM1000，其实物图如图 2.11(b) 所示。

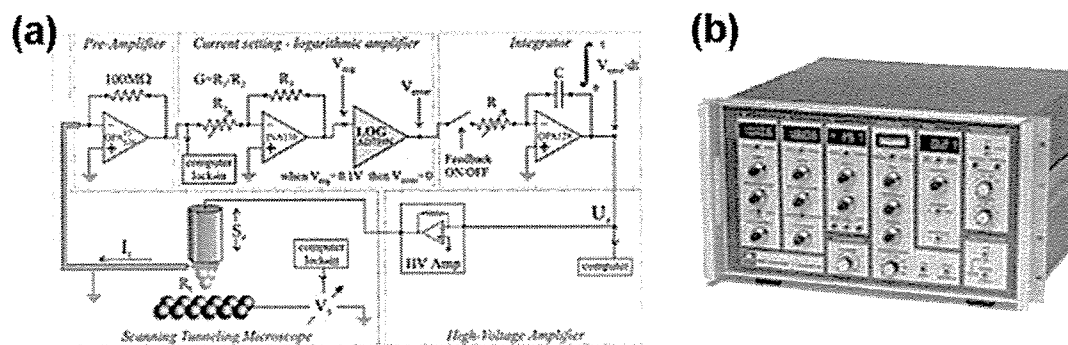


图 2.10 (a) STM 控制部分的电路图；(b) RHK 控制单元 SPM100 实物图。

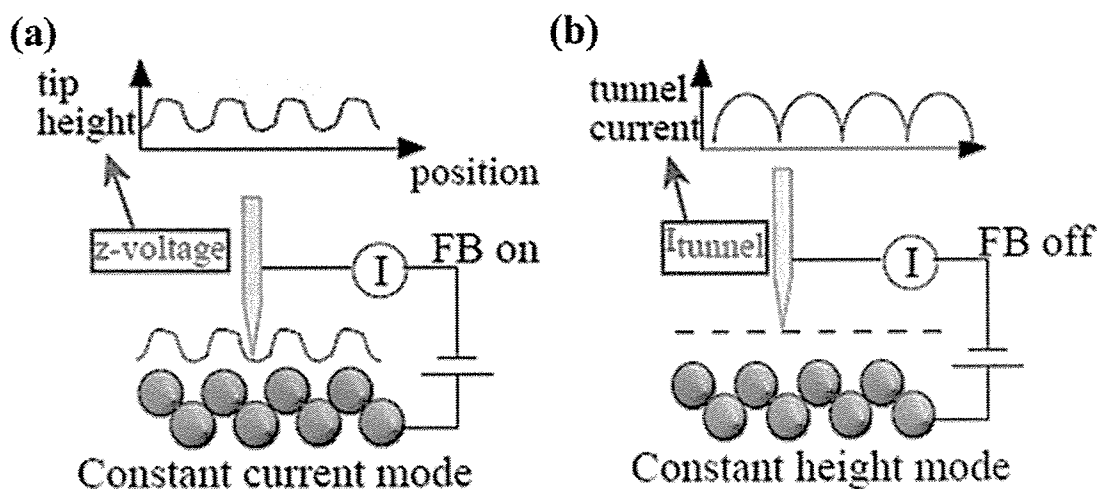


图 2.11 STM 的两种工作模式示意图。(a) 恒流模式，(b) 恒高模式。

通常 STM 有两种工作模式：恒流模式和恒高模式，如图 2.11 所示。(a) 恒流模式， I 和 V 保持恒定。当压电陶瓷管控制针尖在样品表面扫描时，利用电子反馈线路保证隧道电流恒定，探针在垂直于样品方向上高低的变化就反映出样品

表面的形貌起伏。该模式不仅适用于光滑的表面,也适合于表面起伏很大的样品,缺点就是扫描速度比较慢。(b) 恒高模式, z 和 V 保持恒定。关闭反馈, 固定针尖高度, 在 x 和 y 方向扫描, 记录隧道电流随位置的变化来获取样品的表面形貌。在这种模式下, 由于反馈回路是断开的, 扫描速度可以大大提高, 但通常不能用于观察表面起伏大于 1 nm 的样品, 否则很容易损坏针尖。

2.4.3 扫描隧道谱 (STS)

STM除了可以获得原子级分辨的表面形貌信息, 还可以测量表面的态密度 (Density of State, DOS), 这是STM的另一项重要功能—扫描隧道谱 (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) [15]。

根据 J. Bardeen 提出的非含时微扰理论, 隧穿电流可表达为

$$I \propto \int_{-V}^V \rho_s(E_F - eV + E) \rho_t(E_F + E) dE \quad (2-7)$$

式中 $\rho_s(E)$ 和 $\rho_t(E)$ 分别为样品和针尖的局域态密度(local density of states, LDOS)。上式表明隧道电流由两个子体系态密度的卷积决定, 即针尖和样品电子结构对隧穿电流的贡献是对等的。一般情况下 ρ_t 对金属性的针尖可认为是常数, 因此上式对 V 求微分得:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(E_F - eV) \quad (2-8)$$

STM 隧穿电流的 dI/dV 可得到样品表面的局域态密度的信息。

在进行 STS 测量时, 首先要关掉反馈系统来保持针尖样品距离恒定, 然后线性的改变偏压并记录电流值, 这就得到了 $I-V$ 谱。 dI/dV 谱可以通过对 $I-V$ 谱进行数值微分获得, 但更好的方法是采用锁相放大器 (Lock in)。做法是先在样品偏压上加一个小的调制信号, 然后用锁相放大器从隧道电流中取出与调制同频的信号, 其幅值就正比于该偏压下的 dI/dV 值。其原理可分析如下:

$$\text{隧道电流} \quad I(V) = I(V_s + \Delta V_s) \quad (2-9)$$

其中 ΔV_s 为外加偏压, $\Delta V_s = V_\Delta \cos(\omega t)$ 为小振幅的正弦调制电压。因为 ΔV_s 为小量, 将隧道电流 $I(V)$ 在 V_s 处作 Taylor 展开, 得到:

$$I(V) = I(V_s) + \frac{\partial I(V)}{\partial V} \Big|_{V_s} V_\Delta \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 I(V)}{\partial V^2} \Big|_{V_s} V_\Delta^2 \cos^2(\omega t) + \dots \quad (2-10)$$

忽略高阶小项，可见电流中与 ΔV_s 同频的信号就是 V_s 处的 dI/dV 值，对应于样品的局域态密度；电流中两倍于 ΔV_s 频率的信号是 V_s 处的 d^2I/dV^2 值，对应于非弹性电子隧道谱(Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy, IETS)。

STM 还可以对 dI/dV 信号成像，主要有两种方法。(1) 在恒流成像模式下，于每一个象素点都关闭反馈，改变外加偏压到一个或多个设定的电压值，取这些偏压下的 dI/dV 信号。将这些偏压下的 dI/dV 信号的强弱在 x - y 平面的分布用灰度图表示出来，就分别得到它们的 dI/dV 图像。该方法耗时较长，为了缩短时间，通常减少测量点数，不过这样其空间分辨率就有所降低。(2) 在恒流成像的同时记录下每一象素点的 dI/dV 值，可得到对应于扫描偏压的 dI/dV 成像(mapping)。

除了 I - V 谱方式，STM 还可以进行 I - t 谱和 I - z 谱测量。 I - t 谱是在保持针尖高度和偏压不变的条件下，隧穿电流随时间的变化关系，可以用来研究表面化学反应和表面扩散运动。 I - z 谱是在保持偏压不变、关闭反馈的条件下，用计算机改变控制针尖高度的电压，得到的隧穿电流随针尖高度的变化关系，提供了样品表面和针尖之间局域势垒高度的信息，可以用来测量表面功函数[16]。

2.4.4 STM 针尖制备与处理[8,9]

从 STM 和 STS 的原理可知，针尖的结构在观测样品表面的过程中起着很重要的作用。针尖的曲率半径、形状和化学同一性等不仅影响到 STM 图像的分辨率，而且还影响样品电子态的测量。目前制备针尖的方法主要有电化学腐蚀法和机械剪切法等。

(一) 电化学腐蚀法

适合于制作钨、金和银等针尖。以最常用的钨针尖为例，电解液采用去离子水配制的 5 mol/L KOH 溶液，电流源采用自行设计的自动断电恒压源。腐蚀发生在空气-电解液的界面处，当钨丝在界面附近的颈部变的足够细时，钨丝在电解液中的重量使颈部断裂，留在上面的钨丝就可以用作针尖。腐蚀过程中注意减小工作台振动，维持液面高度恒定，仔细调节断针电压使得针尖尖锐。金针尖采用盐酸做电解液（浓盐酸与水 1 比 2 混合），银针尖用浓氨水，腐蚀方法类似。

（二）机械剪切法

适合于制作铂铱、铌等其他不太硬的金属针尖。先用砂纸将金属丝打磨光亮，然后用电子钳或剪刀斜剪出楔形的针尖。用显微镜观察针尖前端，只要形状规则尖端无毛刺即可使用。

针尖传入真空腔后，还要通过非原位和原位的方法做进一步的清洁处理。在我们的系统中，非原位针尖处理采用电子束轰击加热的方法，去除针尖前端的氧化层。先将灯丝与针尖距离调至 3 mm 以内，然后灯丝加负高压（-1200 V~-1500 V），针尖接地。增大灯丝电流，使其温度达到 1000 度以上，热电子便发射出来轰击到针尖上使其加热。对于我们的系统，发射电流在 2-3 毫安可使针尖红热（1000C 以上），清洁效果较好。此时得到的针尖比较钝，需要进行原位的针尖处理使其前端变尖锐。方法是采用在 Si 衬底上生长的 Pb 岛或 Ag 岛，通过在岛表面打脉冲和受控碰撞的方法，使针尖变尖锐并保持其金属性的电子态。

2.5 实验仪器介绍

我们的超高真空-分子束外延-低温强磁场扫描隧道显微镜系统是由日本 Unisoku 公司生产的，如图 2.12（a）所示。系统的真空是由 Varian 公司的离子泵来维持（ 1×10^{-10} Torr）。样品的处理和生长是在一个四维(x、y、z、旋转)高精度样品操纵台上进行的。样品的加热可以通过直接电流加热来实现，最高可到 1800 K。样品的降温是通过样品操纵台上的冷却装置来实现，操纵台配有冷却池，通过铜辫子与样品托相连，利用液氮或液氦降温可达到最低 90 K 或 30 K 左右的温度。通过调节液氮或液氦的流量，样品温度可以实现从 30 K 到室温的调节。样品温度由靠近衬底的 AuFe-Cr 热偶测量，测量误差为 ± 5 K。MBE 腔还配有 CreaTec 公司生产的 Knudsen Cell，可用来进行薄膜生长。

STM 主体（图 2.12(b)）置于 Cryogenic 公司的低温杜瓦中，针尖和样品同时通过铜辫子降温，减少了热噪音。在杜瓦中注入液氮或液氦，STM 可达到最低为 78 K 或 4.3 K 的温度。通过 PUMP 技术和 LAKESHORE 温控装置，我们可以进行 2.2 K~300 K 的变温实验。系统还配有超导磁，在垂直于样品的方向上可以获得的磁场强度为 7 T。为了减少液氮沸腾时产生的噪音，该系统舍弃了传统的液氮遮蔽层，采用了蒸汽遮蔽来减少热传导。整个杜瓦可以容纳 60 L 液

氮，充满可以维持一周的稳定工作。另外系统还配有减震坑、空气腿气动隔离系统和 STM 头的悬挂弹簧三级减震系统，从而使整个系统的噪音很小。

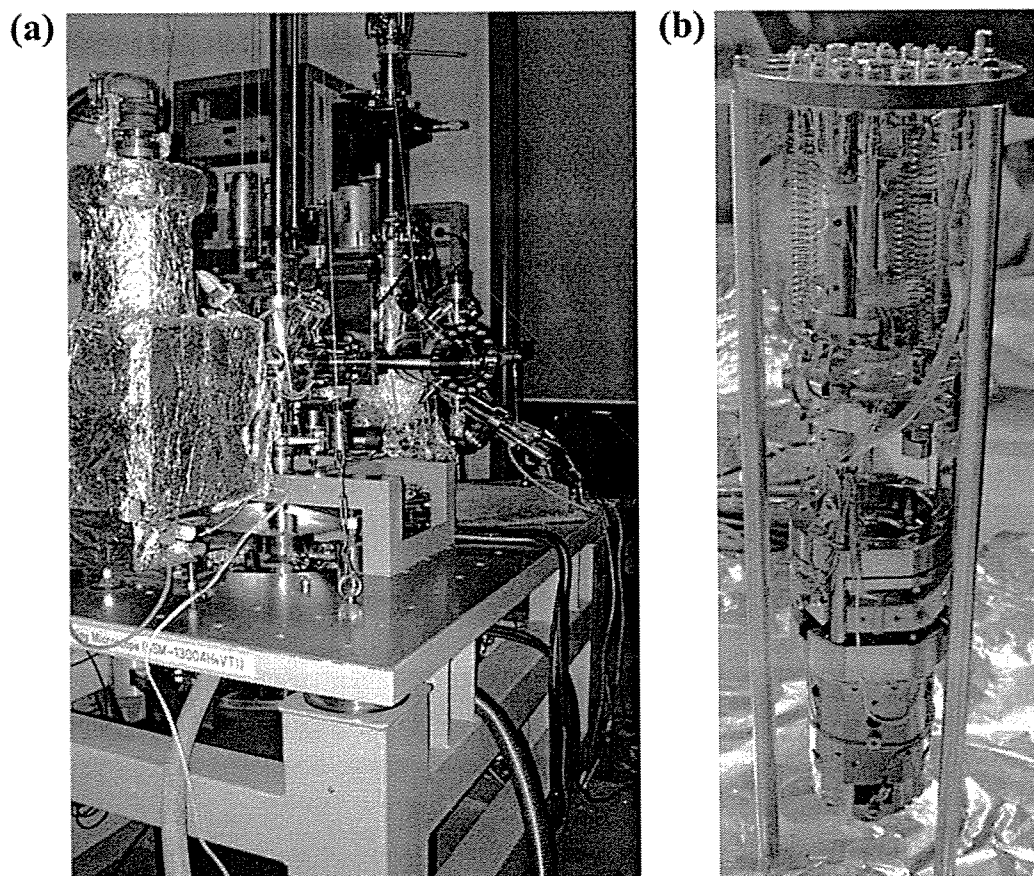


图 2.12 (a) Unisoku 的 UHV-MBE-LTSTM 系统, (b) STM 部分的实物图。

参考文献:

- [1] V. G. L. K. Oura, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science* Springer, (2003).
- [2] 王欲知, 陈旭, *真空技术*, 北京航空航天大学出版社, 北京, (2007).
- [3] J. R. Arthur, *Surf. Sci.* 500, 189 (2002).
- [4] 徐烈等, *低温真空技术*, 机械工业出版社, (2008).
- [5] G.K. White and P.J. Meeson, *Experimental techniques in low-temperature physics*, Oxford Science publications, (2002).
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [7] G. Binnig and H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615 (1987).
- [8] 马如璋 徐祖雄主编, *材料物理现代研究方法*, 冶金工业出版社, 北京, (1997).
- [9] 陈成钧著, 华中一、朱昂如、金晓峰译, *扫描隧道显微学引论*, 中国轻工业出版社, 北京 (1996).
- [10] 白春礼, 编著, *扫描隧道显微术及其应用*, 上海科学出版社, 上海 (1992).
- [11] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [12] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [13] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [14] S. H. Pan, E.W.Hudson, and J.C.Davis, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1459 (1999).
- [15] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen, *Phys. Rev. B* **31**, 2602 (1985).
- [16] Y. Hasegawa, J. F. Jia, K. Inoue, A. Sakai, and T. Sakurai, *Surf. Sci.* **386**, 328 (1997).

第三章 F₁₆CuPc 分子在 SiC(0001)外延生长的石墨烯表面的选择性吸附和电子相互作用

石墨烯 (Graphene), 又称单层石墨, 是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的六方点阵蜂窝状二维结构, 只有一个碳原子层厚。石墨烯是零维富勒烯、一维碳纳米管和三维石墨的结构基础, 它的问世引起了全世界的研究热潮[1, 2]。石墨烯是至今发现的厚度最薄和强度最高的材料[3]; 石墨烯晶体管的传输速度远远超过目前的硅晶体管[4], 因此有希望成为下一代半导体材料; 石墨烯还可以用于制造触摸屏、发光板, 甚至太阳能电池[5, 6]。鉴于英国曼彻斯特大学的两位科学家安德烈·海姆 (Andre Geim)和康斯坦丁·诺沃肖洛夫 (Konstantin Novoselov) 在二维石墨烯材料的开创性实验[7], 他们共同荣获 2010 年诺贝尔物理学奖。

为了制备石墨烯器件, 石墨烯中载流子的浓度和类型需要精确的控制。常用的调节载流子浓度的方法有两种: 一是外加门电压的方法[7, 8], 二是化学掺杂。在石墨烯表面吸附金属原子或分子, 电子或空穴会通过电荷转移传入石墨烯中。但是这些吸附物同时也作为带电杂质和散射中心, 会强烈地影响石墨烯的性质, 如载流子迁移率等[8]。本章介绍了我们对石墨烯与吸附的有机分子的相互作用以及电子转移的研究。

3.1 背景介绍

石墨烯最初是用机械剥离的方法制备的[7], 然后将其附着在 SiO₂ 表面, 通过在表面沉积电极的方法, 可以制备最简单的石墨烯器件, 如图 3.1(a)和(b)所示。在 SiO₂ 的背面制备电极, 利用电容器的原理, 施加一门电压即可诱导表面电荷密度 n , 表达式为:

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V_g}{te} = \alpha V_g \quad (3-1)$$

其中 ϵ_0 是真空介电常数($\epsilon_0 \cong 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), ϵ_r 是 SiO₂ 的相对介电常数(理论值 $\epsilon_r = 3.9$), t 是 SiO₂ 厚度(典型的 $t = 300 \text{ nm}$), e 是电子电荷($e \cong 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)。这