

学校编码: 10384
学号: 200424037

分类号_____密级____
UDC_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

Si(111)-7×7 表面上沉积 Mg 的扫描隧道显微镜研究

STM Study of Mg Growth on Si(111)-7×7 Surface

陈波

指导教师姓名: 詹华瀚副教授

专 业 名 称: 凝聚态物理

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:

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

兹提交的学位论文，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而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2007 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

超高真空 (UHV) 分子束外延 (MBE) 及扫描探针显微镜 (SPM) 技术作为薄膜生长和表征的重要工具, 已在很多研究领域取得广泛而重要的应用, 它们的联合系统能够进行高质量的外延生长以及在原子或纳米尺度上对晶体外延表面结构以及表面上纳米结构的自组织生长过程进行直接的观察和研究。本论文利用 UHV-SPM/MBE 联合系统研究了 Mg 在 Si(111)-7×7 表面上自组织生长的过程与机理。

首先利用 UHV-STM/MBE 联合系统在原子级尺度上研究了 Mg 在 Si(111)-7×7 表面上的初期吸附机理。实验结果直接表明, 在非常少量的沉积量下, Mg 原子在 Si(111)-7×7 表面会优先占据在有层错亚单元 (FHUC) 一侧的中心顶戴原子位置, 而不是静止原子位置, 或者高配位的位置。同时研究表明单个 Mg 原子占据在 FHUC 一侧的中心顶戴原子位置时会排斥出一个 Si 原子, 被排斥出的 Si 原子会在整个 FHUC 亚元胞内快速迁移, 在 STM 图像上呈现出一些类似于噪音的条纹。而 Mg 原子本身并不会在三个中心顶戴原子位置作快速跳跃 (Hopping)。当多个 Mg 原子吸附在 FHUC 亚元胞内时, 被排斥出的多个 Si 原子会结合成聚合体, 不再发生迁移。根据 STM 图像中的 Mg 原子起伏度远远小于它的共价半径的特点, 我们进一步认定 Mg 对中心顶戴 Si 原子的替代是合理的。

此外, 我们在室温下, 以 Si(111)-7×7 基底作为模板, 通过控制 Mg 的沉积量, 使大小均匀, 形状一致的 Mg 团簇吸附在 7×7 的亚元胞上, 从而形成一种具有六度对称性的二维超晶格结构。当继续提高 Mg 的沉积量时, 之前的 Mg 六角蜂窝状的有序二维团簇结构会逐渐被破坏, 原子分辨率将逐渐降低, STM 图像中只能看到一些大的 Mg 颗粒。当 Mg 沉积量增加到一定程度时, 原来的团簇生长将转变成 Mg 多晶生长。

关键词: 扫描隧道显微镜, 分子束外延, Si(111)-7×7 表面, Mg 团簇

Abstract

The ultrahigh vacuum (UHV) scanning probe microscopy (SPM) and molecular beam epitaxy (MBE) techniques have earned extensive and important application in a variety of research areas, and also provided a great impetus to their prosperities and developments in crystal growth and nanoscience. In this thesis, self-assembling growth process and mechanism of Mg on Si(111)- 7×7 surfaces were studied in detail by using the UHV-MBE/SPM united system

At the room temperature Mg atoms have been deposited on Si(111)- 7×7 surfaces by MBE and the initial growth behaviors have been firstly investigated. The scanning tunneling microscopy (STM) results directly show that Mg atoms prefer to occupy the site of center adatoms of faulted half unit cell (FHUC) on Si(111)- 7×7 surfaces. The experiments show that when single Mg atom occupies the site of center adatom, it will expel center Si adatom, which will migrate inside the whole FHUC and produce noise-similar patterns on STM pictures. These patterns are not caused by Mg atom hopping on Si(111)- 7×7 surface. When several Mg atoms adsorb on one FHUC, the expelled Si atoms will combine into polymer and stop moving. Considering that the relative height of Mg atom on Si(111)- 7×7 surface is greatly less than Mg covalent radius, we confirm that this adsorption mechanism is reasonable.

Moreover, by controlling the deposition amount of Mg, Mg clusters with the similar size and shape adsorbed on the unit cells of Si(111)- 7×7 surface and formed a two-dimensional super lattice with six fold symmetry. When the deposition amount increases to a certain extent, two-dimensional Mg cluster growth will change into polycrystalline growth.

Keywords: STM, MBE, Si(111)- 7×7 surface, Mg cluster

目录

第一章 序论	1
1.1 引言	1
1.2 固体表面	1
1.3 表面科学研究的主要内容	2
1.4 薄膜生长表面动力学和生长模式	3
1.5 常用表面分析方法	5
1.6 本文的研究目的和内容	6
参考文献	8
第二章 实验技术及原理	10
2.1 引言	10
2.2 STM 简史	10
2.3 STM 工作原理	11
2.3.1 电子隧穿原理	12
2.3.2 STM 隧道电流理论	14
2.3.3 STM 原子分辨率起源	15
2.4 扫描隧道显微镜的结构	16
2.5 分子束外延技术	19
参考文献	22
第三章 Mg 在 Si(111)-7×7 表面的初期吸附	24
3.1 引言	24
3.2 Si(111)-7×7 表面重构的 DAS 模型	24
3.3 Si(111)-7×7 表面重构的获得和 Mg 的沉积	26
3.4 Mg 在 Si(111)-7×7 表面的初期吸附过程	27
3.5 Mg 在 Si(111)-7×7 表面初期吸附的机理	31
3.5.1 Mg 在 Si(111)-7×7 表面初期吸附位置的理论预测	31
3.5.2 Mg 在 Si(111)-7×7 表面初期吸附机理的分析	32

3.6 原子在 Si(111)-7×7 表面的迁移现象.....	34
3.7 本章小结	39
参考文献.....	41
第四章 Si(111)- 7×7 表面 Mg 团簇的 STM 研究.....	41
4.1 引言	41
4.2 二维 Mg 团簇的形成.....	41
4.3 多晶 Mg 的生长.....	46
4.4 本章小结	48
参考文献.....	49
第五章 总结与展望	50
硕士期间发表的论文.....	51
致谢.....	52

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENT

Chapter 1 Outline	1
1.1 Introduction	1
1.2 Solid surface	1
1.3 Research of surface science	2
1.4 Film growth mode and surface kinetics	3
1.5 Methods of surface analysis	5
1.6 Thesis research subject	6
References	8
Chapter 2 Experiment techniques and principle	10
2.1 Introduction	10
2.2 History of STM	10
2.3 Working principle of STM	11
2.3.1 Principle of electron tunneling.....	12
2.3.2 Theory of STM tunneling electric current.....	14
2.3.3 Atom resolution of STM.....	15
2.4 STM structure	16
2.5 Molecular beam epitaxy	19
References	22
Chapter 3 Mg initial adsorption on Si(111)- 7×7 surface	24
3.1 Introduction	24
3.2 DAS model of Si(111)- 7×7 surface reconstruction	24
3.3 Obtain of Si(111)- 7×7 surface reconstruction and Mg deposition	26
3.4 Initial process of Mg adsorption on Si(111)-7×7 surface	27
3.5 Principle of Mg initial adsorption on Si(111)-7×7 surface	31
3.5.1 Theoretical prediction of Mg initial adsorption site.....	31
3.5.2 Analysis of Mg initial adsorption mechanics.....	32

3.6 Hopping phenomenon of atoms on Si(111)-7×7 surface	34
3.7 Conclusion	39
References	41
Chapter 4 STM study of Mg clusters on Si(111)- 7×7 surface ..	43
4.1 Introduction	43
4.2 Fomation of two-dimensional Mg clusters	43
4.3 Mg polycrystalline growth	46
4.4 Conclusion	48
References	49
Chapter 5 Summary and prospect	50
Publication	51
Acknowledgement	52

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 序论

1.1 引言

二十世纪六十年代以来,由于超高真空技术和电子能谱技术的发展,为研究固体表面的微观结构和性质提供了有力的工具。表面科学走入蓬勃发展的道路。目前,纳米科技因其诱人的前景成为研究的热门^[1],纳米体系的一个重要特征是具有大的比表面积,表面的性质对纳米体系性质有着重要的影响^[1,2],纳米体系的表面结构研究是认知纳米体系的重要手段。另外,许多应用方面的课题,如薄膜的制备和半导体器件的构建等都与固体表面的结构密切相关。因此,无论在基础研究领域还是在应用研究领域,表面结构和性质的研究,已经成为当今科技发展的一个重要研究热点^[3-6]。

1.2 固体表面

固体表面指固体最外面的几个原子层,一般只有 0.5~1 nm 左右。在很长一段时间内,人们总是把固体表面和体内看成完全相同,并且认为只要知道固体的整体性质也就知道了表面的性质。1877 年吉布斯 (J. W. Gibbs) 首先提出“表面相”的概念^[7],指出在气-固界面处存在一种二维的凝聚物质相,它的性质与固体内有很大的差异。

理想表面是一种理论上的结构完整的二维点阵平面。它忽略了晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响,忽略了表面原子的热运动、热扩散和热缺陷,忽略了外界对表面的物理、化学作用等。这就是说,理想表面的原子位置及其结构的周期性与原来晶体原子位置和周期性完全不一样。

研究固体表面时需要一个清洁的表面。它是指不存在任何吸附、催化反应、杂质扩散等物理、化学效应的表面。也就是说,表面的化学组成与体内相同,但周期结构可以不同于体内。清洁表面又可分为台阶表面、弛豫表面、重构表面等。台阶表面由规则的或者不规则的晶面组成。台阶平面称为台面 (terrace),台阶

的立面称为台阶 (step)。如果台阶的立面也有倾斜, 则沿台阶将周期性地出现拐角。实际的台阶表面相当复杂, 在台阶表面台面最上层之间距离也能发生弛豫现象, 可以膨胀或压缩, 有时还是非均匀的。对于弛豫表面 (可以涉及多层原子), 表面和体内原子层之间的垂直距离和体内原子层间距相比有膨胀或则压缩现象。重构表面原子层的二维结构周期不同于体内, 而垂直方向的层间距与体内原子层间距相同。

另外, 研究固体表面经常会遇到吸附了原子或原子团簇的吸附表面, 其上面的吸附物可能是从体内扩散到表面的或者表面周围空间吸附到表面上的。吸附可分成物理吸附和化学吸附两种。物理吸附指那些只靠范德瓦尔斯 (van der Waals) 力相互作用的吸附, 其吸附能数量级小于 0.2 eV/分子 (约 20 kJ/mol)^[8-10]。化学吸附由强得多的相互作用造成的, 其吸附能大于 0.2 eV/分子 , 可以看成形成了某种表面化合物^[8]。根据原子在基底上的吸附位置, 一般可分为四种吸附情况, 即顶吸附、桥吸附、填充吸附和中心吸附^[10]。通常, 人们把不同相或不同类的物质之间的分界面叫界面, 因此吸附表面有时也称界面。

1.3 表面物理的主要研究内容

固体表面附近的一层或几个原子层内具有许多异于体内的物理性质。从 60 年代起, 人们开始在超高真空条件下研究晶体表面的本征特性以及外来物质的吸附过程等。人们利用粒子束和外场与表面相互作用获得表面的原子结构、吸附物特征、表面电子态及表面元激发等信息, 同时人们也开展了表面相关的理论研究, 逐渐发展成一门新的学科—表面物理学。目前, 表面物理已经成为凝聚态物理研究的一个重要前沿。表面物理学的研究领域涉及到物理、化学、材料、生物、地质等许多分支学科。而且表面物理学与当今许多应用尖端科学技术密切相关, 如微电子学, 表面催化, 纳米科技等等, 无论在应用研究还是基础研究方面, 都具有非常重要的意义。表面物理主要研究内容包括以下几个方面:

1. 表面成分。表面相的组成原子或分子的鉴定; 表面不同成分的相对或绝对含量的测定。这是表面成分的定性和定量分析。
2. 表面的原子结构。研究表面层原子的几何结构; 确定原子间的精确位置, 例

如对 Si(001)及 Si(111)重构表面原子结构的确定^[11-14]。

3. 表面电子结构。由于表面电子所处的势场与体内不同，所以表面电子能级分布与体内有区别。表面电子结构是表面原子结构的基础，同时表面电子态和表面的电性能和化学性能有密切关系。因此，研究表面层中电子的能带结构，包括不同原子层的局域电子结构，并与表面的各种物理和化学性质相联系，也是表面物理研究的一项重要内容。
4. 表面的元激发。与凝聚态体相的各种激发一样，表面相也可以形成相应的元激发。人们通过对表面的元激发进行研究，来了解表面的电子结构和原子结构特征，以及表面处于激发态时的动力学行为。
5. 薄膜的生长模式及机理。这方面研究已经成为了表面物理研究的重点领域。从应用研究角度来看，设备和器件的微型化使低维薄膜材料成为一种选择。从基础研究角度来看，低维薄膜材料所表现出的一些体材料所不具备的特殊性质如量子效应等值得深入研究。因此，在实验上，人们尝试在原子尺度上对薄膜生长过程进行控制，以便制备出高质量的薄膜材料，并且在原子尺度上开展对薄膜生长机理的研究。

1.4 薄膜生长表面动力学过程及生长模式

薄膜的生长过程实际上就是热力学因素（Thermodynamics，即驱使材料形成能量最低的结构的因素）与动力学因素（Kinetics，即生长的具体过程和条件）竞争的过程。生长动力学因素对薄膜的生长有着至关重要的作用，不同生长过程所获得的结构可能完全不同^[3,15,16]。

薄膜生长的表面动力学过程主要表现为原子在表面上的吸附、脱附、扩散、粘接、成核、生长，以及原子岛之间的相互作用等。原子在表面上的扩散是一个极为重要的动力学因素，包括单个原子在表面上的扩散，扩散原子与另一个扩散原子相遇成核或被基底上的岛俘获，岛边缘的原子脱离岛或者沿岛边缘的扩散，岛上的原子扩散到基底上等。实验表明，残余表面各种原子过程的原子扩散能力可以用表面扩散系数 D 来描述。表面扩散系数与扩散原子的跳跃几率有关，可以表示为：

$$D = D_0 \exp\left[\frac{-V}{k_B T}\right] \quad (1.1)$$

这里 D_0 是尝试频率， V 是扩散能量势垒， k_B 是玻耳兹曼常数， T 是基底温度。

原子在表面扩散相遇后有可能成核，但只有足够多的原子结合在一起，其尺寸大于临界核的尺寸时，成核才最稳定。因此临界核的尺寸也是影响薄膜生长的一个重要参数，对不同的材料，或者实验条件的不同，临界核的尺寸也会发生很大的变化。与临界核尺寸相关的用来描述原子岛成长的另一个重要参数是岛密度，即表面上单位面积形成原子岛的数量。经典成核理论给出了岛密度与临界核原子数 i 的关系表达式^[17]：

$$N \approx \left(\frac{D}{F}\right)^{\frac{i}{i+2}} \exp\left[\frac{E_i}{(i+2)k_B T}\right] \quad (1.2)$$

其中 N 是总的岛密度， D 是原子扩散系数， E_i 是键结合能， F 是沉积流量， k_B 是玻耳兹曼常数， T 是基底温度。Monte Carlo 模拟和实验都已经证实了该关系式^[18,19]。

在多层外延生长中，人们希望得到平整的外延薄膜。但是在很多情况下，由于生长条件及材料性质的不同，生长的薄膜表面会形成许多三维岛。人们采用表面能的差异来描述薄膜生长的三种模式^[17]。

假设在 A 衬底上生长 B 薄膜，A、B 材料的表面能（表面张力）分别为 γ_A 和 γ_B ，A、B 的界面能为 γ_{AB} ，在表面张力和界面张力平衡时有下列关系（杨氏关系）：

$$\gamma_B \cos \theta = \gamma_A - \gamma_{AB} \quad (1.3)$$

其中 θ 为 B 和 A 的浸润角。由此式可以得知 B 薄膜在 A 基底上的生长模式。

若 $\gamma_A > \gamma_B + \gamma_{AB}$ ，则为层状生长（Frank-van der Merwe, layer-by-layer）模式：薄膜生长完一层之后，另一层才开始生长，如图 1.1.1(a)所示。

若 $\gamma_A < \gamma_B + \gamma_{AB}$ ，则为岛状生长（Volmer-Weber, 3D）模式：沉积原子在基底上不形成完整的层，而是形成许多小岛，以小岛长大的方式生长，如图 1.1.1(c)所示。

混合生长（Stranski-Krastanov）模式：处于前两者之间，先形成完整的单层

膜后再岛状生长，如图 1.1(b)所示。很多薄膜生长系统就属于这种 SK 生长模式。

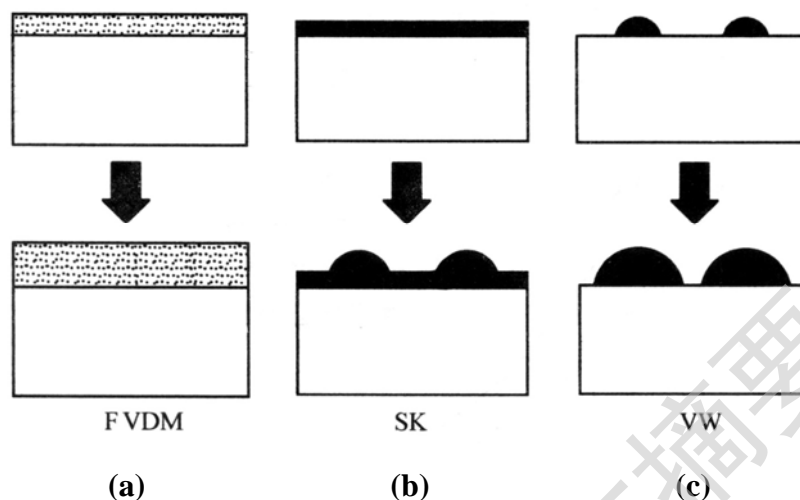


图 1.1.1 三种不同的薄膜生长模式：(a) 层状生长，(b) 混合生长，(c) 三维岛状生长

因此，在材料表面上制备有序结构时，精确地设计和控制生长参数和动力学过程是至关重要的。如果基底温度太低，原子缺乏足够的扩散能力而难以粘接成核；如果基底温度过高，容易发生表面粗化形成大岛。若沉积速率太快，吸附原子来不及充分扩散，会造成表面结构的不均匀；而过低的沉积速率则导致很多小的晶核产生。如用 Si(111)-7×7 表面作为模板来生长有序团簇结构时，就需要精确控制生长参数使吸附原子在两个半元胞内的跃迁几率大于原子到达表面的几率，从而使团簇在合并以前稳定团簇结构已经形成，这样就可以得到排列有序和尺寸均匀的团簇结构^[20]。

1.5 常用表面分析方法

表面结构的确定需要先进的分析技术。表面分析技术是通过微观粒子与表面的相互作用来获得表面信息，涉及较深的物理、化学知识，是建立在超高真空、电子离子化学、微信号检测、计算机等技术的基础上的一门综合性很强的技术。

表面分析方法按用途分为成份分析、结构分析、原子态分析和电子态分析等几大类。它们的共同特征是以某种微观粒子与样品的表面作用，产生并收集来自

材料表面薄层的带有样品表面信息的电子、离子或光子等，对这些粒子作能量、质量或空间分布的分析，实现对样品表面元素组成、表面晶体结构、原子态和电子态的分析^[21,22]。

表面成份的确定根据原子芯态能级的位置和原子的质量这两个特征来确认原子的类别。X 射线光电子能谱 (XPS) 能够判断化学键态，定量分析较好；俄歇电子能谱 (AES) 可用于成份分析；二次离子质谱 (SIMS) 具有很高的检测灵敏度，可测出相对浓度低于百万分之一甚至万万分之一的杂质。此外，能量色散 X 射线谱 (EDXS)，卢瑟福背散射谱 (RBS) 等也是常用的成份分析方法。

表面电子态的研究也有许多分析手段，例如 XPS 和紫外光电子能谱 (UPS)。利用电子能量损失谱 (EELS)、红外光谱 (IR)、拉曼散射谱 (RAMAN) 可以研究原子振动，从而研究表面原子化学键的性质和吸附位置。

表面结构的分析方法有低能电子衍射 (LEED)、反射式高能电子衍射 (RHEED)、场离子显微镜 (FIM) 和扫描探针显微镜 (SPM) 等。LEED 可用于研究气体或外来原子在单晶表面的吸附结构；RHEED 适用于在分子束外延过程中监视晶体的生长；FIM 可用于研究针尖样品的原子排列、晶体缺陷、晶界、相变及原子在表面的扩散运动；SPM 可以直观地观察到表面的结构及电子特性。

除了上述各种实验手段来研究表面的结构和性质，人们也从理论计算出发来研究表面的结构和性质。采用有限的原子数来模拟半无限大的晶体，通过总能量的计算和求能量最小值的方法来确定表面结构。对具有不同几何结构的原子所组成的集团计算总能量后，从总能量最小值相对应的构形可给出有关的物理性质。

1.6 本文的研究目的和内容

近年来，不少研究人员对 Mg-Si(111) 这种体系的外延生长、表面动力学及生长方法等问题进行了广泛的研究。Vandre 等人^[23]最早利用低能电子衍射仪 (LEED) 和表面扩展 X 射线吸收精细结构 (SEXAFS) 研究了 Mg 在 Si(111)-7×7 表面吸附引起的重构现象，他指出室温下 Mg 的沉积会产生 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ)$ LEED 图案，而在 300°C 下退火，LEED 图案会变成 (3×3) 结构。接着又有人相继报道了 $((2/3\sqrt{3} \times 2/3\sqrt{3} - R30^\circ)$ ， (3×3) 和 (3×1) 等重构现象^[24,25]。J. Quinn^[26] 和 C. Wigren^[27]

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