

学校编码: 10384
学号: B200424018

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

Si(111)-7×7 表面 Au 微观结构及形成机制
Microstructures and formation mechanisms of Au on
Si(111)-7×7 surfaces

周颖慧

指导教师姓名: 康俊勇 教授
专业名称: 凝聚态物理
论文提交日期: 2007年 8月
论文答辩时间: 2007年 9月
学位授予日期: 2007年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2007年8月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

Si 作为最重要的半导体材料，其表面结构及外延生长一直是人们关注的研究课题。鉴于 Au/Si 界面在电子器件和表面催化等方面的广泛应用，深入了解其微观结构和特性具有重要的意义。本论文结合超高真空扫描隧道显微镜、第一性原理计算以及动力学蒙特卡罗模拟方法，对 Au 在 Si(111)-7×7 表面上的结构性质及其形成机制进行了系统的研究。

首先，针对 Au 原子在 Si(111)-7×7 表面的吸附形态，我们采用扫描隧道显微镜进行观测，结果显示室温下快速扩散的 Au 原子在 78K 低温下表现为 7×7 半单胞内的单个亮点。我们采用第一性原理计算方法，比较分析了不同吸附模型的能量稳定性和电子结构，并进行 STM 图像模拟，确定了 Au 原子在 7×7 表面的稳定吸附位置为顶戴原子附近的高配位。此外，通过测量吸附位置上的扫描隧道谱，并结合局域态密度计算可知，Au 原子及其邻近的 Si 顶戴原子对费米能级两侧态密度的贡献显著不同，造成了吸附表面在正负偏压下 STM 图像的差异。

对表面 Au 团簇结构的实验和理论研究表明，Au 原子间的相互作用有利于其相对集中地吸附在 7×7 半单胞内靠近中心顶戴原子的六个高配位上，形成中空的平面六角团簇结构。团簇的生长通过 Au 原子在 7×7 表面上的迁移、扩散、成核、聚集等行为来描述，采用蒙特卡罗方法模拟其形成和演化过程，结果表明扩散为决定 Au 团簇形态和分布最重要的物理机制，导致了不同覆盖度和温度条件下 Au 团簇尺寸和空间分布的差异。模拟结果为实现团簇的可控生长提供了理论依据。

为制备有序晶格结构，我们通过实验研究考察了生长条件对 Au/Si(111)表面相的影响。经过高温处理后，表面上 Au 和 Si 原子相互扩散，重新排列形成了各种不同的表面再构。经低温快速退火处理，Au 原子在表面上的排列受到衬底的作用，延续了 7×7 表面的周期结构。通过精确控制沉积量和退火过程，我们得到了完整的周期排列的 Si(111)-7×7-Au 网状结构表面。

关键词： Au/Si(111)-7×7；表面微观结构；生长动力学；有序晶格制备；超高真空扫描隧道显微镜；第一性原理计算

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

As one of the most important semiconductor materials, the surface structures and epitaxial growth of Si have been attracting attention. It is significant to characterize and understand the microstructures of Au/Si interface due to its wide application in the electronic devices and surface catalytic engineering. By combining the ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy, first-principles calculations and kinetic Monte Carlo simulation methods, we have investigated systematically the geometrical properties and formation mechanisms of Au on the Si(111)- 7×7 surface.

The adsorption behaviors of Au atoms on the Si(111)- 7×7 surface have been firstly studied. STM observations show that Au atoms diffusing fast at room temperature are frozen up and appear as single bright spots in the 7×7 half unit cells at low temperature of 78K. Based on the results of first-principles calculations, the energy stabilities and electronic structures of different adsorption configurations have been analyzed and compared. Combined with the theoretical simulated STM images of the adsorbed surface, the high coordination sites near Si adatoms have been determined as the most favorable adsorption places for single Au atoms. Furthermore, the scanning tunneling spectroscopy and local density of states studies indicate that Au atom and its adjacent Si adatom exhibit different contributions to the filled and empty states, which leads to the distinct appearance in the STM images of this adsorbed surface under opposite bias voltages.

The structure of Au clusters on 7×7 surfaces have also been studied experimentally and theoretically. Au atoms are found to adsorb on six high coordination sites at the center of half unit cells due to the interaction among them, forming a hollow hexagonal planar structure. A model of cluster growth on 7×7 surfaces considering various atomic processes of mobility, diffusion, nucleation and aggregation has been introduced. By simulating the formation and evolution of Au clusters using kinetic Monte Carlo method, we find that surface diffusion is the most important mechanism for the growth of Au

clusters, which plays the dominative role in the cluster size and spatial distribution at different coverage and substrate temperature conditions. The simulated results provide a theoretical basis for the controllable growth of clusters.

In order to fabricate the ordered crystal lattice structures, the influence of growth parameters on the surface phases of Au/Si(111) has been further investigated. After the treatments at high temperature, the Au and Si atoms diffuse and rearrange on the surface, forming various surface reconstructions. The rapid thermal annealing treatment at relatively low temperature makes the arrangement of Au atoms limited by substrate and the periodicity of 7×7 surfaces reserved. By regulating the coverage and annealing process delicately, we obtain the perfectly ordered Si(111)- 7×7 -Au reticulated surface.

Keywords: Au/Si(111)- 7×7 ; Surface microstructures; Growth kinetics; Fabrication of ordered crystal lattices; Ultrahigh Vacuum-Scanning Tunneling Microscopy(UHV-STM); First-principles calculations

目 录

第一章 引言	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 论文构架.....	4
参考文献.....	6
第二章 清洁表面及其原子分辨像	11
2.1 扫描探针显微技术.....	11
2.2 超高真空扫描探针显微系统.....	13
2.2.1 超高真空环境的建立.....	13
2.2.2 SPM 扫描平台及实验方法.....	17
2.3 Si(111)-7×7 表面原子分辨像.....	21
2.4 扫描隧道谱测量.....	22
参考文献.....	24
第三章 表面计算模拟	27
3.1 扫描隧道显微学理论.....	27
3.2 表面的电子结构计算.....	31
3.2.1 密度泛函理论.....	31
3.2.2 表面模型构造.....	36
3.3 Si(111)-7×7 表面模拟.....	37
3.4 小结.....	41
参考文献.....	43
第四章 Si(111)-7×7 表面的 Au 原子吸附	47
4.1 STM 图像分析.....	47
4.1.1 室温 STM 观测.....	47
4.1.2 低温下 Au 原子的吸附态.....	49
4.1.3 偏压相关图像.....	49

4.2 吸附模型及其结构分析.....	51
4.2.1 能量稳定性.....	51
4.2.2 成键性质.....	54
4.2.3 STM 图像模拟与验证.....	56
4.3 吸附表面的局域电子结构.....	57
4.4 小结.....	60
参考文献.....	62
第五章 Si(111)表面 Au 团簇结构及其生长动力学研究.....	65
5.1 Si(111)-7×7 表面上 Au 团簇结构.....	67
5.1.1 STM 图像分析.....	67
5.1.2 Au ₆ /Si(111)-7×7 模型.....	68
5.2 生长动力学模型的建立.....	71
5.3 Au 团簇在 Si(111)表面的生长动力学研究.....	75
5.3.1 团簇的形成和演化.....	75
5.3.2 不同生长条件下 Au 团簇的分布.....	77
5.4 小结.....	81
参考文献.....	83
第六章 Au/Si(111)表面有序晶格结构.....	87
6.1 不同表面结构的形成.....	87
6.2 有序晶格结构的制备.....	91
6.3 小结.....	94
参考文献.....	96
第七章 总结与展望.....	99
附录.....	101
致谢.....	102

Contents

Chapter 1	Introduction.....	1
1.1	Research background.....	1
1.2	Thesis structure.....	4
	References.....	6
Chapter 2	Clean surface and imaging with atomic resolution.....	11
2.1	Scanning probe microscopy.....	11
2.2	Ultrahigh vacuum-scanning probe microscope system.....	13
2.2.1	Construction of the ultrahigh vacuum environment.....	13
2.2.2	SPM scanning stage and experimental techniques.....	17
2.3	Atom-resolved images of the Si(111)-7×7 surface.....	21
2.4	Measurement of scanning tunneling spectroscopy.....	22
	References.....	24
Chapter 3	Calculation and simulation of surfaces.....	27
3.1	Theory for scanning tunneling microscopy.....	27
3.2	Surface electronic structure calculation.....	31
3.2.1	Density functional theory.....	31
3.2.2	Surface modeling.....	36
3.3	Simulation of the Si(111)-7×7 surface.....	37
3.4	Conclusions.....	41
	References.....	43
Chapter 4	Adsorption of Au atoms on the Si(111)-7×7 surface...47	
4.1	STM image analysis.....	47
4.1.1	STM observations at room temperature.....	47
4.1.2	Adsorption behaviors of Au atoms at low temperature.....	49
4.1.3	Voltage-dependent images.....	49

4.2 Modeling the adsorbed surface and its structural analysis.....	51
4.2.1 Energy stability.....	51
4.2.2 Bonding properties.....	54
4.2.3 Simulation and verification of STM images.....	56
4.3 Local electronic structures of the adsorbed surface.....	57
4.4 Conclusions.....	60
References.....	62
Chapter 5 Investigation on the structure and growth kinetics of Au clusters on Si(111) surface.....	65
5.1 Structure of Au clusters on the Si(111)-7×7 surface.....	67
5.1.1 STM image analysis.....	67
5.1.2 Au ₆ /Si(111)-7×7 model.....	68
5.2 Development of kinetic model for growth processes.....	71
5.3 Growth kinetics of Au clusters on Si(111) surface.....	75
5.3.1 Cluster formation and evolution.....	75
5.3.2 Distribution of Au clusters under different growth conditions.....	77
5.4 Conclusions.....	81
References.....	83
Chapter 6 Ordered lattice structures on Au/Si(111) surface.....	87
6.1 Formation of various surface structures.....	87
6.2 Fabrication of ordered crystal lattice structures.....	91
6.3 Conclusions.....	94
References.....	96
Chapter 7 Summary and prospects.....	99
Appendix.....	101
Acknowledgements.....	102

第一章 引言

1.1 研究背景

物质的物理性质一直是人们关注和研究的重点^[1-3]。科学技术的发展，极大地促进了人们对微小尺度的物质进行深入研究^[4,5]，增进了对其复杂物理性质的认识，并创造出新型的功能材料。以电子器件为例^[6]，随着水平的提高，从早期的电子管、晶体管、集成电路到当前的微纳器件，其特征线宽已经缩小到数十纳米（图 1.1）。为了满足信息社会对电子器件集成度日益增长的要求，人们不断地探索纳米尺度下新型的功能元件。

当物质的尺度减小到纳米量级，可以和电子自由程相比拟时，电子的波动性和量子效应等性质将变得显著。此时，传统以宏观物理量为主要参量的理论不再适用，物质的某些物理性质，如光学性质、热力学性质和电磁学性质等将会出现异常^[7-11]。例如，惰性金属元素 Au 缩小到一定尺寸时会表现出特定的催化活性^[12]，

而某些体材料情况下不具有磁性的金属在小到纳米尺度时会出现磁性^[13]等等。

社会对技术的迫切要求和科学的发展推动了纳米科学技术的进步，形成了以微电子技术为基础的自上而下和以自组织生长为基础的自下而上两类纳米结构重要制备技术，并在材料物理领域中形成了一个非常重要的分支，加快了纳米器件取代微米器件的步伐，使其将成为未来信息技术产业的主流。

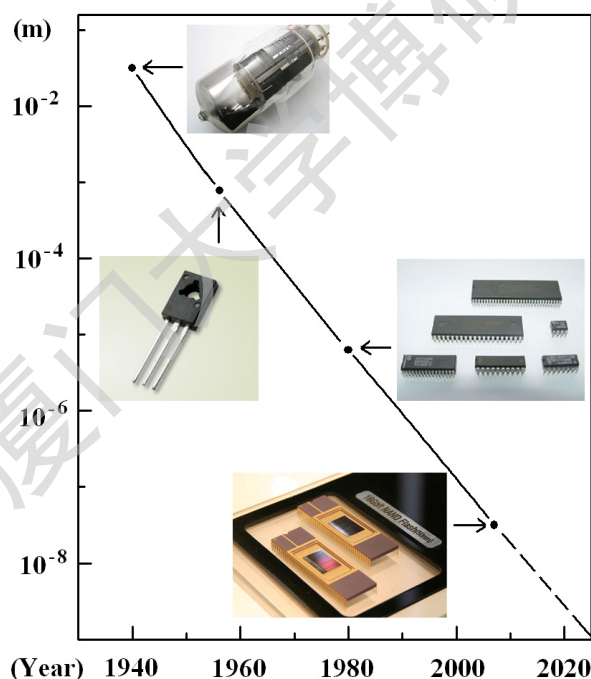


图 1.1 电子器件的发展

以传统的微电子技术为基础的自上而下纳米技术，主要通过掩模曝光的方法将模板图形转移到半导体表面上，从而形成任意形状、尺寸和排布的结构。由于光波长分辨的限制，光刻技术只能产生亚微米尺度的特征图形。为了达到更小的尺度，人们尝试利用其它的粒子束代替普通的光源，形成了聚焦离子束、电子束以及原子印制等纳米刻印技术^[14-19]。在优化的条件下，电子刻印技术的聚焦尺寸可以达到 2.5 nm。此外，人们还进一步将刻印技术应用到不同的材料制备方法^[20-22]中，取得良好的效果。例如，将刻印技术与化学合成方法结合起来，可以获得直径约为 10nm 的有序纳米晶格阵列（图 1.2）。

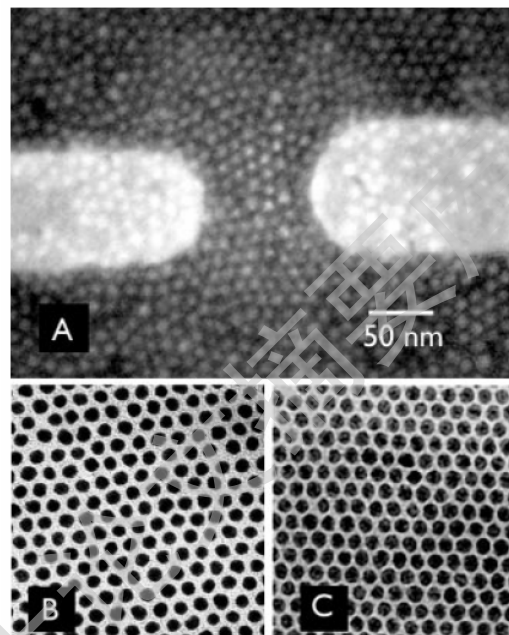


图 1.2 磁性 Co 纳米超晶格结构^[22]

另一方面，利用物理过程进行自组织生长的自下而上技术，主要通过控制沉积于衬底表面的原子或分子的动力学和热力学过程，使得原子或分子在衬底表面上规则排列而形成纳米结构^[23-27]。也可以选取一定的模板，使得结构的分布更加均匀。例如，利用许多半导体或金属表面存在的台阶、畴界和周期性再构等天然规则结构作为模板，可以制备得到纳米尺度的有序结构，这已成为目前一个十分活跃的研究领域^[28-30]。

利用衬底表面台阶处通常存在的跨越势垒，使原子沿台阶边缘沉积，可以得到一维的纳米线。由于跨越势垒依赖于异质材料原子交换所需的能量，通常选择异质外延以形成纳米线。通过控制原子交换势垒和原子的动能，以控制纳米线的尺度。比如图 1.3(a)中的 Cu/Mo(110)体系，跨越 Mo-Cu 边界的 Cu 原子将 Mo 原子交换为 Cu 原子所需的能量较小，使得台面越宽时所得到的纳米线也越宽。通过提高退火温度可以使原子跨过台阶边，得到不依赖台面宽度的均匀纳米线。除了台阶修饰方法以外，还有其它方法可用于制备纳米线，例如在各向异性的表面进行生长^[32]，或者通过表面上吸附的原子或分子进行自组织^[33]而形成纳米线。

利用具有周期性重复单元的衬底表面作为模板，通过精确控制生长的动力学过程，可以获得规则排列的纳米点阵列，比如图 1.3(b)中在 Si(111)-7×7 再构表面上制备的全同金属纳米点阵^[34-39]。这类纳米点阵中所有纳米点尺寸完全相同且有序，对整个点阵性质进行测量就能得到单个纳米点的特性，这样就可通过许多现有的实验方法来研究纳米点的特性和内在机理，并为其在微电子技术、超高密度存储和纳米催化等领域的应用奠定基础。

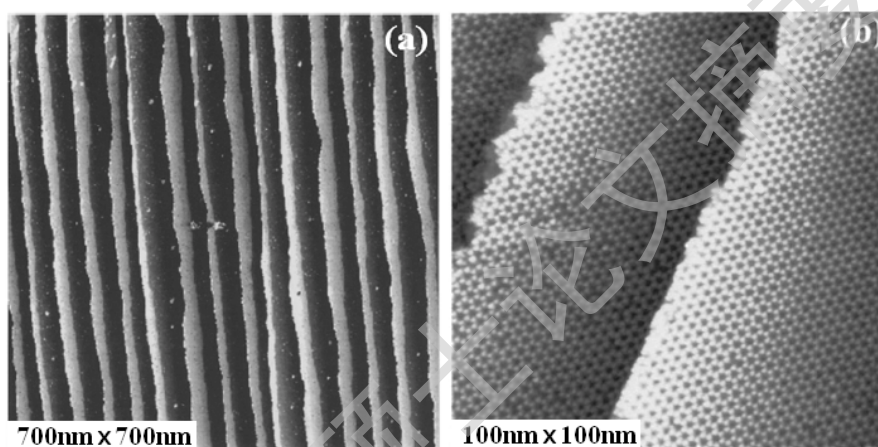


图 1.3 (a) 利用 Mo(110)表面上的台阶制备均匀的 Cu 纳米线^[31]；
(b) 利用 Si(111)-7×7 表面的周期性再构单元制备全同金属纳米点阵列^[35]。

尽管不同的制备方法、条件和工艺可以获得各种具有不同特性的纳米结构，但是这些纳米结构若要通过物理方法来实现，主要取决于衬底表面的性质。因此，研究表面的结构性质以及外来物质的吸附行为和生长过程，对于制备有序的纳米结构十分重要。随着表面分析技术近年来的迅速发展，人们已经能直接或间接地观察到原子在表面上吸附、成核以及生长的过程，从而促进了表面结构的研究和微观理论的发展。扫描隧道显微技术（Scanning Tunneling Microscopy, STM）具有实空间的原子分辨能力^[40-42]，使人们能够在原子尺度上解析表面结构，确切地阐明其物理和化学性质^[43-46]，是当前表面分析的主要技术和有效手段。而且人们可以利用它观察生长过程中表面上的原子运动^[47-49]（图 1.4），从原子尺度上理解材料的生长，进而控制生长动力学过程，制备出所需的结构。

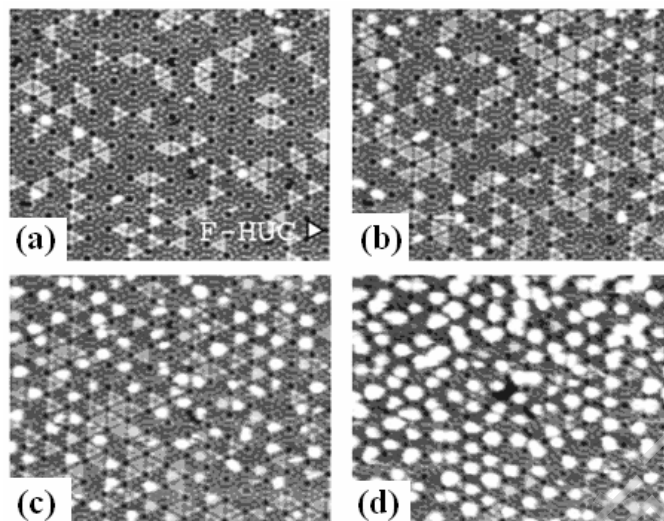


图 1.4 Si(111)表面上 Ag 团簇生长过程的实时观测^[47]。图像(a)-(d)分别在以 10^{-5} ML/s 速率沉积开始后 7min、12min、24min 和 92min 时扫描得到。

Si 作为最基本的半导体材料，其表面结构以及外延生长长期以来一直是理论和实验上共同关注的重要研究课题^[50]，对其结构和性质的理解，能够为制备纳米器件的结构单元提供重要技术支持。此外，金属半导体界面，特别是 Au/Si 界面，由于其在电子器件的电接触和表面催化等方面的广泛使用，一直是半导体科学领域的研究热点^[51-55]。研究 Au 原子在 Si 表面上的吸附行为及其与表面之间的相互作用，对于认识 Au/Si 界面的微观结构、了解 Au/Si 界面的特性以及开拓新的纳米结构材料具有重要的意义。

1.2 论文构架

本论文的工作基于 Si(111)- 7×7 表面来展开，结合超高真空扫描隧道显微镜、第一性原理计算以及动力学蒙特卡罗模拟方法，研究了 Au 在 7×7 表面的微观结构和生长过程。

具体章节安排如下：第二章简要叙述了论文相关的实验技术，以及我们为获得 Si(111)- 7×7 清洁表面的原子分辨图像，在建立超高真空环境和扫描探针显微镜系统所开展的一些工作。第三章，通过构建表面结构模型，计算分析了 7×7 表面的电子结构，并根据扫描隧道显微学理论，给出了其表面 STM 模拟图像，为下一步研究吸附表面的结构性质奠定基础。第四章，基于不同温度条件下的 STM 观测，

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