

# 单畴的单原子 In 纳米线阵列的制备与研究<sup>\*</sup>

窦瑞芬 贾金锋 徐茂杰 潘明虎 何 珂 张丽娟 薛其坤<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

(2003 年 6 月 24 日收到, 2003 年 7 月 24 日收到修改稿)

利用  $S(001)$  向  $[110]$  方向偏  $4^\circ$  角的斜切表面作为衬底, 成功地制备了分布均匀的单畴的单原子 In 链阵列. 扫描隧道显微镜分析表明, 沉积的 In 原子优先吸附在台面上沿着台阶内边缘的位置, 并在两个 Si 的二聚体链之间形成稳定的 In 二聚体. In 二聚体组成直的单原子链, 其生长机理与 Car 提出的“表面聚合反应”相一致. 另外, 衬底具有非常窄的台面和双原子层台阶边的特殊结构是形成单畴的单原子链的关键.

关键词: 单原子链, 硅邻近面, 扫描隧道显微镜

PACC: 6837, 6865, 6855

## 1. 引 言

电子在低维纳米材料中运动受到限制时, 这些材料的电学、电子输运和磁性等性质与体材料相比将发生戏剧性的变化. 例如, 由单原子或几个原子组成的一维(或准一维)金属纳米线, 其内部的不稳定性驱使纳米线的电子结构发生金属绝缘体转变, 同时伴随着电荷密度波的产生<sup>[1]</sup>. 在 Au 和 Co 的单原子链结构中, 量子尺寸效应对材料的输运性质和磁性起了决定性的作用<sup>[2-4]</sup>. 为了理解超小尺寸的纳米材料所具有的特殊性质以及将其运用到实际的电子器件中, 制备尺寸可控和排列有序的纳米线非常重要. 传统的制备纳米结构的方法包括电子束光刻、x 射线光刻以及激光干涉光刻等技术. 但是, 所有基于光刻技术的方法都受到制备过程中所使用的粒子束半径或波长的限制, 很难制备出非常小(如 10nm 以下)的纳米结构. 为了制备小尺度的纳米结构, 人们发展了许多新的方法, 例如向碳纳米管中填充金属原子、利用扫描隧道显微镜(STM)进行单原子操纵等. 可以看出, 这些方法并不简单. 与此相反, 自组织生长可以在较大面积上制备出尺度小于 10nm 的有序的低维纳米结构, 如最近报道的利用金属或半导体的邻近面作为模板的生长方法, 可以制备出比较有序的准一维的金属纳米线<sup>[5]</sup>. 这方面较成功的例子有在  $P(997)$  表面上生长的 Cu、Au 和 Co 的单原

子链以及在  $S(111)$  邻近面上的 Pb 纳米线等<sup>[4, 6, 7]</sup>.

$S(001)$  表面是目前半导体工业和基础研究中最重要表面之一. 清洁的  $S(001)$  表面一般会呈现双畴的  $2 \times 1$  再构. 最近  $S(001)$  邻近面引起人们强烈的研究兴趣. 当斜切角大于  $1.5^\circ$  时, 为了保持宏观的斜切角,  $S(001)$  的邻近面会形成单畴的  $(2 \times 1)$  再构表面并出现均匀分布的台阶束<sup>[8, 9]</sup>. 这种结构为制备单畴的尺寸可控的纳米线提供了一个较好的模板. 过去关于  $S(001)$  邻近面的理论和实验工作主要集中于对其表面和台阶边的原子结构的研究, 这包括杨威生和邢宜荣等人的一系列工作<sup>[10, 11]</sup>. Chadi 从理论上提出了著名的双原子层台阶边模型<sup>[12]</sup>. 随后 Zandvliet 等人又结合 STM 的研究建立了从单原子层到双原子层结构的转变和斜切角的关系<sup>[13]</sup>. 近几年有关贵金属如 Ag 和 Au 等在  $S(001)$  偏  $4^\circ$  角吸附表面的研究较多, 因为这些元素在表面形成有趣的稳定再构并引起表面小面化<sup>[14, 15]</sup>. 但是对 III-族元素在  $S(001)$  邻近面的研究未见报道. 尽管对它们的各向异性生长机理及结构的研究已经较为深入<sup>[16-18]</sup>.

本文旨在利用具有规则的台阶结构的表面作为模板来构建单畴的空间分布均匀的纳米线阵列. 在经过充分退火的  $S(001)$  向  $[110]$  方向偏  $4^\circ$  角的表面上制备出有序的单原子 In 纳米线阵列, 发现生长出的纳米线具有规则的空间周期性, 这种周期性与衬底模板的周期结构相同. 运用高分辨 STM 原位分析

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 60021403)和国家科学技术部基金(批准号: 10134030)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: qkxue@aphy.iphy.ac.cn

研究了它们的生长规律及原子结构.

## 2. 实验设备

实验是在德国 Omicron 公司的超高真空变温扫描隧道显微镜-分子束外延联合系统上进行<sup>[9]</sup>. 系统的本底真空度为  $5.0 \times 10^{-9}$  Pa. 衬底是 Si(001) 向 [110] 方向偏  $4^\circ$  角的 Si 片, 其电阻率约为  $60 \Omega \cdot \text{cm}$ . 样品装入真空系统后, 直接加热到  $600^\circ\text{C}$  左右, 并保温 8h 除去表面的吸附物. 然后经多次快速退火到  $1200^\circ\text{C}$  就得到清洁的单畴的 Si(001)- $2 \times 1$  表面. 所沉积 In 的原子束由一个标准的氮化硼坩埚热蒸发产生. 沉积过程中, 衬底保持在室温, In 的束流约为  $0.01 \text{ ML/min}$  (1ML 约为  $6.8 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^2$  即未再构的 Si(001) 表面的原子密度). In 覆盖度的精确值可以通过统计 STM 观测到的 In 的二聚体数目来标定.

## 3. 结果与讨论

图 1(a) 给出清洁的  $4^\circ$  角斜切的 Si(001) 表面的空态 STM 图像, 该表面的典型特征是具有单畴的  $2 \times 1$  再构的台面, 台面被周期性的双原子层台阶隔开, 台面平均宽度为  $3.8 \text{ nm}$  (包含 9 个 Si 的二聚体). 台阶的高低从右上角到左下角依次降低, 台阶边垂直于 [110] 方向. 将图 1(a) 所示表面经两步平缓退火处理, 即首先将清洁表面退火到  $950^\circ\text{C}$  左右, 以  $5^\circ\text{C/min}$  的速度冷却到  $600^\circ\text{C}$ , 然后以  $1^\circ\text{C/min}$  的速度缓冷到室温, 就得到规则的台面宽度约为  $1.7 \text{ nm}$  的表面, 相当于  $8.9^\circ$  角斜切的 Si(001), 即 Si(119) 表面. 图 1(b) 和 (c) 分别为 Si(119) 表面的空态和占有态 STM 图像, 可以明显观测到台面的宽度约减小到原来的  $1/2$ , 约为  $1.7 \text{ nm}$ . 其次, 在占有态 STM 图像中 (图 1(c)), 台面上每条亮线可以分辨出包含三个突起. 图 1(d) 给出台阶的高度分布曲线, 曲线直观地表明台阶具有均匀的分布且依次高度相差约为  $0.25 \text{ nm}$ . 说明该表面由规则的台面和双原子层台阶构成. 这意味着退火后, 在表面的许多地方 Si 的邻近面发生了变化, 从  $4^\circ$  角的邻位面转变到  $8.9^\circ$  角的斜切表面. Hoegen 等人以前对这一现象进行过研究, 发现表面沉积贵金属原子后, Si(119) 表面会大范围地出现. 他们认为贵金属在  $4^\circ$  角斜切的 Si(001) 表面形成了稳定的再构, 而为了保持宏观的斜切角和降低表面能, 再构又驱使新的 Si(119) 表面形成<sup>[20, 21]</sup>. 本实验中, 表面的小面化可能是由不明杂质或表面缺陷引起. 高温退火和缓慢冷却的过程使表

面杂质原子碳、金属元素等不可避免地导入. 在这种情况下, 台阶将重新排列使表面能降低, 从而导致这种新的表面的形成.

为了进一步解释 Si(119) 表面的结构, 本文给出该表面的原子结构示意图, 如图 1(e) 和 (f) 的俯视图和侧视图所示<sup>[9]</sup>. 其中双原子台阶的特征是在台阶边出现了一列具有三角形键构形的 Si 原子, 称为再成键 (rebonded) 原子. 它们减少了该处的悬挂键, 使台阶边的高度变为两个原子层高, 即众所周知的  $D_B$  台阶. 另外, 相邻的两个再成键原子也存在键的倾转, 即在垂直于表面的方向上一个再成键原子向上而另一个向下, 使电荷在两个原子之间转移<sup>[8]</sup>. 因此, Si(119) 表面的一个台面包括三个 Si 的二聚体和两个再成键原子, 其周期在垂直于台阶的方向约为  $1.7 \text{ nm}$ , 而平行于台阶的方向为  $0.77 \text{ nm}$  (注意, Si(001) 表面晶格常数为  $0.384 \text{ nm}$ ), 即形成单畴的  $2 \times 1$  再构. 反映在 STM 图像中, 在合适的样品偏压下, 可以观测到三个 Si 的二聚体为三个亮点, 而双原子层的台阶边则表现为第四个比较亮的点. 由此可知, 图 1(c) 中组成每条亮线的三个突起分别对应三个 Si 的二聚体. 据报道, 这种表面结构作为生长一维纳米线的模板具有潜在的应用价值<sup>[21]</sup>. 因此, 本文在 Si(119) 表面尝试了 In 纳米线的生长.

为了研究 In 在具有双原子层台阶结构的半导体邻近面上的生长规律, 首先将 In 生长在  $4^\circ$  角斜切的 Si(001) 表面和 Si(119) 表面的 STM 研究结果做比较. 图 2(a) 给出 In 沉积在  $4^\circ$  角斜切的 Si(001) 表面的空态 STM 形貌像. 从 STM 图像可知, 沉积的 In 原子沿着台阶的内边缘生长成为非常直的原子链. In 纳米线由大小均匀的椭圆形突起组成. 纳米线的间距在垂直台阶边的方向上与台面的宽度保持一致 (约为  $3.8 \text{ nm}$ ). 但是我们还发现一些较短的纳米线分布在台面的外边缘, 如图 2(a) 中白色箭头所示. 它们也是由形状相同的椭圆形突起构成. 图 2(b) 给出 In 生长在 Si(119) 表面的空态 STM 形貌像. 图中平行排列的非常亮的直线即为形成的 In 纳米线阵列. 每根 In 纳米线的形貌与图 2(a) 非常相似, 但是线的间距发生了明显的变化, 由原来的  $3.8 \text{ nm}$  减小到  $1.7 \text{ nm}$ , 即 Si(119) 表面的台面宽度. 另外, 从纳米线断开的地方 (用白色箭头表示) 可判断出 In 原子同样沿着台阶内边缘生长从而形成一条直线. 图 2(a) 与 (b) 明显的差别是在图 2(a) 中那些存在于台面上外边缘的零散的短线消失了, 使纳米线的分布

更加均匀. 这是在台面变窄的情况下, 由于 In—In 和 In—Si 新键的形成导致的单轴应力和台阶相互作用, 衬底只允许每个台面上形成一根单原子纳米线, 衬底对 In 原子长成单一分布的纳米线的约束作用增强. 这与 In 在 Si(001) 邻位面上的生长机理有关, 将在下面详细讨论. 总之, In 原子沉积在单畴的具有双原子层台阶结构的 Si(001) 的邻位面上, 优先在台面上沿着台阶的内边缘位置形核, 然后更多的 In 原子结合为长的链状结构. In 纳米线的周期决定

于衬底的台面宽度. 另外, In 原子沉积在台面只有三个 Si 二聚体宽的衬底上, 可以得到排列规则的 In 纳米线. 相反如果台面变宽, 则易出现一些零散的 In 的小岛. 之前报道的 In 和 Ga 在 Si(001)-2 × n 表面形成排列有序的纳米线阵列, 但是它们不是单原子链, 且相邻的台面上纳米线互相垂直, 即不是单畴的<sup>[22, 23]</sup>. 因此, Si(119) 表面是生长单畴的均匀分布的单原子链结构的合适模板.

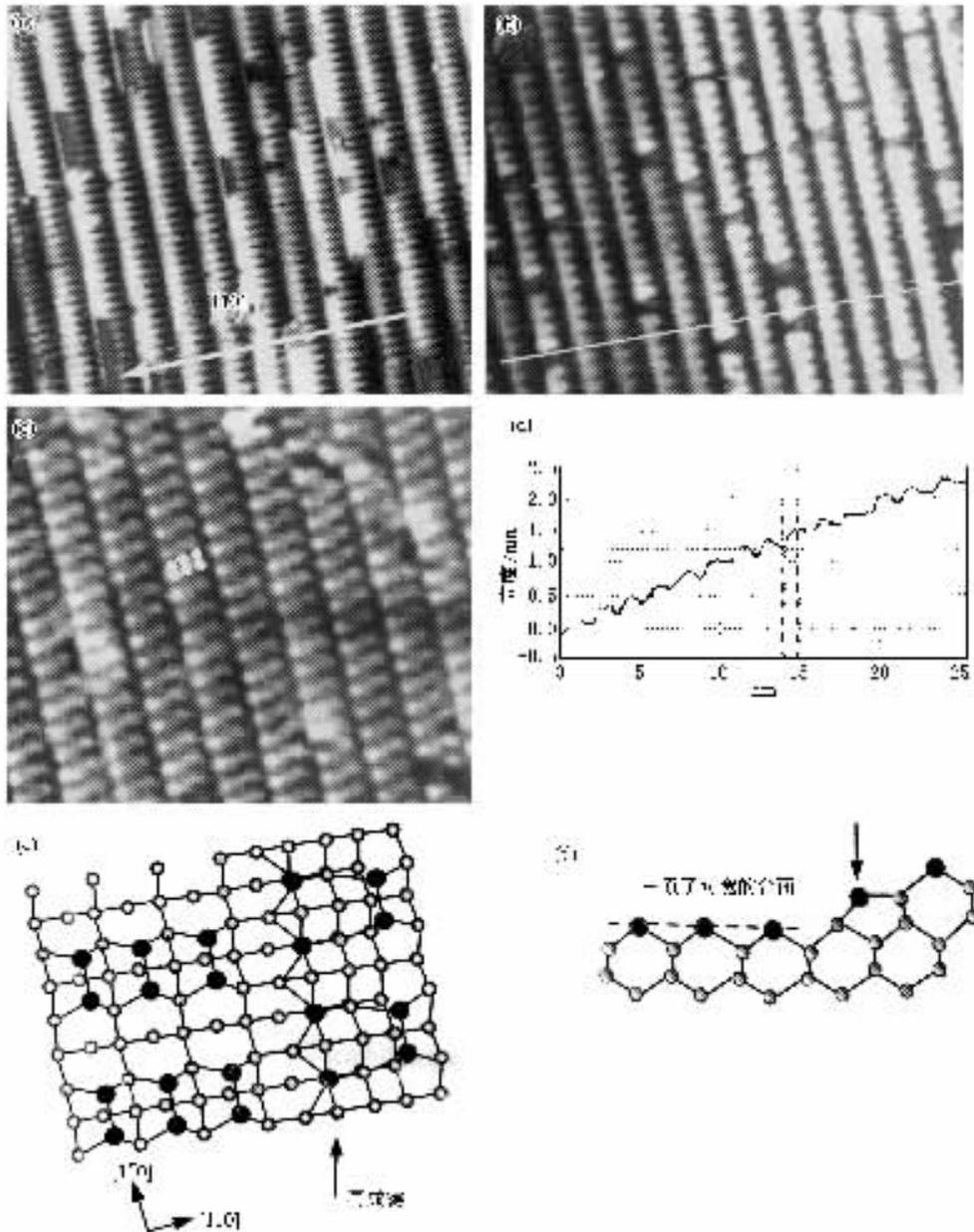


图 1 (a) Si(001) 沿 [110] 方向倾斜 4° 角斜切表面的 STM 图像 (扫描范围、样品偏压和隧道电流分别为 30nm × 30nm, +2.0V 和 0.03nA), 箭头表示台阶的高度从右上角到左下角逐渐降低 (b) 和 (c) 将图 (a) 显示的表面经两步法退火处理后得到的 Si(119) 表面的空态和占有态的 STM 图像 (扫描范围、样品偏压和隧道电流分别为 30nm × 27nm, +0.6V 和 0.02nA 以及 24nm × 16nm, -1.5V 和 0.03nA) (d) 图 (b) 的台阶高度分布曲线 (e) 和 (f) Si(119) 表面的原子结构示意图, 分别为俯视图和侧视图

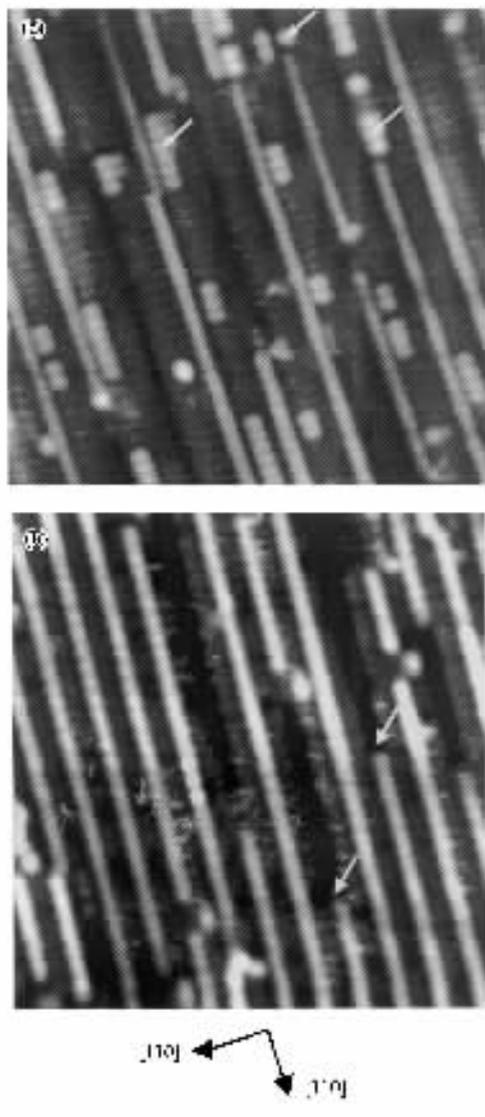


图 2 (a) In 原子生长在  $4^\circ$  角斜切的 Si(001) 表面的空态 STM 图像, 白色箭头表示零散的 In 的小岛(扫描范围、样品偏压和隧道电流分别为  $28\text{nm} \times 28\text{nm}$ ,  $+2.5\text{V}$  和  $0.03\text{nA}$ ); (b) 在 Si(119) 表面室温沉积约  $0.04\text{ML}$  In 原子得到的排列有序的 In 纳米线阵列(扫描范围、样品偏压和隧道电流分别为  $28\text{nm} \times 28\text{nm}$ ,  $+1.78\text{V}$  和  $0.07\text{nA}$ ), 白色箭头表示 In 线断开的地方, 而白色椭圆形表示组成 In 纳米线的最小单元

图 3(a) 给出 In 生长在 Si(119) 表面的高分辨 STM 图像. 在空态 STM 图像中, In 纳米线由规则的椭圆形亮点(用字母 A 表示)组成, 相邻的椭圆形亮点的周期为  $0.77\text{nm}$ . 早期的研究表明, 当 In 的覆盖度低于  $0.5\text{ML}$  时, In 原子形成稀疏分布的二聚体链结构. 但是很难控制这种链状结构的周期性和长度. 另外, 人们计算了 In 原子在 Si(001) 表面上几种可能的构型. 其中最稳定的构型为 In 原子形成二聚体并平行于占据 Si 的二聚体之间的最高对称位置, 每

个 In 原子与两个衬底 Si 原子及一个相邻的 In 原子成键. 这种构型消除了 Si 衬底的悬挂键, 同时对 Si 的键角改变最小, 也就是产生表面应力最小的结构<sup>[18]</sup>. 按照这种结构, In 原子在 Si(119) 表面的生长模式可以用图 3(b) 所示原子示意图解释. 基于这个原子结构模型, 我们认为图 3(a) 中每个椭圆形亮点 A 就是一个 In 的二聚体. 具体地, 每个 In 原子与两个衬底 Si 原子以及一个相邻的 In 原子结合起来, 形成一种类似  $sp^3$  杂化的构型. 同时也饱和了所有的 In 的价电子. 这种价键结构导致了在空态 STM 图像中, 每一个 In 二聚体形成一个长的亮点, 而且直接位于 Si 的二聚体之上. 同时使 In 的二聚体构成的原子链在正偏压下表现得非常亮且高于 Si 表面. 将这一结果与我们的实验数据相比较, 可以看出, 在空态 STM 图像中, 由 In 的二聚体构成的单原子链也一样非常亮, 以致台阶边几乎不可见. 事实上, 这种生长模式仍然遵循 Car 提出的“表面类聚合反应”机理<sup>[17]</sup>. 该模型也表明由于台面只有三个 Si 的二聚体宽, 所以只允许 In 的单原子链的形成, 这种表面结构很好地制约了台阶边上一些零散的 In 的小岛的产生. 需要强调的是 In 的这种特殊的生长模式是由台阶边缘的特殊结构所决定的.

台阶镶嵌方法作为自组织技术中的一种方法用来生长金属纳米线很早就有报道. Xe 和 Au 吸附在 Pt(997) 表面的研究证明, Pt(997) 表面的台面上紧邻台阶边的位置具有较高的对称性, 所以外来的吸附原子一般优先在这些地方成核, 从而形成单原子链<sup>[24]</sup>. 对 Si(001) 邻近面而言, 同样也符合这一规律. 所以其台面上沿着台阶的内外侧的位置都具有优先吸附外来原子的趋势<sup>[25]</sup>. 但是半导体表面与金属表面不同, 图 2(e) 和(f) 的 Si(119) 表面的原子结构示意图反映出在双原子层台阶边存在再成键. 而且, 相邻的两个再成键原子之间也发生电荷转移. 同时在再成键原子和台面最外侧的 Si 的二聚体(图 3(b) 中分别用 R 和 D 表示) 之间也存在电荷转移, 从而使台阶边缘处键的构形变得复杂且发生扭曲, 产生应力, 进一步引起台阶边上局域电子态的增加<sup>[26]</sup>. 因此, 应力的增强和键的对称性的破坏使台面上沿着台阶外边缘的位置吸附外来原子的趋势减弱. 即使少量的 In 原子落在这些位置, 但是由于台阶边缘存在的缺陷和应力, 使 In 原子在这些地方扩散的各向异性减弱, 从而只能形成很短的仅由一个或几个二聚体组成的小岛, 而不是长的 In 的二聚体

链.但是对于台面上沿着台阶内边缘的位置而言,由于对称性高且应力也很小,In 原子优先吸附在这些位置,然后两个 In 原子结合为一个二聚体,In 的生长就以这种类聚合反应的生长模式进行下去.随着覆盖度的增加,更多的 In 二聚体会占据绝大部分 Si

二聚体的台面,最终沿着台阶内边缘形成一条长的单原子链,直到它碰到台面的缺陷而被终止.所以,使 In 的单原子链有序排列的原因有两个,即表面类聚合反应的生长模式及衬底具有分布均匀的窄的台面结构和双原子层台阶.

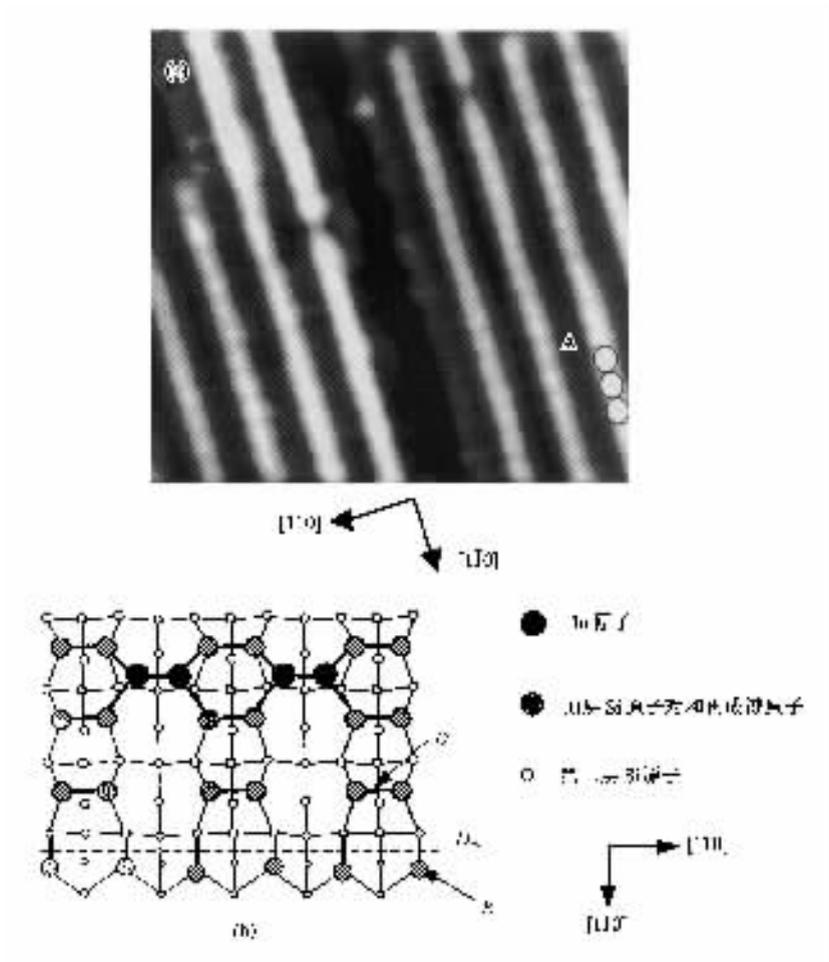


图3 (a)单畴的单原子 In 链阵列的高分辨的空态 STM 图像(扫描范围、样品偏压和隧道电流分别为 15nm × 15nm, + 2.8V 和 0.028nA),A 表示空态下组成单原子链的一个 In 的二聚体 (b)单原子 In 链生长在 Si(119)表面的原子结构示意图,箭头 R 和 D 分别表示双原子台阶边上再成键原子和 Si 的二聚体

### 4. 结 论

总之,利用退火后的 Si(001)向[110]方向偏 4° 角的表面作为模板,成功地制备了单畴的空间分布

均匀的 In 单原子链阵列,其空间周期性与衬底模板的周期结构相同.STM 原位分析表明 In 单原子链由 In 的二聚体组成.另外,衬底具有非常窄的台面和双原子层台阶边的特殊结构是形成单原子链的关键.

[ 1 ] Lee J R et al 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 196401  
 [ 2 ] Ohnishi H, Kondo Y and Takayanagi K 1998 *Nature* **395** 780  
 [ 3 ] Yanson A I, Rubio Bollinger G, van den Brom H E, Agrait N and van Ruitenbeek J M 1998 *Nature* **395** 783

- [ 4 ] Gambardella P , Dallmeyer A , Maiti K , Malagoli M C , Eberhardt W , Kern K and Carbone C 2002 *Nature* **416** 301
- [ 5 ] Marsico V , Blanc M , Kuhnke K and Kern K 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 94
- [ 6 ] Hoque E , Petkova A and Henzler M 2002 *Surf. Sci.* **515** 312
- [ 7 ] Gambardella P , Blanc M , Brunem H , Kuhnke K and Kern K 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2254
- [ 8 ] Wierenga P E , Kubby J A and Griffith J E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2169
- [ 9 ] Baski A A , Erwin S C and Whitman L J 1997 *Surf. Sci.* **392** 69
- [ 10 ] Li W J , Jiang J L , Zhou L , Zhao R G and Yang W S 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2574 ( in Chinese ) [ 李文杰、蒋金龙、周莉、赵汝光、杨威生 2002 物理学报 **51** 2574 ]
- [ 11 ] Gai Z , Zhao R G , Li W J , Fujikawa Y , Sakurai T and Yang W S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 125201
- [ 12 ] Chadi D J 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1691
- [ 13 ] Zandvliet H J W , van Dijken S and Poelsema B 1996 *Phys. Rev. B* **53** 15429
- [ 14 ] Folsch S , Winau D , Meyer G and Rieder K H 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2185
- [ 15 ] Hild R *et al* 2000 *Surf. Sci.* **454-456** 851
- [ 16 ] Baski A A , Nogami J and Quate C F 1991 *Phys. Rev. B* **43** 9316
- [ 17 ] Brocks G , Kelly P J and Car R 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2786
- [ 18 ] Evans M M R and Nogami J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7644
- [ 19 ] Jia J F , Xue Q K and Zhang S B 2002 *Physics* **31** 265 ( in Chinese ) [ 贾金锋、薛其坤、张绳百 2002 物理 **31** 265 ]
- [ 20 ] Horn-von Hoegen M *et al* 1999 *Surf. Sci.* **433-435** 475
- [ 21 ] Meyer zu Heringdorf F J *et al* 2001 *Surf. Sci.* **480** 103
- [ 22 ] Li J L , Liang X J , Jia J F , Liu X , Wang J Z , Wang E G and Xue Q K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2826
- [ 23 ] Wang J Z , Jia J F , Liu X , Chen W D and Xue Q K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235303
- [ 24 ] Marsico V , Blanc M , Kuhnke K and Kern K 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 94
- [ 25 ] Durr M , Hu Z , Biedermann A , Hofer U and Heinz T F 2001 *Phys. Rev. B* **63** R121315
- [ 26 ] Komura T , Yao T and Yoshimura M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 3579

## Growth of single domain monatomic In chain arrays on vicinal Si(001) surface\*

Dou Rui-Fen Jia Jin-Feng Xu Mao-Jie Pan Ming-Hu He Ke Zhang Li-Juan Xue Qi-Kun<sup>†</sup>  
( State Key Laboratory for Surface Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 24 June 2003 ; revised manuscript received 24 July 2003 )

### Abstract

Using a vicinal Si(001) surface with 4° miscut along [110] direction as a substrate, we have fabricated single-domain monatomic In chain arrays on a large scale. High-resolution scanning tunneling microscopic images reveal that the deposited In atoms preferentially form In dimers between the two neighboring Si dimer rows on the lower terrace along the step edge, due to the high coordination of these positions. Indium dimers remove dangling bonds of the Si dimers and saturate all In valency, and then develop into a long monatomic In chain along the step edge. It is worth highlighting that the ordered narrow terrace and the straight  $D_B$  steps edge are key to the formation of the monatomic In chains.

**Keywords** : monatomic In chains , vicinal Si surface , scanning tunneling microscopy

**PACC** : 6837 , 6865 , 6855

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60021403 ) and the Foundation from the Ministry of Science and Technology of China ( Grant No. 10134030 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : qkxue@aphy.iphy.ac.cn