

Initial Growth Behavior of Metals on Reconstructed Silicon Surfaces

Rui Zhang, Wei Hu, Yinghui Zhou*

Department of Physics, Xiamen University, Xiamen Fujian
Email: *yzhouxm@foxmail.com

Received: Apr. 8th, 2019; accepted: Apr. 21st, 2019; published: Apr. 28th, 2019

Abstract

In this work, the initial growth and structural evolution of Ag and Sn on reconstructed Si(111) surfaces were investigated under ultrahigh vacuum conditions with scanning tunneling microscopy. We studied the adsorption and nucleation of Ag and Sn on 7×7 surface at low coverage, and figured out the preparation condition for ordered Sn cluster arrays. The growth behavior of Ag and Sn on $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ reconstructed surfaces was further compared. In the light of the growth characteristics of Sn on $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn surface, a fabrication method of Sn layer with atomic thickness on Si substrate was proposed.

Keywords

Si(111), Ag, Sn, Nucleation, Scanning Tunneling Microscopy

硅基重构表面上金属初期生长行为研究

张 睿, 胡 蔚, 周颖慧*

厦门大学物理系, 福建 厦门
Email: *yzhouxm@foxmail.com

收稿日期: 2019年4月8日; 录用日期: 2019年4月21日; 发布日期: 2019年4月28日

摘要

本文利用超高真空扫描隧道显微镜, 研究了Ag和Sn两种金属在Si(111)衬底的不同重构表面上的初期生长和结构演变过程。通过观察低覆盖度下Ag和Sn在 7×7 表面上的吸附成核, 探索有序团簇阵列的制备条件。进一步比较两种金属在各自与硅形成的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 重构表面上的生长行为差异, 并根据其生长特性提

*通讯作者。

出一种在 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 表面制备单原子层厚 Sn 覆盖层的方法。

关键词

Si(111), 银, 锡, 成核, 扫描隧道显微镜

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硅基金属材料体系由于在电子器件等领域的广泛应用，一直是备受关注的重要研究课题。随着器件集成程度和性能要求的不断提高，人们希望通过外延生长的方式，在硅基底上制备高质量的金属低维结构，有效控制材料表面和界面的结构特性，优化和拓展其在微纳电子器件、光电子器件以及纳米催化等方面的应用。硅表面有多种重构相，其中 Si(111)-7×7 重构表面结构稳定，是研究常用的衬底之一[1]。利用 7×7 表面原胞作为模板，通过生长过程的精确控制，可以构造出严格周期性的金属全同量子点[2][3][4][5][6]，或制备具有陡峭界面的单晶相金属薄膜[7]。进一步改变生长条件或衬底表面结构，可以调控金属的吸附行为和生长动力学过程，从而获得新的硅基金属低维结构。例如，在 Ga 修饰的 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 重构表面上，Ag 会表现出准二维的生长模式，形成双原子层厚的纳米碟片阵列，并且其中存在着随尺寸变化的局域等离子体共振效应[8]。由于钝化了硅表面上的悬挂键， $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga 也为 Ga 后续的有序生长提供了一个良好的衬底条件[9]。而 Al 在 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 重构表面上可以通过 Si 顶戴原子的辅助，形成单原子层厚的 Al 薄膜[10]。为了考察衬底结构和温度等条件对金属成核生长的影响，我们采用超高真空外延生长方法在硅基底上进行金属沉积，利用扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)从原子尺度上观察 Ag 和 Sn 的初期生长和结构演变过程，对比其在不同硅基重构表面上的吸附选择和生长行为。

2. 实验方法

本文实验是在 Omicron 超高真空分子束外延与扫描探针显微镜联合系统中进行的，系统的本底真空为 3×10^{-10} mbar。我们选择 Si(111) 单晶片(MTI B-doped)作为衬底，化学清洗之后将其传入超高真空系统，采用直流加热的方式在 400°C 条件下对样品除气，随后加热到 1200°C 左右进行闪样处理，反复数次得到干净有序的 Si(111)-7×7 表面。高纯度的 Ag 和 Sn 通过加热蒸发至衬底表面，其中 Ag 采用自制蒸发源，将纯度为 99.9985% 直径为 0.25 mm 的银丝(Alfa Aesarstock No. 11468)缠绕在直径为 0.25 mm 的钨丝上，通过加热钨丝使得 Ag 受热蒸发；而 Sn 采用 K-Cell 蒸发源炉，将纯度为 99.9999% 的锡粒(Alfa Aesarstock No. 11009)放置于源炉坩埚中，加热至 800°C 得到稳定的 Sn 原子束。样品的温度可以通过对其直流加热进行调控。制备好的样品在超高真空条件下传送至 STM 扫描室进行表征分析。文中所示的 STM 图像均由钨针尖在恒流模式下扫描得到。

3. 结果与讨论

3.1. Si(111)-7×7 表面上 Ag 和 Sn 的初期生长

图 1(a) 为 0.2 ML Ag 在 Si(111)-7×7 表面上室温沉积后样品的 STM 图像。图中白色菱形表示一个 7×7 原胞的区域，可以看到，由于衬底表面结构的影响，Ag 基本被限制在 7×7 半单胞的区域内形成纳米

团簇。仔细观察发现, Ag 大多吸附在有层错的半单胞中, 而且表现出不同的尺寸和形态。其中较大的团簇直径为 1.65 ± 0.11 nm, 基本占据了半单胞的居中位置。而当半单胞内只有一个 Ag 原子吸附时, 由于其在不同高配位上的吸附能相近, 室温下 Ag 容易在半单胞内三个等价的吸附势阱间快速迁移[11], 在 STM 图像中显示为三角形的亮斑, 如图中白色圆圈所示。Ag 原子在表面上的迁移跑动在 STM 扫描过程中也能被捕捉到, 在图像中表现为半单胞内的模糊拖尾图样。如果适当提高衬底温度, Ag 在表面上的迁移将进一步加剧。**图 1(b)** 为将衬底加热到 150°C 时 Ag 沉积至 Si(111)-7 × 7 表面的 STM 图像。此时 Ag 可以克服 7 × 7 半单胞之间的能量势垒, 团簇发生兼并形成不规则的纳米结构。相比室温沉积后形成的 Ag 团簇, 其平面尺寸增大至 2.1~8.2 nm, 高度为 0.19~0.38 nm。

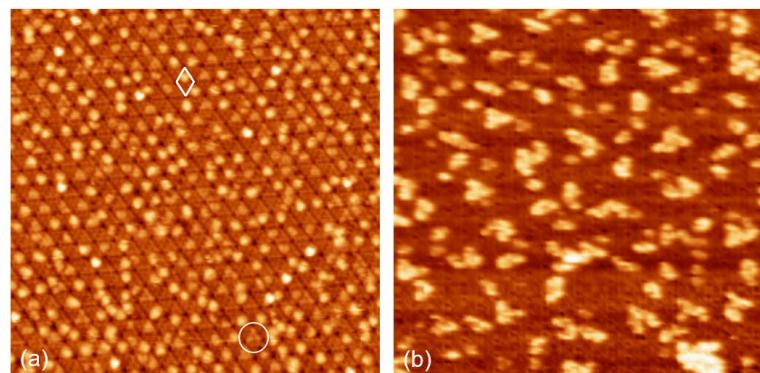


Figure 1. STM images of 0.2 ML Ag deposited on Si(111)-7 × 7 surface at room temperature and 150°C. Image sizes are 50 nm × 50 nm

图 1. (a) 室温和(b) 150°C条件下 0.2 ML Ag 沉积在 Si(111)-7 × 7 表面的 STM 图像, 图像尺寸均为 50 nm × 50 nm

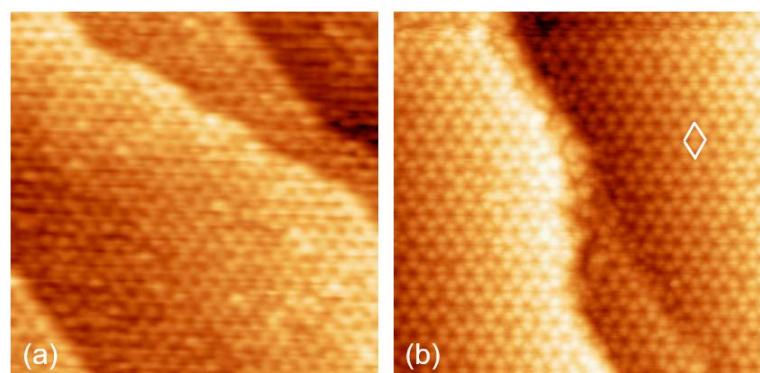


Figure 2. STM images of (a) 0.5 ML Sn deposited on Si(111)-7 × 7 surface at room temperature, and (b) annealed at 150°C. Image sizes are 50 nm × 50 nm

图 2. (a) 室温沉积 0.5 ML Sn 至 Si(111)-7 × 7 表面以及(b) 在 150°C 的温度下退火后表面的 STM 形貌图, 图像尺寸均为 50 nm × 50 nm

室温条件下, Sn 在 Si(111)-7 × 7 表面上的初期生长同样受限于衬底结构, 选择吸附在 7 × 7 半单胞内并在其中迁移跑动[12] [13] [14]。当沉积量提高至 0.5 ML 时, 如**图 2(a)** 所示, Sn 占据了大多数的层错和非层错半单胞, 而保留了角洞的位置未被覆盖, 在表面上形成了蜂窝状的排布。部分二聚体链由于 Sn 团簇的相连而分辨不清, 同时还有些杂散的 Sn 团簇随机地吸附在衬底表面上。将样品在 150°C 退火后, 表面上的 Sn 得以扩散至合适的位置, 在 7 × 7 的两个半单胞中形成了均匀的纳米团簇, 并按照衬底表面周期性结构排列成有序的团簇阵列, 如**图 2(b)** 所示, 而且角洞和二聚体链的位置上没有被占据, 成为了

Sn 团簇之间的分隔更加清晰可见。通过高线测量可知, Sn 团簇的大小为 1.60 ± 0.09 nm, 高度为 0.30 ± 0.05 nm。这样的团簇阵列较为稳定, 在 250°C 的退火温度下仍然能够保持结构的完整有序。

3.2. 局域重构表面上的成核生长

为了分析衬底表面结构对金属成核生长行为的影响, 我们在硅基底中引入少量金属制成局域重构表面, 比较金属在衬底不同结构区域的生长模式。

当 0.6 ML Ag 在室温下沉积到 Si(111)- 7×7 表面并在 400°C 退火后, 先前在衬底上形成的 Ag 团簇消失不见, 表面上出现了一些的岛状区域与凹陷区域, 如图 3(a) 所示。高分辨 STM 图像显示, 这两部分区域都具有 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 重构的结构特征[15]。可见这样的退火处理破坏了表面原有的结构, 衬底上的 Si 和 Ag 重新排列, 形成下陷的 Ag/Si 重构区域, 而多出的 Si 原子迁移到衬底表层, 与吸附的 Ag 构成具有 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 结构的岛。除了 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 的岛和洞, 其余区域仍然保持 7×7 结构。我们将这个表面作为衬底, 进一步在室温条件下沉积 0.2 ML 的 Ag, 样品表面形貌如图 3(b) 所示。可以看到, 7×7 区域内出现了许多大小为 1.69 ± 0.21 nm 的亮点。比对之前的实验观察可知, 这些亮点是 Ag 吸附在 7×7 半单胞中形成的纳米团簇。

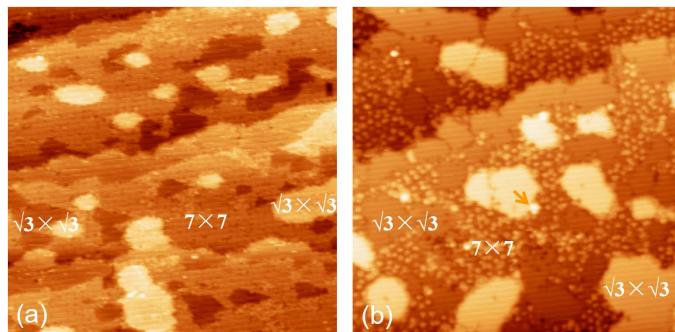


Figure 3. STM images of (a) Si(111) surface that mixed 7×7 and $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag phase, and (b) after deposition of 0.2 ML Ag at room temperature. Image sizes are $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$

图 3. (a) Si(111)- 7×7 与 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 共存表面以及(b) 室温沉积 0.2 ML Ag 后的 STM 图像, 图像尺寸均为 $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$

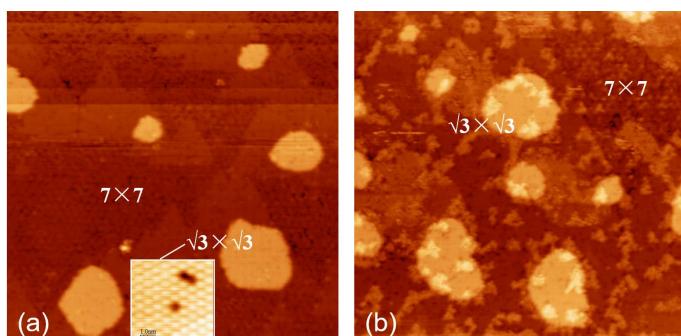


Figure 4. STM images of (a) Si(111) surface that mixed 7×7 and $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn phase, and (b) after deposition of 0.2 ML Sn at room temperature. Image sizes are $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, and $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ for the inset

图 4. (a) Si(111)- 7×7 与 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 共存表面以及(b) 0.2 ML Sn 室温沉积在该表面的 STM 图像, 图像尺寸为 $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, 插图尺寸为 $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$

而 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 区域内则仍然保持光滑洁净，没有发现 Ag 的沉积物，只是在区域的边界上可以观察到一些尺寸为 3.76 ± 0.35 nm 的颗粒，如图 3(b) 中橙色箭头所示。显然，Ag 在这两种不同的重构区域中表现出了不同的生长行为。对比在 7×7 表面，Ag 与 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 的结合能较低，沉积至 $\sqrt{3}$ 重构区域的 Ag 原子在区域内部快速迁移，直至到达区域边界时，由于受到 7×7 结构的阻碍，便在两种重构区域的交界处聚集形成较大尺寸的颗粒。而在完整的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上，室温时 Ag 会扩散迁移至台阶边缘堆积起来，移动的距离可以达到微米量级[16]。这种迁移行为在沉积温度小于 170 K 时变得缓慢，此时可以在表面上获得较高密度分布的 Ag 颗粒。

我们对 Sn/Si 样品做了类似的处理，将 0.2 MLSn 沉积到 Si(111)- 7×7 表面，随后在 450°C 的温度下将样品退火 5 分钟，表面上形成了一些三角形状的区域和凸起的岛，如图 4(a) 所示。在这些区域中可以分辨出两种不同的周期性结构，分别对应于 7×7 和 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的重构周期。岛的高度为 0.39 ± 0.05 nm，岛上的原子间距为 0.65 ± 0.05 nm，排列为 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 结构[17]。这些 Sn/Si 重构的区域和岛是由表面上的 Sn 团簇退化形成，而由于 Sn 的覆盖度较低，在局部区域仍然保留了衬底原有的 7×7 结构，构成了 7×7 和 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 共存表面。我们进一步将 0.2 MLSn 沉积到这个表面上，其结果如图 4(b) 所示。可以看到， 7×7 区域中仍然有 Sn 以原子团簇的形式存在，除此之外，Sn 在 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 重构区域中也有吸附，并排列形成了片状或链状的外延结构，其高度为 0.20 ± 0.02 nm。可见，相比于 Ag/Si 体系，Sn 与 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 之间具有较强的相互作用，这有利于 Sn 在其表面上的吸附成核，形成新的外延结构。

3.3. Sn 在 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 表面上的生长

鉴于 Sn 在 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 重构区域中可以稳定吸附，我们进一步制备完整的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 重构表面，考察 Sn 在其上的生长行为。Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 表面通过在 7×7 衬底上室温沉积~0.3 ML 的 Sn 后对样品在 450°C 的温度下进行退火处理得到，如图 5(a) 所示。从图像中可以看到表面的原子台阶，台面上光滑平整，高分辨 STM 图像清晰地显示出表面上 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 结构的原子排布以及存在的些许空位缺陷。近期实验研究表明，硅衬底上的 α -Sn 相是具有弱自旋轨道耦合的 Mott 体系[18]。在这个表面上进一步做 Sn 沉积，由于和 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 的相互作用，Sn 原子在表面上平铺排列形成片层状结构，如图 5(b) 所示。它们的边界形状并不规则，但高度较为一致，约为 0.22 ± 0.05 nm，与 Sn 在 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 局域重构表面上形成的外延结构高度相近。当 Sn 的沉积量增加，外延的 Sn 层保持高度基本不变，进一步侧向生长，相互连接形成单原子层厚的 Sn 覆盖层。

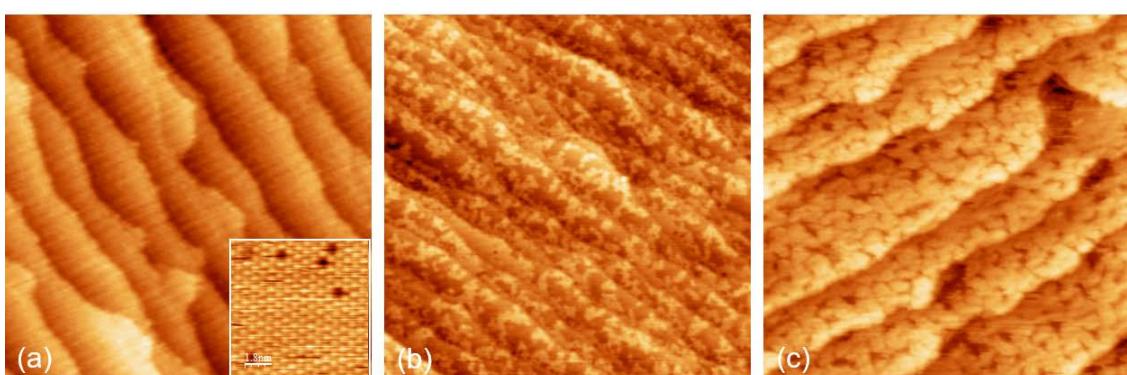


Figure 5. STM images of (a) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn surface and (b), (c) after deposition of 0.5~1.0 ML Sn. Image sizes are $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$, and $9 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$ for the inset

图 5. 在(a) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 表面上(b)、(c) 沉积 0.5~1.0 ML Sn 后样品表面的 STM 图像。图像尺寸为 $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ，插图尺寸为 $9 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$

4. 总结

本文利用扫描隧道显微镜对 Ag 和 Sn 两种金属在 Si(111) 重构表面上的成核生长行为进行比对分析。实验发现，在 Si(111)- 7×7 表面上室温沉积的 Ag 和 Sn 在低覆盖度时都受限于衬底结构，选择吸附在半单胞中形成团簇。Ag 和衬底的相互作用较弱，容易在表面上扩散而兼并成不规则的纳米结构。而 Sn 在适当的退火处理后可以在 7×7 半单胞中形成大小均匀的纳米团簇，排列成为有序的团簇阵列。在 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 重构区域中，Ag 的吸附能更低，室温下即会在表面上快速迁移堆积。而 Sn 原子可以稳定吸附在 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 表面上，平铺排列形成片层状的外延结构。我们进一步控制沉积条件，保持 Sn 的侧向生长模式，在硅衬底上获得了单原子层厚的 Sn 覆盖层。

参考文献

- [1] Dabrowski, J. and Mussig, H.J. (2003) Silicon Surfaces and Formation of Interfaces. World Scientific, Singapore.
- [2] Lai, M.Y. and Wang, Y.L. (2001) Self-Organized Two-Dimensional Lattice of Magic Clusters. *Physical Review B*, **64**, Article ID: 241404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.241404>
- [3] Li, J.L., Jia, J.F., Liang, X.J., Liu, X., Wang, J.Z., Xue, Q.K., Li, Z.Q., Tes, J.S., Zhang, Z.Y. and Zhang, S.B. (2002) Spontaneous Assembly of Perfectly Ordered Identical-Size Nanocluster Arrays. *Physical Review Letters*, **88**, Article ID: 066101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.066101>
- [4] Jia, J.F., Liu, X., Wang, J.Z., Li, J.L., Wang, X.S., Xue, Q.K., Li, Z.Q., Zhang, Z.Y. and Zhang, S.B. (2002) Fabrication and Structural Analysis of Al, Ga, and In Nanocluster Crystals. *Physical Review B*, **66**, Article ID: 165412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.165412>
- [5] Li, S.C., Jia, J.F., Dou, R.F., Xue, Q.K., Batyrev, I.G. and Zhang, S.B. (2004) Borderline Magic Clustering: The Fabrication of Tetravalent Pb Cluster Arrays on Si(111)- 7×7 Surfaces. *Physical Review Letters*, **93**, Article ID: 116103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.116103>
- [6] Chang, H.H., Lai, M.Y., Wei, J.H., Wei, C.M. and Wang, Y.L. (2004) Structure Determination of Surface Magic Clusters. *Physical Review Letters*, **92**, Article ID: 066103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.066103>
- [7] Bocirnea, A.E., Costescu, R.M., Apostol, N.G. and Teodorescu, C.M. (2019) Growth of Ag(111) on Si(111) with Nearly Flat Band and Abrupt Interface. *Applied Surface Science*, **473**, 433-441. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.167>
- [8] Qin, H., Gao, Y., Teng, J., Xu, H. and Wu, K. (2010) Laterally Tunable Plasmon Resonance in Confined Biatomic-Layer Ag Nanodisks. *Nano Letters*, **10**, 2961-2964. <https://doi.org/10.1021/nl1012129>
- [9] Tao, M.L., Tu, Y.B., Sun, K., Ye, J., Hao, S.J., Xiao, H.F., Wang, Y.L., Xie, Z.B. and Wang, J.Z. (2017) STM Study of the Ga Thin Films Grown on Si(111) Surface. *Surface Science*, **663**, 31-34. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.04.006>
- [10] Teng, J., Zhang, L., Jiang, Y., Guo, J., Guo, Q., Wang, E., Ebert, P., Sakurai, T. and Wu, K. (2010) Catalystlike Behavior of Si Adatoms in the Growth of Monolayer Al Film on Si(111). *The Journal of Chemical Physics*, **133**, Article ID: 014704. <https://doi.org/10.1063/1.3455231>
- [11] Zhang, C., Chen, G., Wang, K.D., Yang, H.W., Su T., Chan, C.T., Loy, M.M.T. and Xiao, X.D. (2005) Experimental and Theoretical Investigation of Single Cu, Ag, and Au Atoms Adsorbed on Si(111)- 7×7 . *Physical Review Letters*, **94**, Article ID: 176104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.176104>
- [12] Xie, Z.X. and Tanaka, K.I. (2001) Tin Atoms Adsorbed on a Si(111)- 7×7 Surface. *Surface Science*, **479**, 26-32. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)00905-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)00905-0)
- [13] Yoon, M., Lin, X.F., Chizhov, I., Mai, H. and Willis, R.F. (2001) Self-Assembled Nanodot Arrays on Si(111)- 7×7 Surfaces. *Physical Review B*, **64**, Article ID: 085321. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085321>
- [14] Yurtsever, A., Abe, M., Morita, S. and Sugimoto, Y. (2017) Atom Manipulation Method to Substitute Individual Adsorbate Atoms into a Si(111)-(7 \times 7) Substrate at Room Temperature. *Applied Physics Letters*, **111**, Article ID: 233102. <https://doi.org/10.1063/1.5008503>
- [15] Zhang, H.M., Gustafsson, J.B. and Johansson, L.S.O. (2006) Surface Atomic Structure of Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. *Physical Review B*, **74**, Article ID: 201304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.201304>
- [16] Belianinov, A., Unal, B., Ho, K.-M., Wang, C.-Z., Evans, J.W., Tringides, M.C. and Thiel, P.A. (2011) Nucleation and Growth of Ag Islands on the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Phase of Ag on Si(111). *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23**, Ar-

- ticle ID: 265002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/26/265002>
- [17] Profeta, G., Continenza, A., Ottaviano, L., Mannstadt, W. and Freeman, A.J. (2000) Structural and Electronic Properties of the Sn/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ Surface. *Physical Review B*, **62**, 1556.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.1556>
- [18] Jäger, M., Brand, C., Weber, A.P., Fanciulli, M., Dil, J.H., Pfntür, H. and Tegenkamp, C. (2018) α -Sn Phase on Si(111): Spin Texture of a Two-Dimensional Mott State. *Physical Review B*, **98**, Article ID: 165422.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.165422>

Hans 汉斯

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN: 2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱：ms@hanspub.org