

用扫描隧道显微镜对材料进行表面修饰的研究

马自力 竺长新 沈健 庞世瑾
(中国科学院北京真空物理实验室 北京 100080)

薛增泉
(北京大学无线电电子学系 北京 100871)

1992年3月26日收到

SURFACE MODIFICATION ON GRAPHITE WITH SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

Ma Zili, Zhu Changxin, Shen Jian, Pang Shijin

(Beijing Laboratory of Vacuum Physics)

Xue Zengquan

(Dept. of Radio-electronics, Beijing University)

Abstract

STM has been proved to be a powerful method for surface modification and atomcraft. In order to study the mechanism of surface modification on materials with STM, we use W, Pt, Au and Cu tips as the STM tips. The field evaporating threshold values of these four materials have a tendency to be sequentially smaller. Voltage pulses are applied between the tip and the sample while scanning, and some new phenomenon have been found. Detailed explanations are given.

Keywords Scanning tunneling microscopy, Surface modification

摘 要

扫描隧道显微镜 (STM) 是对材料表面进行表面修饰 (surface modification) 和表面原子操纵 (atomcraft) 的重要工具。为了了解其机理, 选择了场蒸发阈值从大到小有代表性的钨、铂、金、铜做针尖, 扫描过程中在针尖与石墨表面之间施加针尖为正的脉冲电压, 获得了一些新现象, 并对实验结果作了比较, 从而在一定程度上确定了脉冲制 STM 表面修饰实验中针尖与样品之间电场的重要作用。

关键词 扫描隧道显微镜 表面修饰

1 引言

自1982年 Binning 和 Rohrer^[1]发明扫描隧道显微镜 (STM) 后, 它已被广泛应用在金属、半导体和生物样品的表面形貌研究中, 并已取得了许多十分令人瞩目的成果^[2]。近年来随着 STM 技术的发展, 特别是1986年 Abraham^[3]等开始利用 STM 对样品进行表面加工后, STM 在纳米级表面修饰中的应用已越来越成为人们瞩目的焦点。目前用 STM 进行表面纳米级加工的技术主要有: 1) 针尖与样品表面进行轻微机械碰撞; 2) 在针尖与样品间加大电流; 3) 在针尖与样品间施加脉冲电压。利用这几种方法, 人们已经用 W、Pt、Pt-Ir 合金和 Au 针尖对半导体硅、金属金、层状物石墨以及非晶玻璃等多种样品进行表面纳米加工, 并得到了许多规律性认识, 尤其令人瞩目的是 IBM 的 Eigler^[4]等在超高真空和极低温度环境下, 利用施加脉冲电压, 可控

制地移动吸附在 Ni 单晶上的 Xe 原子, 以及 HITACHI 的研究人员用脉冲电压使 MoS₂ 的 Mo 原子组成“和平91”的字形。所有这些结果, 都表明了 STM 在表面修饰和表面原子操纵上有广阔的应用前景。但直到目前为止, STM 微细加工作用机理仍不清楚, 而这种机理在理论和实际中都极其重要, 为此, 选择了钨、铂、金、铜针尖, 对高定向石墨样品进行脉冲电压表面修饰, 在脉冲参数改变的条件下, 观察针尖与样品的作用, 并对实验结果进行比较。

2 实验介绍

利用针尖为正的脉冲电压, T. C. Shen^[6]等在钨针尖与石墨样品相距 2.5~20nm 脱离隧道态的条件下, 在 1.33Pa 的真空中施加 30~140V 的脉冲电压, 观察到直径通常在近 10nm 的表面损坏, 同时伴随着一些几个原子尺寸的小洞出现, 他们用场离子发射的观点作了解释。作者所在的小组^[6]在钨针尖与石墨样品处于隧道态时, 施加几伏的脉冲电压, 观察到洞与突起交替出现的现象, 并给出了电场作用的解释。而 H. J. Mamin 等^[7]用金和铂针尖对单晶金表面作用获得突起, 这与钨针尖使金表面产生小坑^[8,9]是不同的, 说明了针尖材料在表面改性中所起的作用。本实验更进一步的选择了场蒸发阈值从大到小的钨、铂、金、铜 4 种材料做针尖, 从而看出针尖的材料的重要性。

实验使用的仪器为中科院化学所研制的 CSTM-9000, 在其上安装了脉冲施加装置。钨尖是用 0.2mm 直径的钨丝经电化学腐蚀方法得到, 而铂、金、铜则是用机械剪切的方法获得针尖的。所用石墨样品为美国联合碳化公司的高定向石墨 (HOPG) ZYA, 脉冲发生器直接加在针尖与样品之间 (针尖接正极), 脉冲电压均在扫描过程中施加 (这时针尖与样品间距 0.3~0.6 nm), 幅度在 4~15V, 脉宽在 0.1~20 μ s 之间。针尖在施加脉冲电压前后均用 SEM 检测, 以确信针尖与样品没有发生机械碰撞。由于针尖对实验结果有很大影响, 为了减少这种随机性, 除了 SEM 检测外, 所有实验结果都是用那些保证在施加脉冲前后均能容易地得到石墨原子象的针尖得到的。实验一律采用恒定电流工作模式。发表的均为未经处理的原始图象。

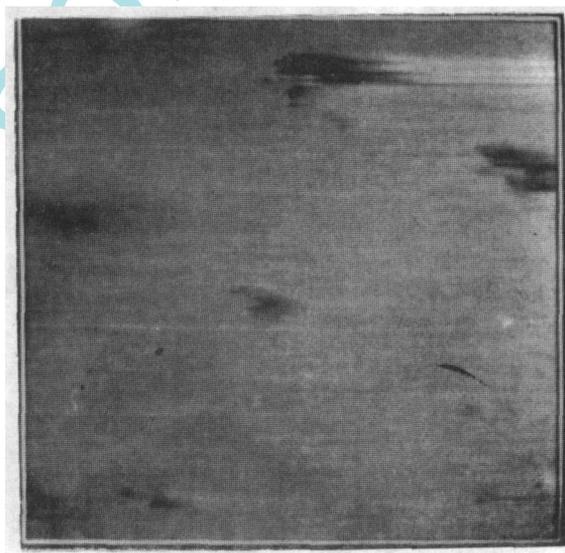


图1 四个从上到下由小脉冲 (4V, 2 μ s) 依次产生的洞, 图中显示出它们由大到小的趋势。扫描范围为 35nm \times 50nm

Fig. 1 Four holes, which have a tendency to be sequentially smaller, are made by small pulses (4V, 2 μ s) in an area of 35nm \times 50nm by W tip

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

钨尖在脉冲电压小于 5V 时, 使石墨表面形成洞。连续的脉冲产生的一系列洞具有从大到小的趋势 (图1)。脉冲



图2 脉冲电压为7V，脉宽为 $2\mu\text{s}$ 时，在石墨表面出现洞与突起交替产生的新现象
 (a) 7V， $1.2\mu\text{s}$ 脉冲在石墨表面产生了一个洞，扫描范围 $40\text{nm}\times 42\text{nm}$
 (b) 在同一区域用相同参数的第二个脉冲产生了一个突起 (c) 第三个脉冲又产生了一个洞 (d) 第四和第五个脉冲分别产生了一个突起和一个洞，扫描范围 $60\text{nm}\times 64\text{nm}$

Fig. 2 A new phenomenon that the holes and hillocks are made alternately by W tip.
 The pulse parameter is 7V, $2\mu\text{s}$; (a) - (c) $40\text{nm}\times 42\text{nm}$ (d) $60\text{nm}\times 64\text{nm}$

电压在5~10V之间时，则出现洞与突起交替产生的现象(图2)。当脉冲电压大于10V，洞的尺寸明显增大，而且每次脉冲对洞周围样品表面都影响很大，说明针尖与样品的作用很强。图3中A、B为大脉冲产生的表面特征，在第一个脉冲产生洞A后，第二个脉冲产生的洞B中央有小的突起，成为一个环状特征；铂尖在石墨表面同样形成洞，但洞的尺寸与深度均小于相同条件下钨尖形成的洞。图4(b)是用铂尖在垂直于石墨台阶方向形成的三个洞；金尖在小于

6V 时一般都形成伴有突起的洞 (如图5所示)。而当脉冲大于6V 时,则一般都形成一个突起或许多小突起的集合 (图6)。对于铜的针尖,则都在石墨表面产生突起。图7 (b) 中第二突起与第一突起形状不同,这可能与脉冲造成的针尖的变化有关。实验中还发现,脉冲宽度对针尖与样品的作用影响不大。

3. 2讨论

(1) STM 的电场计算

在 STM 中,实际的扫描针尖一般都是一个附着在宏观探针上的微探针。为简化起见,将它们分为两种类型:第一类的高度大于其曲率半径;第二类则可设想成一个在平面上的半球。对于第二类微探针,针尖附近的电场大约是支撑它的平面附近电场的3倍。而第一类探针附近的电场则远大于其支撑平面附近的电场。若将针尖看作双曲面,而样品当作平面,则拉普拉斯

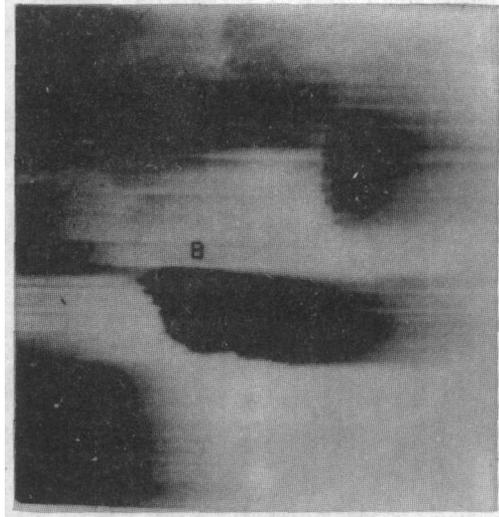


图3 在第一个脉冲 (11V, 2 μ s) 产生了一个洞后,相同参数第二个脉冲产生的洞中有一个突起。扫描范围66nm \times 66nm

Fig. 3 With large voltage pulse (11V, 2 μ s), two large holes are made. a protrusion could be seen in the second hole. The scanning area is 66nm \times 66nm

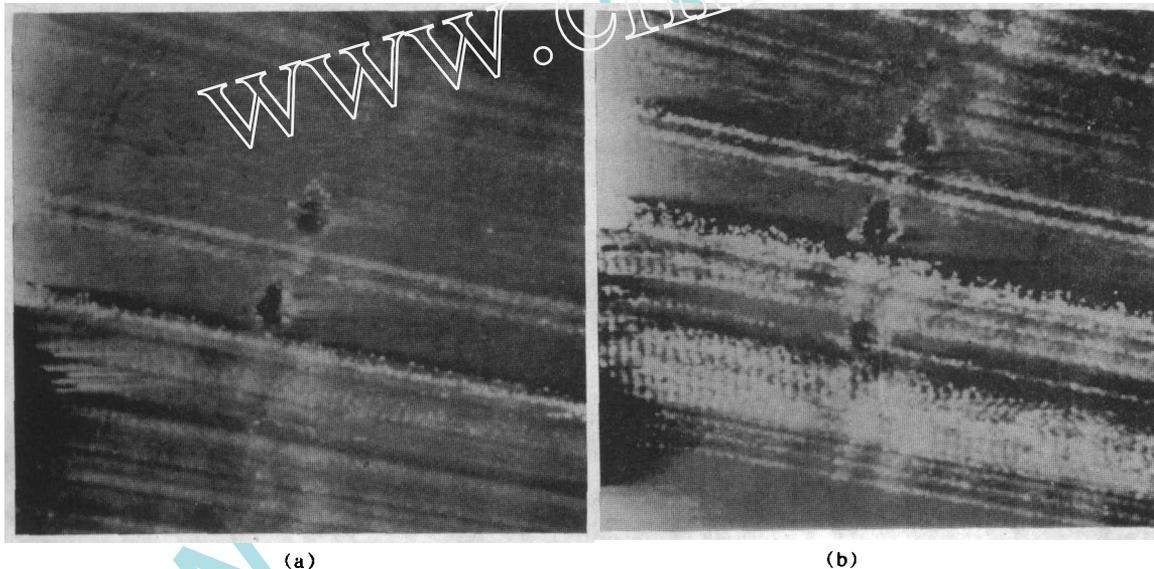


图4 铂针尖沿垂直于石墨台阶方向产生小洞。扫描范围200nm \times 200nm, 脉冲参数为6V, 10 μ s
(a) 前两个洞 (b) 继之产生第三个洞

Fig. 4 Three holes are made perpendicular to the direction of graphite steps by Pt tip.
Pulse parameter is 6V, 10 μ s, the displayed area is 200nm \times 200nm

方程在球坐标系中有精确解, 针尖附近电场强度为:

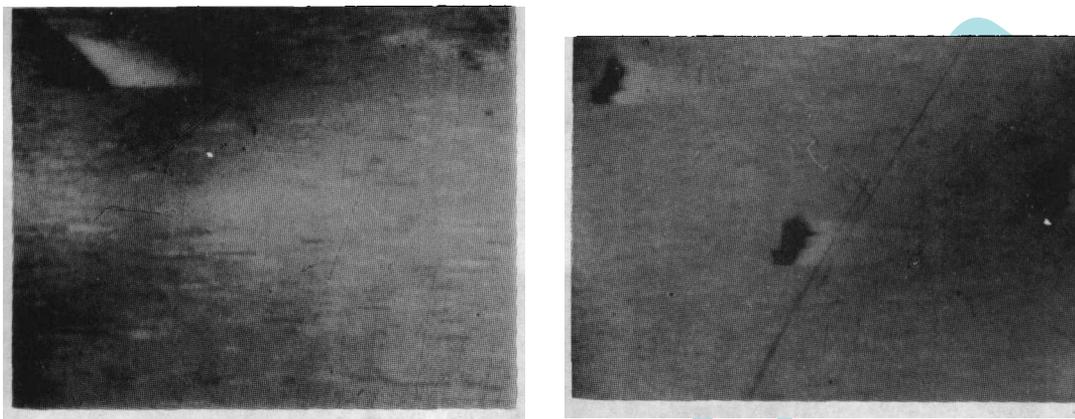
$$E_z = V/D$$

其中

$$D = D(R, s) = \frac{s}{2} \frac{(1-\eta^2)}{\eta} \ln \frac{1+\eta}{\eta}$$

$$\eta = 1/\sqrt{1+R/s}$$

这里 R 是针尖曲率半径, s 是针尖与样品距离。



(a)

(b)

图5 脉冲电压小于6V时, 金尖在石墨表面产生的伴有突起的小洞, 脉冲参数为5V, 5 μ s

(a) 扫描范围为45nm \times 37nm (b) 扫描范围为67nm \times 47nm

Fig. 5 When pulse voltage is smaller than 6V, only holes with higher parameter can be created by Au tip (a) 45nm \times 37nm (b) 67nm \times 47nm

(2) 实验结果解释

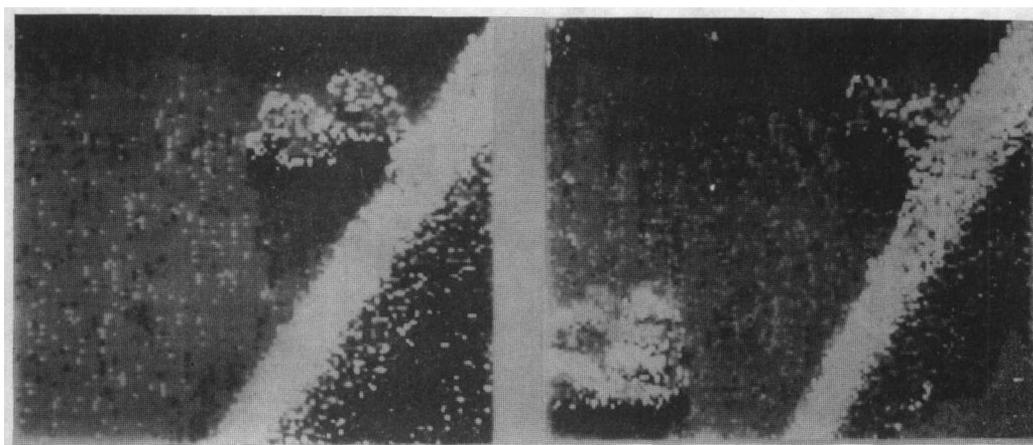
从上面的计算中可以看出, 5V 以上脉冲电压的施加, 将在针尖与样品间建立一个几十伏每纳米的强电场。钨、铂、金、铜的场蒸发阈值分别为78.6, 62.6, 45.4, 31.2V/nm。由于钨和铂的场蒸发阈值较高, 因而脉冲电压很难使其发生场蒸发, 这样就不能在样品表面形成突起。但脉冲电压在针尖与样品间建立的电场将吸引电场在样品有效作用区域内的电子, 使该区域产生一个瞬时正离子区。在正离子被中和前, 电场对这些正离子的推斥作用形成一个四周较高的洞(如图2(a)、图4所示), 若电场更高一些, 则场离化的原子被电场加速轰击样品表面, 并使部分样品原子溅射至针尖表面, 这些原子在下一脉冲中被场脱附而覆盖在洞的位置形成突起, 这就是在图2中所看到的洞与突起交替产生的现象。对于场蒸发阈值较小的铜, 则脉冲电场使针尖发生场蒸发, 从而在样品表面形成突起。场蒸发阈值介中的金, 当电场未达到场蒸发阈值时, 形成如图5所示的洞, 当电场达到场蒸发阈值时, 就在样品表面形成图6的突起。但目前尚无有力的手段来验证突起的成



图6 脉冲参数大于6V时, 金尖在石墨表面产生由许多小突起形成的包扫描范围38nm \times 38nm, 脉冲参数8V, 10 μ s

Fig. 6 When pulse voltage is larger than 6V, large hillocks are created by Au tip in an area of 38nm \times 38nm

分,因为它们实在太小(纳米级)。



(a) (b)
图7 由铜尖产生的典型突起,脉冲参数5.6V, 0.6 μ s

(a)、(b)是连续产生的两个突起,范围为31nm \times 29nm

Fig. 7 Typical features made by Cu tip are shown in an area 31nm \times 29nm
The pulse voltage is 5.6V, 0.6 μ s

4 结语

扫描隧道显微镜在表面修饰和表面原子操纵中的应用非常重要,为了进一步了解其中的机理,分别选用了钨、铂、金、铜等材料制成的针尖,在扫描过程中,在针尖与样品之间施加针尖为正的脉冲电压,通过实验发现:随着针尖材料场蒸发阈值的减小,针尖通过脉冲电压在样品表面形成突起的可能性也随之增大,这种突起被认为是由场蒸发的针尖材料形成的,而场蒸发阈值较高的材料如钨和铂等则难以形成突起,但针尖与样品间的电场却能在样品表面形成洞。实验中还注意到:1)洞或突起的形成对脉冲电压有一个阈值要求,这个阈值与针尖的状况有很大关系,而脉冲宽度则对洞的形成影响很小。2)针尖的状况在STM表面改性中起着重要的作用,但目前对这种作用尚无定量的估算。

中科院化学所的白春礼研究员和戴长春博士在实验的准备过程中给予了许多帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Binning G, Rohrer H, Gerber Ch et al. Appl Phys Lett, 1982, 40: 188.
- 2 Rohrer H. Proceedings of STM' 91.
- 3 Abraham DW, Mamin HJ, Ganz E et al. IBM J Res Dev, 1986, 30: 492.
- 4 Eigler DM, Schweizer EK. Nature, 1990, 344: 524.
- 5 Shen TC, Brookenbrough RT, Hubacek JS et al. J Vac Sci Technol, 1991, B9 (2): 1376.
- 6 Shen J, Zhu C, Ma Z et al. Vacuum (to be published).
- 7 Mamin HJ, Chiang S, Birk H et al. J Vac Sci Technol, 1991, B9 (2): 1398.
- 8 Emch R, Nogami J, Dovek MM et al. J Microsc, 1989, 152: 129.
- 9 Li YZ, Vazquez L, Piner R et al. Appl Phys Lett, 1989, 54: 1424.