

# 扫描隧道显微术最新进展与原子搬迁<sup>1)</sup>

白春礼

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

**摘要** 自从扫描隧道显微镜(STM)问世以来,已陆续发展了一系列新型扫描探针显微仪器,如原子力显微镜(AFM)、磁力显微镜(MFM)、摩擦力显微镜(LFM)等等。这些显微仪器不仅能以极高分辨率研究样品表面的形貌和物理化学性质,而且最近几年还被成功地用于操纵单个的原子和分子。文章着重介绍了STM在这方面的进展情况。

**关键词** 扫描隧道显微镜, 进展, 原子搬迁

**Abstract** Since the invention of the scanning tunneling microscope (STM) a series of novel scanning probe microscopes have been developed such as the atomic force microscope(AFM), magnetic force microscope(MFM), lateral force microscope(LFM), etc. These microscopes not only allow the study of surface topography and physical and chemical properties with very high resolution, but also have been successfully used to manipulate individual atoms and molecules. This review covers the progress of STM applications in this area.

**Key words** Scanning tunneling microscope, Progress, Atomic manipulation

## 1 扫描隧道显微术的最新进展

自从1981年第一台扫描隧道显微镜(STM)问世以来,其技术本身发展迅速,在许多领域中的应用日新月异。1986年以后,在STM的基础之上,已陆续发展出一系列新型显微镜,它们都是利用探针与待测样品之间的相互作用以及探针相对于样品的扫描和定位特性,来研究样品表面的结构和各种相关性质。

根据探针与样品之间的电、光、力、磁、热等相互作用,目前已发展出能监测探针与样品原子间斥力梯度的原子力显微镜(AFM),能对摩擦力进行成像的摩擦力显微镜(LFM),能对磁力进行成像的磁力显微镜(MFM),能对静电场进行成像的电力显微镜(EFM),能对界面进行无损成像的弹道电子发射显微镜(BEEM),能克服半波长局限的扫描近场光学显微镜

(SNOM),能探测离子通道的扫描离子电导显微镜(SICM)和能对微区热量进行探测的扫描热显微镜以及扫描分子显微镜、范德瓦耳斯显微镜等等。这些显微仪器的出现,构成了新的扫描探针显微镜家族,为在纳米级尺度上研究表面结构和相关性质,提供了有力的工具<sup>[1,2]</sup>。

这些新型显微仪器不仅能在纳米级尺度上对表面结构成像,并研究表面性质,而且在最近几年,以STM为代表的扫描探针显微镜在表面纳米级加工方面的进展也很快,并取得了一系列重要的成果,引起科学界的广泛关注<sup>[3]</sup>。

STM不仅可以在各种样品表面上进行直接刻写,并诱导淀积和刻蚀等,而且它还可以把吸附在表面上的吸附质(如金属小颗粒、原子团

1) 中国科学院“八五”重大项目,国家自然科学基金资助项目。

1994年12月20日收到初稿,1995年1月25日收到修改稿。

及单个原子等)从表面某处移向另一处,即对这些小粒子进行操作。STM 在这些方面的应用,为实现用不同材料的微小粒子构造器件的研究计划提供了有用的工具,它还可用来研究粒子之间或粒子与衬底间的相互作用。

表面上最简单的吸附质是单个原子,运用 STM 可以按照人们的意愿有目的地移动这些单个原子。STM 装置中针尖与样品间总是存在着一定的作用力,它由范德瓦耳斯力和静电力两部分组成。调节针尖的位置和偏压就有可能改变这个作用力的大小和方向,而沿着表面移动单个原子所需的力要比使该原子离开表面所需的力小,这样通过调节针尖的位置与偏压就有可能运用它来移动吸附在表面上的原子,而不使它们从表面上解离。移动操作的最终结果必然可以使表面上吸附的原子按照一定的规律进行排列。

## 2 原子搬迁

### 2.1 氙原子搬迁

Eigler 和 Schweizer<sup>[4]</sup>研究了吸附在金属镍(110)面上的氙(Xe)原子。选择这个体系是因为 Ni(110)面的表面势起伏大小合适,使得 Xe 原子易于在其上移动。实验是在超高真空环境和极低温度(4K)下进行的,这是为了使由于残余气体吸附而产生的污染足够小,因而在几星期内不影响实验。在极低温度下,经一定量 Xe 气暴露后, Ni(110)表面将有 Xe 原子吸附,在 0.01V 偏压和 1nA 的隧道电流条件下,针尖和 Xe 原子间的作用力非常弱,在成像过程中, Xe 原子基本不移动。

为了移动某个 Xe 原子,就必须增加针尖与它的作用力。当针尖扫描至该原子上面时,停止移动,然后增加参考电流的大小,这时 STM 的反馈控制系统必然要驱动针尖向 Xe 原子移动,以增加隧道电流,最后达到新的稳定状态。在此新的状态下,针尖与对应 Xe 原子的作用力增大了,此时再移动针尖,对应 Xe 原子将随之移动到新的位置。停止移动针尖并将其恢复

到原来高度,由于作用力的降低,对应的 Xe 原子将停留在新的位置,而不会再随针尖移动,此后针尖就可移向别的氙原子进行新的操作。这样就可用 STM 系统有目的地移动吸附在 Ni(110)面上的 Xe 原子。Eigler 和 Schweizer 就是用这个办法,通过将参考电流升至  $1-6 \times 10^{-8}A$ ,并以 0.4nm/S 的速度移动针尖,成功地移动了吸附在 Ni 表面上的 Xe 原子。在此基础上,他们在世界上首次用单个原子成功地排列出了 IBM 的图样。

在移动 Ni 上吸附的 Xe 原子时发现,尽管所用针尖最尖端处原子的性质与结构并不清楚,但对一给定针尖和确定偏压,总是存在一临界高度,只有当针尖与 Xe 原子之间的间距小于此临界高度,即参考电流增加到一定程度时, Xe 原子才有可能被移动。初步的研究还发现,偏压的大小和方向对临界高度影响不大,这说明针尖与 Xe 原子之间的作用力可能主要是范德瓦耳斯力。

用 STM 针尖在表面上移动氙原子的机理是,在针尖样品间距在临界高度时,观察到的横向移动是由于振动激发所致。而在针尖样品间距更进一步变小时则没有横向移动,这是因为当针尖接近样品表面时,增加了范德瓦耳斯吸引力。热辅助的电致徙动是与目前所观察到的所有现象都不矛盾的唯一机理。

### 2.2 铁原子搬迁

美国 IBM 公司的科学家用 STM 在 Cu(111)表面上把铁原子排列成一个圆环形状,工作温度为 4K。在用 48 个铁原子构成的圆环中,铁原子之间的距离是基底铜原子最近距离 0.255nm 的 3.7 倍,即约为 0.9nm。铁原子与铁原子之间的斥力使得它们不能排列得更紧密。铜基底上的吸附位是六角网格状的,在此种吸附位上,能构成最佳的圆环形状的铁原子间距正好是 0.9nm。

从 STM 图像中还可以看到,在铁原子构成的圆环内存在波纹状的图案。我们知道在获取表面的形貌像时,STM 针尖的运动轨迹对应于表面守恒电子态密度的轮廓,而态密度取决

于电子在表面所利用的波函数振幅的平方。所观察到的波纹与对在一个环状箱中的粒子所预期的结果一致。

### 2.3 硅原子搬迁

另外一种具有原子级分辨率的操纵办法是场致脱附。很早以前，场离子显微镜中就已经使用场致脱附和场致蒸发技术。STM 能够对表面成像并能将针尖放到感兴趣的位置上，它的这种能力提供了选择性场致脱附的可能。通过在针尖和选择的部位之间施加一个电压脉冲，可以产生所需要的高电场（大约  $1\text{V}/0.1\text{nm}$ ）。

为了移动表面某一部位的原子，必须通过针尖的作用，来减弱它与基底联接的键力，通过施加一个接近阈值的电压脉冲来移走它。进行这项实验所需的 STM 针尖不仅要非常尖锐，而且也要十分干净。针尖上有氧化物或其他表面污染物，可能不会对成像工作产生太大的影响，但对操纵原子来说则不能使用。图 1 是一系列原子尺度的表面加工图像。实验中样品与针尖距离大约为  $0.1\text{nm}$ ，电压脉冲为  $1\text{V}$ 。图 1 (a) 是  $\text{Si}(111)-7 \times 7$  表面的图像，在右下角有一个缺陷（黑色区域），我们将其作为一个标记，用来表明这一系列图像都是在同一个区域采集的。图 1(b) 是当针尖移到箭头所示位置时，通过施加一电压脉冲，移走了三个硅原子，留下第 4 个原子在针尖下方。这留下的第 4 个原子处于一种不稳定的构型，因而向左边迁徙，占据了  $7 \times 7$  晶胞的“中心吸附原子”位 [图 1(c)]。通过施加第二个电压脉冲，再把这个原子移走 [图 1(d)]。最后，用另一个脉冲移走一个“角吸附原子” [图 1(e)]。

研究发现，一般说来，对于硅原子，特别是对硅原子团来说，STM 不能将移走的原子放回去重新形成原来的结构。虽然可以将已移走的原子团放回原来所在的位置，但是这个原子并不能形成原来那样的键。这是因为在把一些原子移走后，无论是基底还是被移走的原子团都已发生了重新成键现象。重新放回原子必须克服在它们原来位置上的活化势垒。然而，如

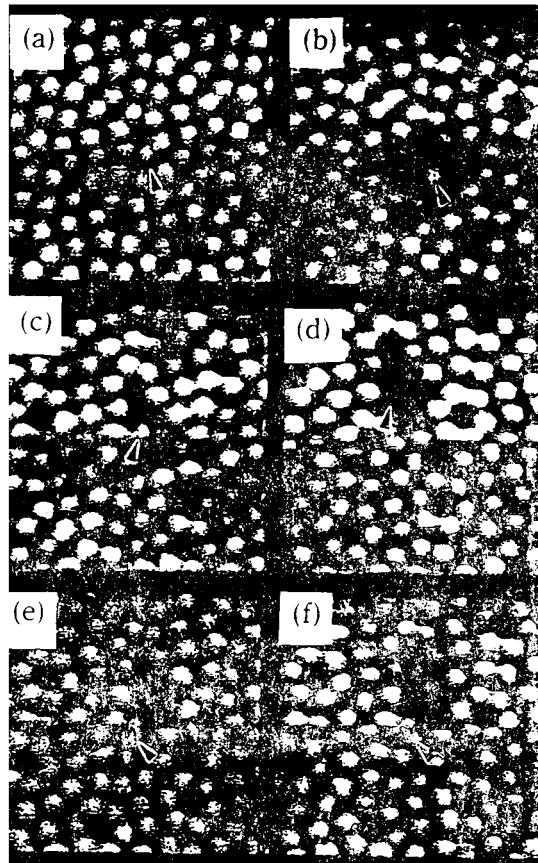


图 1 在室温下获得的一系列  $\text{Si}(111)$  表面上进行原子操纵的 STM 图像<sup>[5]</sup>

图 1(f) 所示，在移走单个原子时，通过把针尖移到空穴上并加一个负脉冲到样品上，也会偶而出现原子与原来的位置互相匹配的情况。

虽然硅和氙原子的操纵都涉及到针尖样品相互作用和电压脉冲，但转移这两种原子的机理显然不同。氙原子的移动方向与隧道电子的方向相同，而硅原子的移动则与隧道电子的方向相反。如前所述，一般地说，局域加热对吸附的原子是非常重要的影响因素，因而吸附的原子是容易受电子激发的。

### 2.4 硫原子搬迁

运用其他方式仍可对单原子进行操作。日本科学家在室温下，已成功地运用加电场脉冲的方法在二硫化钼晶体表面上书写 Peace 91 字样，字体小于  $1.5\text{nm}$ 。将距表面仅  $0.3\text{nm}$  的 STM 针尖对准硫原子，然后加一强电场脉冲，

电场将推开围绕该原子的电子使之离子化,离子化的硫原子会在晶体表面上消失掉,由这些消失掉的原子的空位就可组成各种结构.该技术为研制高密度数据存储器件提供了科学依据.

### 2.5 一氧化碳分子搬迁

运用同样的方法在表面上移动分子也是可能的.在移动 Ni 表面上吸附的 Xe 原子后, Eigler 和 Schweizer 又成功地移动了吸附在铂表面上的 CO 分子,并用这些分子排列成“人”形结构(图 2).实验发现,CO 分子是直立在表面上的, O 原子在上面,“人”形结构中的 CO 分子间距约为 0.5nm, CO 分子排成的“人”形从头至脚高为 5nm.移动分子同样是靠增加隧道电流从而减小分子与衬底间的结合力,增加针尖与分子间的作用力,使分子随针尖的移动而移动来实现的.当然,并不是任何吸附体系都可以用上述方法进行操作的,例如吸附在 Ni 上的 O 原子就很难被移动.



图 2 用 CO 分子排成的“分子人”

### 2.6 铈分子搬迁

人们对如何使单个的分子在不同的状态之

间可逆转换,并且分子本身不被破坏十分感兴趣.因为这种可逆过程可被用于在原子或分子水平上制造逻辑元件或存储元件.

IBM 公司的莫元武博士研究了铈分子在 Si(001) 表面上的离解和重新取向. STM 针尖使在表面上的单个铈分子二聚体在两种正交取向之间可逆旋转.

### 2.7 有机分子搬迁

用 STM 可以选择特定的吸附分子,探测它的电子态,并离解它,然后观察离解产物.十硼烷分子 ( $B_{10}H_{14}$ ) 吸附在 Si(111)- $7 \times 7$  表面上的 STM 实验已证明了这种可能性.当大约 0.01L 的十硼烷吸附在表面上时,单个的分子一般吸附在缺陷部位.在选择的特定吸附分子上,通过在场发射模式(大于 4V)下操作 STM,可以观察到吸附分子的移动、离解成断片以及形成原子簇等几种现象.

### 2.8 水分子搬迁

在另外一些场合,如果把 Si(111)- $7 \times 7$  表面暴露到水气氛中,水分子 ( $H_2O$ ) 将在该表面上解离吸附成 H 和 OH 断片,与表面的悬键相联.当保持隧道电流守恒并使用较高的正样品偏压 ( $> 3V$ ) 在这些位置上扫描时,可以将这些吸附的断片移走,重新产生悬键,因此在这些表面上重新出现局域反应性能.用这种方法在每个  $7 \times 7$  晶胞的适当位置能重新建立 6 个悬键.另外,这种方法能加速吸附质的扩散.

这样一种方式可用于表面的纳米加工.例如,首先用这种方法使表面钝化,然后通过场致脱附的办法将吸附质移走,在表面上形成由悬键所构成的图案,再引入新的化学品与悬键相互作用,从而“冲洗”出图案.

### 参 考 文 献

- [1] 白春礼著,扫描隧道显微术及其应用,上海科技出版社,(1992).
- [2] 白春礼,物理,22(1993),460.
- [3] C. Bai, R. Colton and Y. Kuk eds., *J. Vac. Sci. Technol.* B12 (1994), 1439.
- [4] D.M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature*, 344 (1990), 524.
- [5] Ph. Avouris, I.-W. Lyo, *Appl. Surf. Sci.*, 60/61, (1992), 426.