

研究单原子分子表面扩散运动的 时域隧穿电流谱方法*

王克东 张春 雷明德 肖旭东[†]

(香港科技大学物理系 香港)

摘要 以单个 Cu 原子在 Si(111)(7×7)层错半单元(F-HUC)内的随机扩散运动研究为例,演示了一种新的可以测量快速扩散运动的扫描隧道显微镜方法——时域隧穿电流谱方法.运用这种方法可定量地检测纳米局域区域内单原子分子的表面扩散运动,跳跃频率的测量范围达到 $1-10^4$ Hz,比过去已有的用扫描隧道显微镜研究表面扩散的方法提高三个量级.这种方法将会使人们在原子尺度下对快速扩散运动比如氢原子的量子扩散运动获得更进一步的理解.

关键词 半导体表面,表面热力学,扩散,扫描隧道显微镜

Time-dependent tunneling spectroscopy for studying surface diffusion of single particles confined in nanostructures

WANG Ke-Dong ZHANG Chun LEI Ming-De XIAO Xu-Dong[†]

(Department of Physics, Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong, China)

Abstract By confining a diffusion atom in a nanometer region using surface potential heterogeneity we have successfully employed time-dependent tunneling spectroscopy to study its random motion quantitatively. A hopping rate in the range of $1-10^4$ Hz, approximately 3 orders of magnitude faster than those accessible by existing diffusion methods based on scanning tunneling microscopy, was demonstrated for single Cu atoms diffusing in the faulted half-unit cell of Si(111)-7×7. Our technique is potentially useful for detecting fast diffusion processes such as hydrogen quantum diffusion on the atomic scale.

Keywords semiconductor surfaces, surface thermodynamics, diffusion, scanning tunneling microscopy

表面扩散在物理、化学、生物和材料科学中都是一个很重要的研究课题,它在化学反应尤其是表面催化反应、分子自组装、晶体生长和薄膜外延生长等过程中都起着关键性作用,因而引起了很多科研工作者的兴趣^[1].对扩散系数等描述扩散运动的参数测量很大程度上依赖于测试技术的发展.在各种测试技术中,扫描隧道显微镜作为一种无损表面的探测工具,由于其可以同时得到原子分辨率的表面结构与扩散粒子的吸附位置和轨迹等信息^[2],因而在原子尺度下观察扩散粒子的运动有其独特的优势.但由于受限于电子反馈系统,常用的连续扫描图像^[3]和原子跟踪方法^[4]只能探测比较慢速的扩散运动.例如在原子跟踪方法中不需要扫描完整的图

像,最快的可测量的跳跃频率也只是大约 $10\text{Hz}^{[3]}$ (相当于扩散系数 $10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$).即使 Besenbacher, Renisch 等使用特制的 STM,也只能获得约 10 幅图像/秒的扫描速度^[5,6].所以,用连续扫描图像的方法也只能探测 10Hz 的跳跃频率.这一点大大限制了 STM 在研究较快速表面扩散问题方面的应用.例如, Gomer^[7]和他的合作者研究发现在很多系统中氢原子量子扩散的扩散系数都在 10^{-13} 到 $10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ 范围,已超过了现有扫描隧道显微镜方法的探测能

* 香港 William Mong Solid State Clusters Laboratory, Research Grants Council of Hong Kong 资助项目

2005-04-25 收到

[†] 通讯联系人. Email: phxudong@ust.hk

力. 由于量子扩散运动不会随温度降低而变慢, 因此在低温下使用 STM 测量仍未能解决问题.

在这里, 我们通过一个实例来展示一种新的利用扫描隧道显微镜测量快速表面扩散运动的方法^[8]. 这种方法可以使跳跃频率的测量比常用的连续扫描图像^[3]和原子跟踪方法^[4]至少提高三个量级, 达到约 10^4 Hz (相当于扩散系数为 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$). 如果使用更快速的前置放大器和数据采集系统, 可测的扩散速度的范围可以获得进一步的拓展. 这种扩展不仅使 STM 可以直接测量快速扩散运动, 而且使它用来研究氢原子量子扩散运动成为可能.

图 1 显示这种新方法的原理图. 在这个模式下, STM 针尖固定在表面上某一感兴趣的吸附位置上方, 然后临时关闭反馈, 保持针尖高度及偏压不变, 测量隧穿电流随时间的变化(时域隧穿电流谱). 粒子扩散通过这个吸附位置时会导致隧穿电流发生变化, 从而被上方的针尖探测到. 时域隧穿电流谱因此含有扩散粒子在这个吸附位置的驻留时间信息. 在温度 T 下, 假定零时刻扩散粒子处在给定位置, 那么在 t 时刻发现它没有跳走而仍然处在这个位置的几率是^[9]:

$$P(t) = \exp(-\Gamma t),$$

其中 Γ 是在温度 T 下跳出这个吸附位置的跳跃频率, 即粒子在该吸附位置的平均驻留时间 Γ 的倒数. 由跳跃频率 Γ 与温度 T 的 Arrhenius 关系

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E_a/kT),$$

可获得扩散激活能 E_a 的数值. 前系数 Γ_0 则包含扩散粒子振动频率信息. 而扩散系数 D 可由下列公式给出:

$$D = \alpha l^2 \Gamma,$$

其中 α 为与晶格和扩散路径有关的常数, l 为跳跃长度, Γ 为跳跃频率.

类似的方法曾被用于检测针尖电流激励下的表面 C_2H_2 分子的转动及针尖激励下表面 Si 原子的位

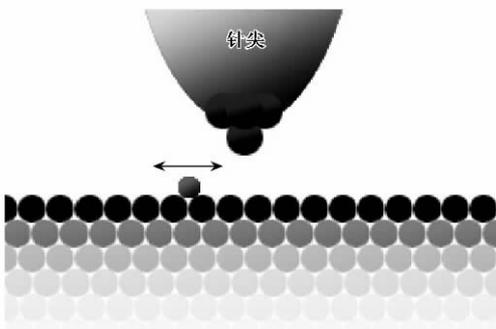


图 1 用固定 STM 针尖进行粒子扩散运动测量原理图

移^[10,11], 但用于检测无外界激励下单个粒子在表面局域区间内的自发扩散运动尚属首次.

为了演示这种方法, 我们选择研究单个 Cu 原子在 Si(111)(7×7)层错半单元(F-HUC)内的扩散运动. 在这里由于表面重构的存在, Cu 原子跳出这个半单元的激活能相对较高, 从而被限制在这个纳米尺寸的区域运动. 它的扩散运动会多次重复地通过同一个吸附位置, 因而非常有利于用 STM 针尖进行定点的测量.

实验使用 Omicron 变温扫描隧道显微镜在超高真空($\sim 7 \times 10^{-11} \text{ Torr}$)下完成的. 针尖是经 Ar 离子清洁处理后的 W 针尖. Si(111)表面经过去气和 1500K 高温处理后获得了清洁的 7×7 重构, 然后在室温下将约 0.002 单层的 Cu 蒸到 Si(111)(7×7)表面. 在 STM 测量过程中, 样品温度由低温块和电热丝共同控制. 为了保证统计精度, 我们在每个温度每个等价吸附位置上采集了约 200 到 700 个跳跃事件. 为了减小 STM 针尖的影响, STM 的工作隧穿电流保持在 50 pA, 隧穿电流-针尖高度($I-Z$)关系曲线表明, 针尖离样品大约 1 nm.

图 2 是室温下 Si(111)(7×7)表面吸附少量 Cu 原子的 STM 图像. 在负偏压下, 硅顶戴原子表现为亮点(最高), 角洞最黑(最低). 有趣的是, 当只有一个单个的 Cu 原子吸附在硅表面的层错半单元时, STM 图像表现为六个高亮点(比 Si 顶戴原子更亮)形成一个高亮三角形. 先前这些三角形图案常被认为是由 3 个或 6 个原子构成的团簇^[12,13]. 我们的低温 STM 图像清楚地显示, 当降温到 77K 时就只有一个高亮点还留在 F-HUC. 另外两种贵金属元素, Au 和 Ag 在硅表面的吸附也有同样的现象. 这种图像随温度的变化是可逆的, 表明室温下的 6 个亮点是单个原子在 6 个不同吸附位高速跳跃引起的. 这个结论之前曾由间接方法获得过^[14,15].

使用上面提到的新方法, 我们定量地测量 200—320K 温度范围内 Cu 原子在 F-HUC 内的跳跃频率, 并且区分了从“角”和“边”Si 顶戴原子位置跳出的两种情况¹⁾. 在图 3(a)中, 我们给出了 208K 下在角位置测出的典型的时域隧穿电流谱. 较低的电流值是针尖与裸露硅表面的隧道电流. 而当 Cu 原子运动到针尖下方的吸附位时, 将引起比较高的电流脉冲. 谱中随机分布的高电流脉冲显示 Cu 原子

1) 第一性原理计算表明, Cu 原子并非处在 Si 顶戴原子正上方, 而是有所偏离. 本文仅讨论测量方法, 吸附位置的详细计算结果在此从略.

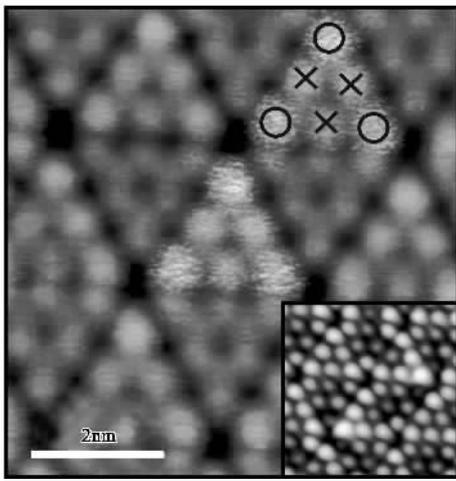


图2 Cu 吸附于 Si(111) (7×7) 层错半单元出现高亮三角形的室温 STM 图像(插图为降温至 77K 的图像, 高亮三角形都转化为单一一个最亮点, 所有图像均用 -2.0V 和 0.05nA 的扫描条件获得, 图中的圈和叉分别代表 Cu 原子的角吸附位和边吸附位)

出现在相应的吸附位置的事件是完全随机的. 在图 3 (b) 中, 我们画出了 Cu 原子在角吸附位的驻留数目随时间衰减的统计直方图. 它很好地遵从指数衰减规律. 拟合结果显示, 在角位置的平均驻留时间是 $261 \pm 50\text{ms}$. 同样我们也获得了此温度下 Cu 原子在边位置的平均驻留时间为 $11.8 \pm 2.5\text{ms}$. 由前所述, 时间常数的倒数等于跳出给定位置的跳跃频率 Γ .

在图 4 中, 我们给出在边和角 Si 顶戴原子位置的超出 4 个量级 ($10^0\text{Hz} - 10^4\text{Hz}$) 的跳跃频率与温度之间的 Arrhenius 关系图. 更慢速的扩散运动可以用连续扫描图像的方法获得. 跳跃频率数据可以由 $\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E_a/kT)$ 很好地拟合. 由此推导出的扩散激活能在两个不同吸附位置分别是边为 $E_a = 0.36 \pm 0.02\text{eV}$, 角为 $E_a = 0.40 \pm 0.02\text{eV}$. 前系数 $\Gamma_0 = 10^{10.7 \pm 0.3}\text{Hz}$. 当电压从 -0.5V 增加到 -1.0V 时, 测出跳跃频率基本不变, 表明针尖影响很小. 只有当电压超过 -2.0V, 在低温区域才会出现比较明显的针尖影响.

在时域隧穿电流谱中, 还包含有跳跃频率以外的信息. 在图 3 中, Cu 在角位置的占据时间占总时间的占空比为 31.5%, 在边位置的测量结果为 3.2%. 在这两个位置的总占据率为 34.7%, 与 F-HUC 的三次对称性相符(理想数值为 33.3%). 这表明针尖下方的扩散运动是完全随机的, 没有受到针尖的影响. 从两个位置的平均占据时间的比例上也可以估计出 Cu 原子在这两个位置的吸附能之差

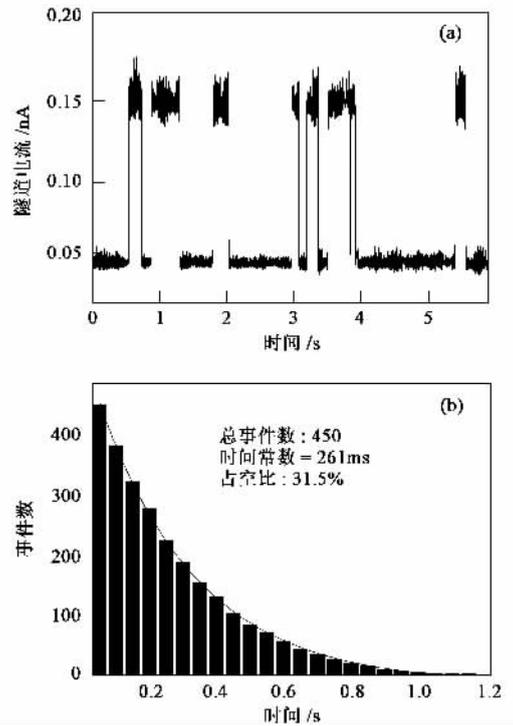


图3 (a)在角 Si 顶戴原子下方得到的随时间变化的扫描隧道谱(高的电流脉冲表明 Cu 原子运动到针尖下方的事件) (b)角位置的驻留事件数目随时间衰减统计直方图(实线是指数衰减拟合曲线, 实验数据在 208K 温度和 0.5V 扫描电压下获得)

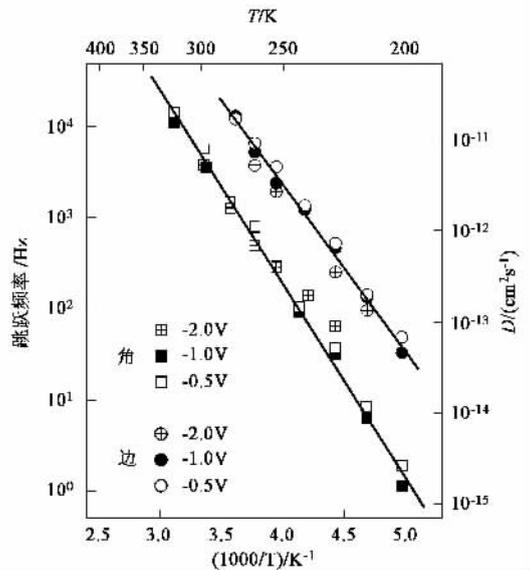


图4 Cu 原子在 200 到 320K 下跳跃频率与温度的 Arrhenius 关系图(圆点和方点分别代表在边和角吸附位置的数据)

约 40—50meV, 与前述扩散激活能之差的 40meV 相符.

这个方法与其他方法相比有以下几点优势:第一,不需要对仪器进行任何改动就可以测量相对快速的扩散运动。这里我们使用的是仪器原配的前置放大器(100kHz),就能测得较传统STM测量方法快3—4个量级的跳跃频率。如果使用更加快速的前置放大器,这个数值将会进一步提高。第二,这个方法可以在不同的吸附位置分别测量,正如前面Cu原子在Si(111)(7×7)层错半单元中角吸附位和边吸附位一样。第三,由于高温下扩散运动很快,使用这个方法可以减少测量需要的时间。比如可以提高以前使用连续扫描图像方法和原子跟踪方法测量体系的温度,然后用本文介绍的方法就可在短时间内获得需要的结果。第四,在时域隧穿电流谱中,可以得到扩散粒子在单个吸附位驻留时间占空比,由此可以获得相关位置吸附能的一些信息,同时这也是研究外场影响(例如针尖影响)的一个手段。

对于限制在纳米区域内的扩散运动,扩散粒子会多次重复经过同一个吸附位置,而非常适合采用这个方法进行检测。对于大范围平坦的表面上的扩散运动,扩散粒子运动到固定针尖下方的几率较小,采用这个方法进行测量会受到一定的限制。我们可以利用在台阶附近的Schwoebel势垒效应,用少量原子建立一个纳米尺寸的岛,从而应用我们的方法来研究粒子受限于岛上的扩散运动。也可以通过原子搬运的方法构建类似于“量子栅栏”的纳米结构来实现限域。对于沿着一维路径的扩散运动,限制更容易实现,只要在两端各设置一个扩散原子无法跨越的势垒。

总之,我们提出并演示了一种新的可以测量快速扩散运动的扫描隧道显微镜方法,这种方法将会使人们在原子尺度下对快速扩散运动比如氢原子的量子扩散运动获得更进一步的理解。我们利用这种

方法对Si(111)(7×7)层错半原胞内不同吸附位的Cu原子扩散的跳跃频率进行了定量的测量,表明在角位置Cu原子的吸附能比边位置低40meV左右。对贵金属原子在Si(111)(7×7)表面的吸附体系,我们还清楚地展示出室温下STM图像高亮三角形是由单个金属原子的快速运动导致的,而不是3个或6个原子的团簇。

致谢 感谢杨宏伟博士和李宏年教授在数据分析方面所给予的帮助,感谢陈东敏教授参与我们的讨论。

参 考 文 献

- [1] Gomer R. *Rep. Prog. Phys.*, 1990, 53 :917
- [2] Tsong T T. *Prog. Surf. Sci.*, 2000, 64 :199
- [3] Ganz E, Theiss S K, Hwang I S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68 :1567
- [4] Swartzentruber B S. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76 :459
- [5] Schaub R, Wahlstrom E, Ronnau A *et al.* *Science*, 2003, 299 :377
- [6] Renisch S, Schuster R, Winterlin J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82 :3839
- [7] Lin T S, Gomer R. *Surf. Sci.*, 1991, 255 :41
- [8] Wang K D, Zhang C, Loy M M T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94 :036103
- [9] Barth J V. *Surf. Sci. Rep.*, 2000, 40 :75
- [10] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81 :1263
- [11] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79 :4397
- [12] Yasue T, Koshikawa T, Tanaka T *et al.* *Surf. Sci.*, 1993, 287 :1025
- [13] Chizhov I, Lee G, Willis R F. *Appl. Phys. A*, 1998, 66 :S1003
- [14] Hirayama H, Okamoto H, Takayanagi K. *Phys. Rev. B*, 1999, 60 :14 260
- [15] Jarolimek T, Myslivecek J, Sobotik P *et al.* *Surf. Sci.*, 2001, 482 :386

· 读者和编者 ·

读者来信

编辑部:

贵刊2005年4期登载的吴大猷的回忆文章(续一)里,第237页左栏15至20行,说的是“胡宁先生……考取了清华大学留美的资格,到美国去做扰流的研究……曾经来过台湾一次……”。我查了吴大猷先生的原文(《早期中国物理发展的回忆》,台北联经出版事业公司2001,87页)这两句话前面讲的是胡宁先生,后面讲的是林家翘先生。贵刊的文本做了不恰当的删节,所以出了错,会使读者误以为说的是一个人。

事实上,林家翘先生和胡宁先生两人都先后去了美国留学,但胡宁做湍流(扰流)研究是在出国前在西南联大跟随周培源先生的时候,他后来没有再做这方面的工作,而且他一生也没有去过台湾。请予更正。

关洪

2005年9月1日