

## 扫描隧道显微镜在石墨表面的物质输运<sup>①</sup>

沈 健 竺长新 马自力 庞世瑾

(中国科学院北京真空物理实验室)

**摘要** 扫描隧道显微镜目前已成为表面纳米级加工的重要工具. 为了对目前尚不清楚的表面改性机理进行研究, 我们选择了高定向石墨样品, 在扫描过程中在针尖与样品间施加针尖为正的脉冲电压, 对由此引起的表面改变作了连续记录. 改变脉冲参数, 我们在实验过程中发现了许多新的现象: 当脉冲电压小于 5 V, 连续的脉冲可以产生一连串的洞, 从第一个洞到最后 一个洞有逐渐变小的趋势; 脉冲电压在 5~10 V 之间, 当针尖在脉冲前后都能容易的得到原子相时, 我们发现了连续的脉冲能产生洞与突起交替出现的现象; 脉冲电压大于 10 V, 针尖与样品表面作用强烈, 形成的洞明显增大, 而且在第一个脉冲形成洞后, 第二个脉冲形成的洞中有小突起. 对这些现象加以分析, 我们认为脉冲电压使得针尖与样品间发生物质交换, 从而形成石墨表面的物质输运.

**关键词** 显微镜, 脉冲电压, 石墨, 扫描隧道

自 1982 年 Binning 和 Rohrer<sup>(1)</sup> 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<sup>(2)</sup>. 近年来随着 STM 技术的发展, 特别是 1986 年 Abraham<sup>(3)</sup> 等开始利用 STM 对样品进行表面加工后, STM 在纳米级表面改性中的应用已越来越成为人们注目的焦点. 目前 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, 尤其令人注目的是 IBM 的 Eigler<sup>(4)</sup> 等在超高真空和极低温环境下, 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 MoS<sub>2</sub> 的 Mo 原子组成“和平 91”的字形, 所有这些结果, 都表明了 STM 在表面纳米加工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, 我们选择了高定向石墨样品进行脉冲电压表面改性, 在脉冲参数改变的条件下, 观察针尖与样品的作用.

### 1 实验介绍

对于高定向石墨样品, 由于它在大气下的稳定性, 同时又具备层状物的典型特点, 所以是比较理想的研究表面改性机理的材料. 此前, Albrecht<sup>(5)</sup> 等在隧道态下, 在针尖与石墨样品之间施加针尖为负极的脉冲电压, 幅值一般为 3~10 V, 得到了尺寸为几十埃的洞, 并利用这些洞在样品表面组成了字母, 当连续施加脉冲从而产生一系列洞时, 他们发现这些洞从第一个到最后一个有逐渐变小的趋势. 由于在真空中他们发现产生洞的现象随

① 1992-04-15 收稿

真空度的提高而减弱,因而把洞的形成归因于一种化学过程.而 T.C.Shen<sup>[6]</sup>等则在针尖与石墨样品相距 25~200 埃脱隧态的条件下,在 1.33 Pa ( $10^{-2}$  托) 的真空中施加针尖为正极的 30~140 V 脉冲电压,观察到直径通常在近百埃的表面损坏,同时伴随着一些几个原子尺寸的小洞出现,他们用场发射的观点对此作了解释.本实验重点研究了在扫描过程中施加针尖为正的脉冲电压时针尖与样品的相互作用.

实验所使用的仪器为中科院化学所研制的 CSTM-9000 型大气下工作的 STM<sup>[7]</sup>,针尖是直径 0.2 mm 的钨丝用电化学腐蚀的方法制备的,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,脉冲电压均在扫描过程中施加(这时针尖与样品间距约 0.3~0.6 nm 左右),幅度在 4~15 V,脉宽在 0.1~2  $\mu$ 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相的针尖得到的.实验一律采用恒定电流工作模式,发表的实验结果均为未经处理的原始图象.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 实验结果

当脉冲电压小于 5 V 时,所产生的洞一般在 1~2 nm 左右,图 1 是一个比较典型的用小脉冲得到的洞,图中可以看到洞周围石墨晶格排列受到了严重的破坏.当连续施加脉冲电压时,可以产生一系列的洞,图 2 中的四个洞是由四个连续脉冲产生的,可以看出它们有逐渐变小的趋势.这个现象同 Albrecht 等用针尖为负的脉冲电压得到的现象相同.

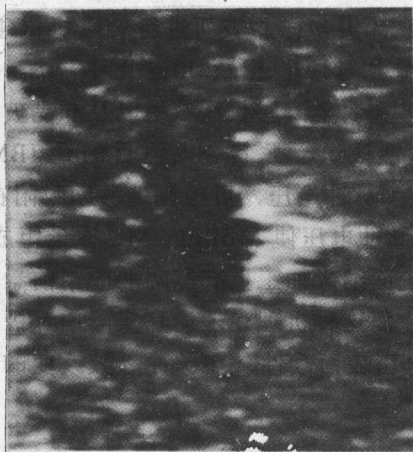


图 1 脉冲电压为 4 V, 脉宽为 2  $\mu$ s 时,在石墨表面形成一个直径约 0.8 nm 的洞.扫描时偏压为 -100 mV,隧道电流 0.5 nA,恒定电流模式.扫描范围 3 nm  $\times$  3 nm.

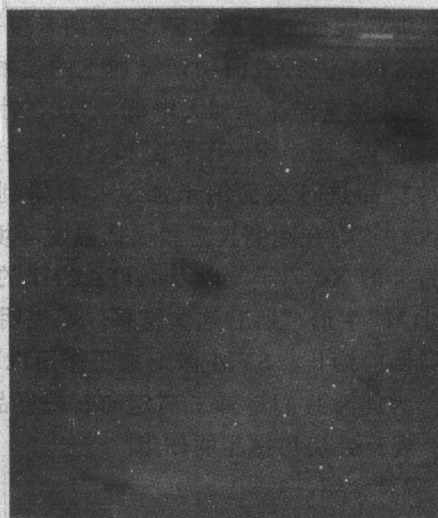


图 2 四个从上到下由小脉冲(4 V, 2  $\mu$ s)依次产生的洞,图中显示出它们由大到小的趋势.扫描范围为 35 nm  $\times$  50 nm.

当脉冲电压在 5~10 V 之间时,所产生的洞一般为几十埃,连续的脉冲产生了洞与突



起交替出现的现象, 如图 3 (a) ~ (d) 所示, 图中 A, B, C, D, E 表示实验过程中各个洞与突起出现的顺序, 这个现象我们在实验中当针尖足够好时曾多次重复。

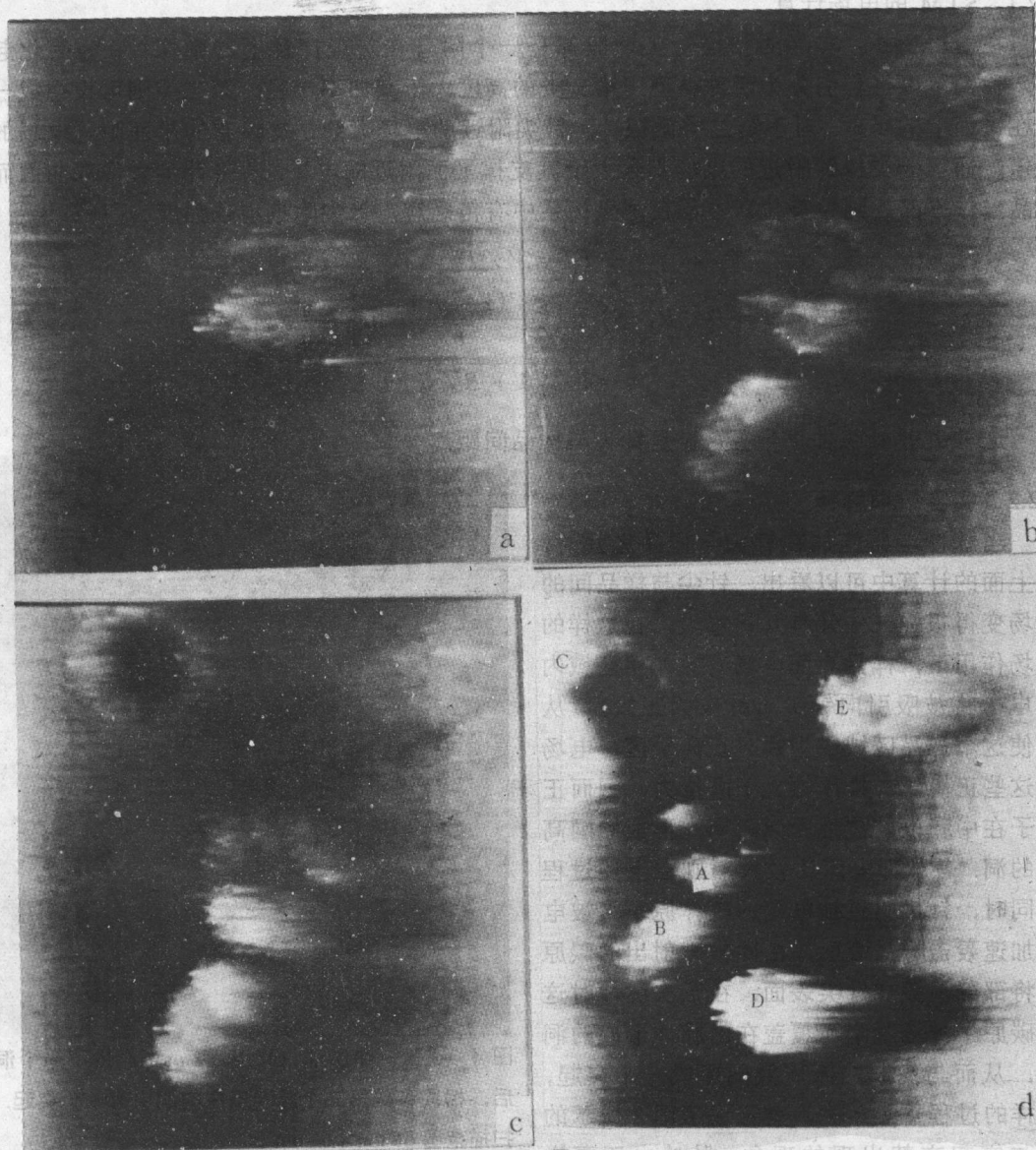


图 3 脉冲电压为 7 V, 脉宽为 2  $\mu\text{s}$  时, 在石墨表面出现洞与突起交替产生的新现象。(a) 7 V, 1.2  $\mu\text{s}$  脉冲在石墨表面产生了一个洞, 扫描范围 40 nm  $\times$  42 nm。(b) 在同一区域用相同参数的第二个脉冲产生了一个突起。(c) 第三个脉冲又产生了一个洞。(d) 第四和第五个脉冲分别产生了一个突起和一个洞。扫描范围 60 nm  $\times$  64 nm。

当脉冲电压大于 10 V 时, 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 4A、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.

## 2.2 讨论

### 2.2.1 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, 我们可以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三倍, 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:

$$E_z = V / D$$

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

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

这里  $R$  是针尖曲率半径,  $S$  是针尖与样品间距离.

### 2.2.2 实验结果解释

当脉冲电压施加在针尖与样品之间时, 从上面的计算中可以看出, 针尖与样品间的电场变得很强, 估计有几伏每埃, 在这样的强场作用下, 样品表面电场有效作用区域内的电子将被吸引向针尖(针尖为正极), 从而使这个样品区域成为瞬时正离子区, 电场对这些正离子的推斥力大于晶格力, 因而正离子在中和以前被推斥向四周, 形成周围高起的洞. 若脉冲电压比较大, 则在上述过程的同时, 针尖附近被电离的气体原子将被电场加速轰击样品表面, 由此被溅射出的碳原子将部分覆盖在针尖表面, 在下次脉冲时这些碳原子被场脱附而覆盖在由脉冲形成的洞处, 从而与高起的四周共同形成一个突起, 这样的过程重复下去, 就形成了图 3 所示的洞与突起交替出现的现象. 脉冲电压再增大, 由于形成的洞很大, 被第二次脉冲场脱附的碳原子无法覆盖整个洞, 仅能在洞中形成一个小突起, 这就是图 4 所示的现象.

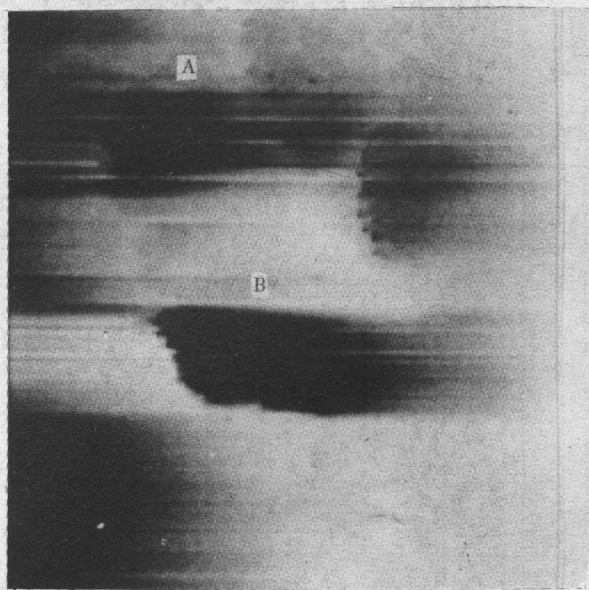


图 4 在第一个脉冲 (11 V, 2  $\mu$ s) 产生了一个洞后, 相同参数第二个脉冲产生的洞中有一个突起. 扫描范围 66 nm  $\times$  66 nm

## 3 结语

扫描隧道显微镜在表面纳米加工中的应用非常重要, 为了进一步了解其中的机理, 我们在扫描过程中在石墨样品和针尖之间施加针尖为正的 4~15 V 的脉冲电压, 并且改变脉

冲参数, 对实验结果作了连续记录, 发现了一些新现象: 脉冲电压较小时, 连续的脉冲能形成一系列从大到小的洞; 增加脉冲电压, 连续的脉冲将产生洞与突起交替出现的现象; 脉冲电压再增大, 由于洞的尺寸较大, 从针尖上被场脱附的石墨原子在洞中形成小突起, 成为一个环状特征. 对上述现象我们给出了场致排斥、溅射、脱附的解释. 实验中还发现: ①洞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.

感谢中科院化学所的白春礼研究员和戴长春博士在仪器方面给予的帮助. 本实验室的王静同志帮助准备了照片, 在此一并致谢.

## 参 考 文 献

- 1 Binning G, Rohrer H, Gerber Ch and Weibel E. Phys Rev Lett, 1982; (49): 57
- 2 Rohrer H, Proceedings of STM'91 Conference
- 3 Abraham DW, Mamin HJ, Ganz E and Clarke J. IBM J. Res. Dev. 1986; (30): 492
- 4 Eigler DM and Schweizer EK. Schweizer, Nature 1990; (344): 524
- 5 Albrecht TR, Dovek MM, Kirk MD, Lang CA, Quate CF and Smith DPE. Appl Phys Lett 1989; (55): 1727
- 6 Shen TC, Brockenbrough RT, Hubacek JS, Tucker JRand Lyding JW. J Vac Sci Technol B9 (2), 1991; 1376
- 7 Chunli Bai, Journal of Physical Chemistry (Chinese) 1989; 5, 3, Guizhen Huang, Physics (Chinese), 1983; 18 (6), 361

.....  
(上接 88 页)

## 参 考 文 献

- 1 沙维等. 电子科技杂志, 1990; 增刊 (1): 17
- 2 Gerezo A. Vacuum, 1991; 42 (10-11): 605
- 3 Mackenzie R A D et al. Appl Surf Sci, 1991; 50: 196
- 4 Kindbrisk Ltd. 8 Tilgarsley Road, Eymsham, Oxford OX8, UK
- 5 Smith G D W et al. International Patent Application PCT / GB86 / 00437 Publication No. W087 / / 00682 (24 July 1987)
- 6 Cerezo A et al. Surf Sci (Proceedings of the 38th International Field Emission Symposium), 1992
- 7 Miller M K. Surf Sci, 1991; 246 (1-3): 428
- 8 Miller M K. Surf Sci (Proceedings of the 38th International Field Emission Symposium), 1992
- 9 Kelly T et al. Surf Sci, 1991; 246 (1-3): 396
- 10 Bostel A et al. Colloque de Physique, 1989; 50 (C8): C8-501