

# 用扫描隧道显微镜操纵 Cu 亚表面自间隙原子\*

葛四平 朱 星† 杨威生

(北京大学物理学院人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2004 年 2 月 27 日收到, 2004 年 5 月 10 日收到修改稿)

在超高真空环境下使用扫描隧道显微镜研究了吸附有双甘氨酸分子的 Cu(001) 表面. 在一定的偏压条件下, 针尖在该表面扫描后会形成纳米尺度的 Cu 团簇. 这些团簇可以根据意愿排列成字母或图形. 团簇的高度同偏压、隧道电流以及时间等条件有密切关系. 在室温下可以稳定存在的团簇为制造纳米器件提供了技术上的可能性. 实验结果表明, 形成团簇的 Cu 原子不是来自 Cu 衬底表面或是针尖. 化学吸附在 Cu 表面的双甘氨酸分子, 受到隧道电场的作用会在 Cu 表面形成张应变场, Cu 亚表面自间隙原子在张应变场作用下迁移到表面是形成团簇的原因.

关键词: 扫描隧道显微镜, 纳米尺度 Cu 团簇, 自间隙原子

PACC: 6116P, 6820

## 1. 引 言

扫描隧道显微镜 (STM) 作为观察手段具有原子级分辨能力, 作为加工手段可以操纵单个原子. Strosio 和 Eigler 指出<sup>[1]</sup>, STM 操纵原子的过程可以分成两类: 平行过程和垂直过程. 平行过程是被操纵的原子平行于表面运动; 垂直过程是被操纵的原子从表面迁移到针尖或者从针尖迁移到表面. 平行过程可以划分为场致扩散和移动过程两种具体情形. 吸附在表面的原子受到隧道非均匀电场的作用沿表面扩散的过程称为场致扩散, 一个典型的例子是 Cs 原子在 GaAs(110) 表面的扩散<sup>[2]</sup>. 在 +1V 偏压 ( $V_b$ ) 的作用下, 有相当数量的 Cs 原子从四周向正对针尖的样品处集中. 在 Ni(110) 表面移动 Xe 原子是成功地使用 STM 移动单原子的第一例<sup>[3]</sup>, 它就是通过移动过程实现的: 将 STM 的针尖置于欲移动的 Xe 原子上方, 减小针尖同 Xe 原子之间的距离, 使得针尖同 Xe 原子之间的引力可以克服 Xe 原子在 Ni 表面扩散的势垒. 横向移动针尖, Xe 原子也一同移动, 到达预定位置以后针尖后撤, Xe 原子就停留在预定位置. 场致扩散同移动过程的共同点是已将已经吸附在表面的原子在表面上移动. 不同之处在于发生场致扩散时针尖不动, 原子在非均匀电场的作用下, 移动

到正对针尖的样品处, 而在移动过程中, 针尖同被操纵原子一起移动.

垂直过程也可以分成两种情形: 接触或近接触迁移以及场致蒸发. 原子要克服一定的势垒才能够发生垂直迁移, 势垒的高度随针尖样品之间距离的变化而变化. 当针尖与样品的距离足够远时, 势垒为原子的吸附能量; 当足够近时, 势垒为零. 在接触迁移的过程中, 针尖不断靠近表面, 直到阻碍迁移的势垒消失, 原子立即就可以在针尖和表面之间迁移. 近接触迁移是针尖同样品之间的距离小到虽然阻碍迁移的势垒并未完全消失, 但是原子由于受到热扰动, 有一定的概率在针尖和样品之间迁移. 场致蒸发指较高的  $V_b$  降低了金属离子离开金属表面的势垒, 由热扰动引起的蒸发. 一个场致蒸发的具体例子是用 Au 针尖扫描 Au(111) 表面, 在扫描的过程中施加 600ns, +3.6V 的  $V_b$  脉冲, 可以在表面形成高为 2—3nm 的突起. 这些突起是由 Au 原子构成, 来自 Au 针尖. 脉冲的极性为负时同样可以形成突起. 发生场致蒸发的门限电压同隧道距离成正比<sup>[4]</sup>. 与 Au 类似, 在 Ag(111) 表面施加 100ns 的  $V_b$  脉冲, 也可以在表面形成纳米尺度的形貌改变. 当 Ag 原子从样品迁移到针尖时形成的是凹坑, 从针尖迁移到表面上时形成的是突起<sup>[5]</sup>. 接触或近接触迁移同场致蒸发虽然在降低迁移势垒的具体做法上不同, 但是在势垒

\* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: D01CB610504) 和国家自然科学基金(批准号: J0134030) 资助的课题.

† E-mail: zhuxing@pku.edu.cn

降低以后垂直于表面的原子迁移可以在很短的时间间隔内发生,从而引发表面发生形貌变化这一点上是一致的。

那么,通过操纵原子在表面形成纳米尺度结构仅局限于原子在表面上聚拢和原子在针尖与表面之间迁移这两种途径么?在金属体内存在自间隙原子,能否使用适当的手段对亚表面自间隙原子进行操纵,并使其在表面形成纳米尺度的结构呢?为了验证这种想法,我们选择蒸镀有双甘氨酸分子的 Cu(001)表面作为研究对象。因为双甘氨酸是极性分子,同时又可以在 Cu 表面化学吸附,因此在适当的隧道电场中双甘氨酸受到静电力,会在 Cu(001)表面产生张应变场,可以使亚表面的自间隙原子向表面聚拢,进而形成纳米尺度的新结构。

## 2. 实 验

双甘氨酸( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$ )是由两个甘氨酸缩合而成的最简单的二肽。双甘氨酸是单斜晶体,空间群为  $P2_1$ ,晶胞常数是  $a = 0.7830\text{nm}$ ,  $b = 0.9570\text{nm}$ ,  $c = 0.9430\text{nm}$ ,  $\beta = 124.70^\circ$ <sup>[6]</sup>,分解温度是  $230^\circ\text{C}$ 。双甘氨酸粉末的纯度为  $99.0\%$ ,使用时未经进一步的提纯。Cu(001)单晶样品在使用前经过  $1.0\text{keV}$  的  $\text{Ar}^+$  溅射  $30\text{min}$ ,随后在  $670\text{K}$  温度下退火  $10\text{min}$ 。双甘氨酸蒸镀源由 Ta 片制成,使用时通过电流加热,双甘氨酸即可蒸出。蒸镀源在初次使用前经  $420\text{K}$  的温度去气  $10\text{min}$ 。蒸镀时双甘氨酸蒸镀源的温度保持在  $420\text{K}$ ,源的开口正对 Cu(001)单晶表面,蒸镀时 Cu(001)样品保持室温。Cu(001)样品的温度和双甘氨酸蒸镀源的温度由铜-康铜热电偶监测。双甘氨酸蒸镀源同 Cu(001)样品之间的距离大约为  $3\text{cm}$ 。蒸镀速率设为  $2\text{L}/\text{min}$ ( $1\text{L} = 1.33 \times 10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$ )。

实验是在一套超高真空(UHV)扫描电子显微镜(SEM)扫描隧道显微镜-低能电子衍射(LEED)-俄歇电子谱(AES)联合系统中进行的,这套系统的详细情况已有专文介绍<sup>[7]</sup>。简单地说,这套系统有可以联合使用的 SEM 和 STM,以及 LEED、AES 等表面分析设备,它们都装在同一个真空系统中。本次实验只使用其中 UHV-STM 部分。STM 系本实验室自制,真空室的背景压强优于  $8 \times 10^{-8}\text{Pa}$ 。在 STM 实验中  $V_b$  加在样品上,针尖接地。STM 针尖使用  $0.5\text{mm}$  的 W 丝通过电化学腐蚀的办法制得。STM 以恒定电流方式收图,扫描速率从  $20\text{nm}/\text{s}$  到  $200\text{nm}/\text{s}$  不等。

STM 图分直流和交流两种模式:直流图中的亮度与样品的高度相对应,亮的地方样品高,暗的地方样品低;交流图中的亮度与样品的空间斜率相对应,亮的地方对应正斜率,暗的地方对应负斜率。

## 3. 结果和讨论

在清洁的 Cu(001)表面蒸镀  $10\text{L}$  的甘氨酸,可形成  $(2 \times 4)$  的超结构,同时 Cu 台阶小面化到八个  $\langle 310 \rangle$  方向,并进一步聚拢形成八个  $\{3\ 1\ 17\}$  小面<sup>[8]</sup>。但是我们把双甘氨酸蒸镀到 Cu(001)表面并没有观察到类似的情况:在 Cu(001)表面蒸镀  $10\text{L}$  的双甘氨酸,Cu 台阶没有发生小面化以及聚拢的现象,台阶的形状同清洁的时候一样(见图 1(a)),成像条件为  $V_b = 1\text{V}$ ,隧道电流  $I_t = 0.1\text{nA}$ ,更高分辨率的 STM 图像也看不到有序结构。把双甘氨酸的蒸镀量从  $10\text{L}$  一直增加到  $1000\text{L}$ ,情况仍是如此。

尽管使用 STM 很难直接观察到双甘氨酸分子在 Cu(001)表面的吸附,但是仍然能够觉察到它的存在。将  $V_b$ ,  $I_t$  分别从成像时的  $1\text{V}$ ,  $0.1\text{nA}$  提高到  $4\text{V}$ ,  $0.5\text{nA}$ ,在图 1(a)中虚线框所围的范围扫描一遍,然后再将  $V_b$ ,  $I_t$  降回到成像时的  $1\text{V}$ ,  $0.1\text{nA}$ ,将图 1(a)的区域再扫描一遍,得图 1(b)。我们发现在与图 1(a)虚线框对应的地方出现了一片团簇。图中团簇的高度约  $2.5\text{nm}$ ,单个团簇的直径约为  $5\text{nm}$ 。如果将针尖沿着一条预先设计好的途径用  $4\text{V}$  的  $V_b$  在覆盖有双甘氨酸的 Cu 表面移动,可以在表面形成由团簇组成的字母(图 1(c))或是图形(图 1(d))。形成团簇的  $V_b$  极性仅仅限于样品为正极,若是使用负的  $V_b$  并不改变绝对值,在表面也不能够形成团簇,表面维持不变。在清洁的 Cu 表面也是不能发生以上现象的,由此可见双甘氨酸的存在是形成上述团簇的必要条件,而且在形成团簇的过程中,针尖的尖锐程度也是一个十分重要的因素。在相同的  $V_b$ ,  $I_t$  条件下,针尖越尖锐,越有利于形成团簇。在图 1(d)中由于针尖尖锐程度不能够自始至终维持不变,所以图形中由团簇形成的线条的粗细也相应地发生了变化。

为了了解决定团簇高度的因素,我们将针尖停驻在样品表面,在不同的时间间隔里,用不同的  $V_b$ ,  $I_t$  形成独立的团簇,然后观察它们的高度。图 2(a)给出当  $I_t$  维持在  $0.1\text{nA}$  时形成的团簇高度同  $V_b$  和时间的关系。图中有两组数据,空心点是历时  $170\text{s}$

形成的团簇高度同  $V_b$  之间的关系, 每一点系四组数据平均. 实心点是历时 50s 形成的团簇高度同  $V_b$  之间的关系, 每一点系八组数据平均. 图 2(b) 是当  $V_b$  为 4.5V 历时 50s, 形成团簇高度同  $I_t$  之间的关系, 图中每一点系四组数据平均. 从图中可以看出, 形成的团簇高度同所加  $V_b$  在一定范围内成单调关系, 所加  $V_b$  越高形成的团簇也越高. 在实验中发现

可以形成团簇的最小  $V_b$  大约是 2.5V. 在  $V_b$  和时间一定的情况下, 形成的团簇高度和  $I_t$  之间的关系不再是单调的了, 而是在 0.5nA 附近存在一个最大值. 高于 0.5nA 的  $I_t$  形成的团簇高度反而减小. 虽然以上的实验结果会受到针尖尖锐程度变化的影响, 但是由于经过多次平均, 其中规律性的结果还是十分明确的.

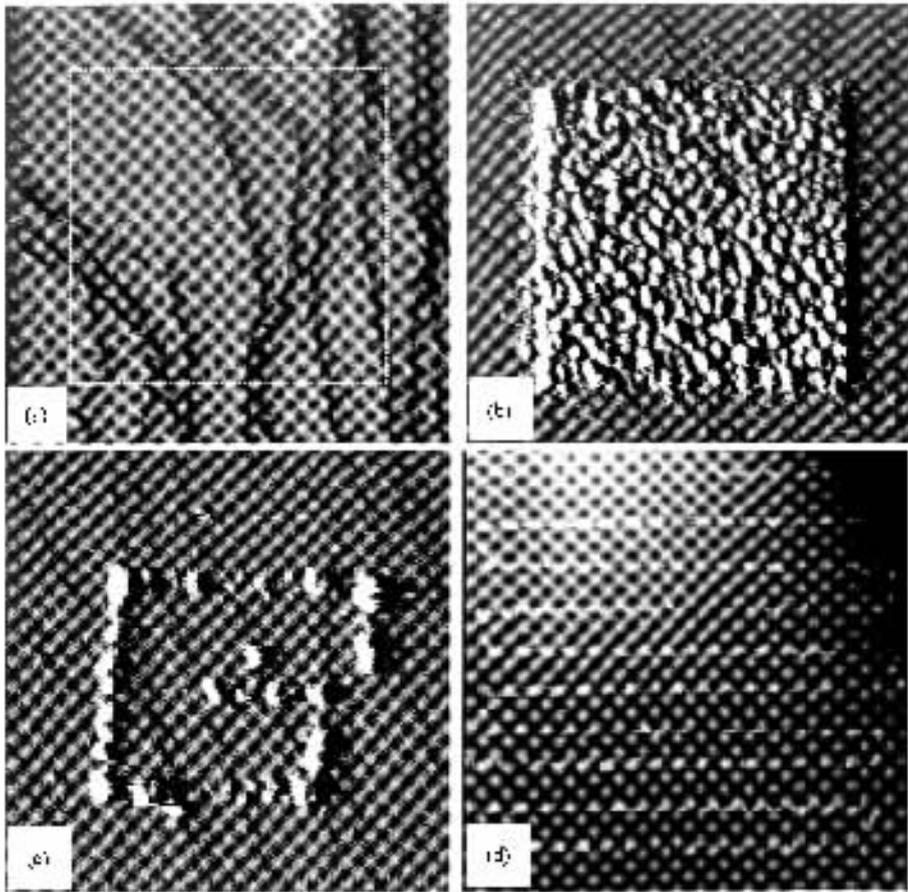


图 1 (a) 覆盖有 10L 双甘氨酸的 Cu(001) 表面交流模式图. 图中的虚线框的范围与图(b)中形成团簇的区域一致.  $V_b = 1V$ ,  $I_t = 0.1nA$ ,  $150nm \times 150nm$ . (b) 区域同(a), 中心区域经过 4V 的  $V_b$  扫描, 形成一片团簇. 交流模式图.  $V_b = 1V$ ,  $I_t = 0.1nA$ ,  $150nm \times 150nm$ . (c) 由团簇形成的字母, 交流模式图.  $V_b = 2V$ ,  $I_t = 0.1nA$ ,  $100nm \times 100nm$ . (d) 由团簇形成的图形, 直流模式图.  $V_b = 2V$ ,  $I_t = 0.1nA$ ,  $500nm \times 500nm$

为了了解团簇在室温下的稳定性, 我们按照如同图 1(b) 的方法制备了一片团簇, 如图 3(a) 所示. 将其置于室温中 48h, 再观察同一位置, 如图 3(b) 所示. 对比前后两图, 除了由于针尖形状发生了变化使得个别较高的团簇都沿特定的方向拉长了以外, 团簇的形状和位置都保持原样. 这个结果说明, 形成的团簇在室温下可以稳定地存在, 为以这些团簇作为基础制造纳米器件提供了技术上的可能性.

使用较小的隧道阻抗对团簇进行观察有利于了解团簇同 Cu 衬底之间相互作用的强弱, 并进而判断团簇是由双甘氨酸分子还是由 Cu 原子组成. 图 4(a) 是在较为温和的  $V_b$ ,  $I_t$  数值(2V, 0.1nA)下观察一束团簇, 其中团簇的平均高度是 2.8nm. 将  $V_b$  降低到 10mV,  $I_t$  增加到 10nA, 团簇的高度降低到平均 2.4nm. 尽管受到针尖的扰动使得团簇的高度略有降低, 但团簇的形状仍然维持不变(见图 4(b)). 只

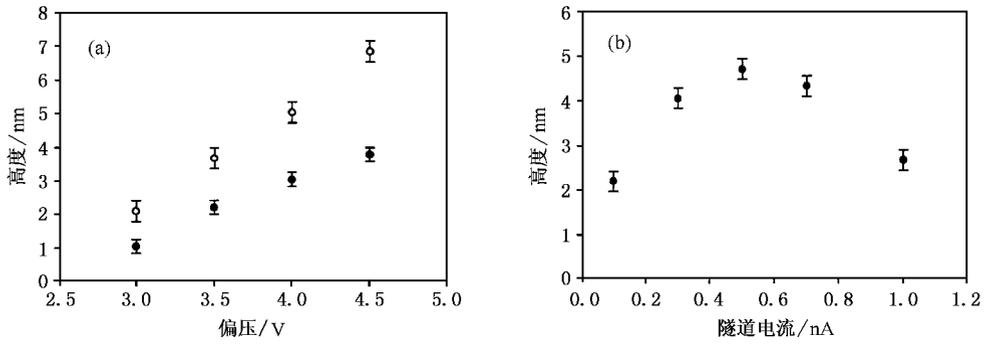


图 2 (a)当  $I_t$  不变时,形成团簇的高度同  $V_b$  的关系.(b)当  $V_b$  不变时,形成团簇的高度同  $I_t$  的关系

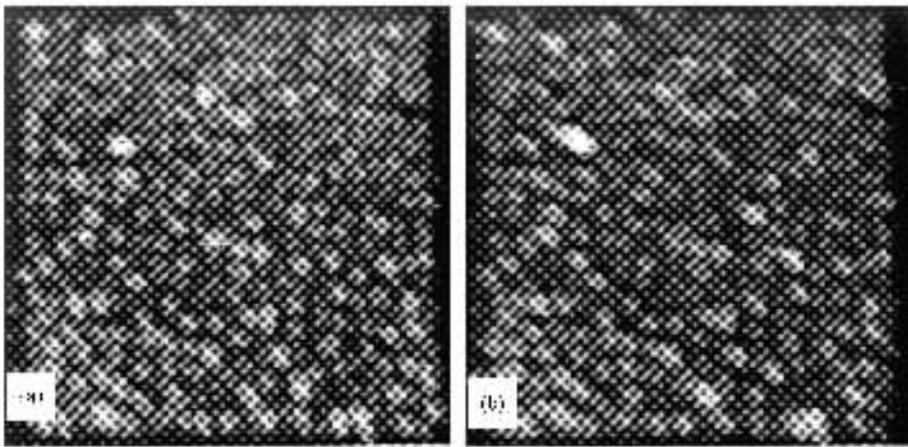


图 3 (a)刚刚制备的团簇,直流模式图.  $V_b = 2V$ ,  $I_t = 0.1nA$ ,  $100nm \times 100nm$ .(b)在室温中放置 48h 以后的团簇,直流模式图.  $V_b = 2V$ ,  $I_t = 0.1nA$ ,  $100nm \times 100nm$

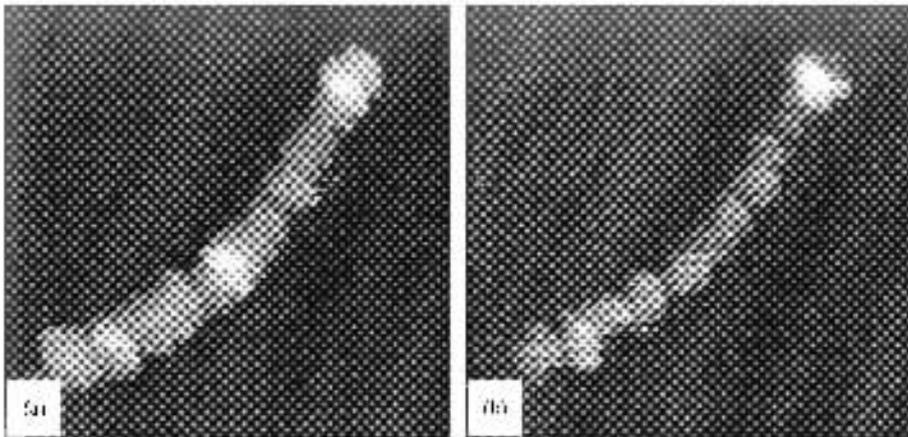


图 4 (a)用  $V_b = 2V$ ,  $I_t = 0.1nA$  的条件观察一束团簇,直流模式图,  $150nm \times 150nm$ .(b)用  $V_b = 10mV$ ,  $I_t = 10nA$  的极小隧道阻抗条件观察同一束团簇,直流模式图

有 Cu 原子组成的团簇才能够在如此小的  $V_b$  下提供如此大的  $I_t$ ,由有机分子组成的团簇在这种条件

下将被针尖穿透或是被针尖移走.我们以前的实验结果表明:当  $V_b = 10mV$ ,  $I_t = 7nA$  就可以穿透甘氨

酸分子层看到下面的金属衬底<sup>[9]</sup>以及  $V_b = 85\text{mV}$ ,  $I_t = 10\text{nA}$  的条件就可以移动  $\text{Cu}(111)$  表面的甘氨酸分子<sup>[10]</sup>. 因此团簇不是由双甘氨酸分子而是由  $\text{Cu}$  原子组成的.

形成团簇的  $\text{Cu}$  原子的可能来源之一是从台面或是台阶边上汇聚, 就像引言中提及的平行过程一样, 但是仔细对比图 1(a) 和图 1(b) 可以发现团簇周围台阶的形状在形成团簇之前和之后没有明显的差别. 形成的团簇无论是大小还是高度从总体上看是

均匀的, 并没有和台阶的密度之间有着对应的联系. 在台阶密度更高的地方形成的团簇也是一样. 如果假设  $\text{Cu}$  原子来源于台阶, 则团簇周围的台阶应该由于  $\text{Cu}$  原子的缺失而产生明显的变化, 并且在台阶密度高的地方形成更大更密的团簇. 如果假设  $\text{Cu}$  原子来源于台面上自由扩散的  $\text{Cu}$  原子, 那么形成的一片团簇应该是四周比中心区域更大更密. 以上两点假设同实验现象都不相符, 因此我们认为形成团簇的  $\text{Cu}$  原子不是来自  $\text{Cu}$  台阶或  $\text{Cu}$  台面.

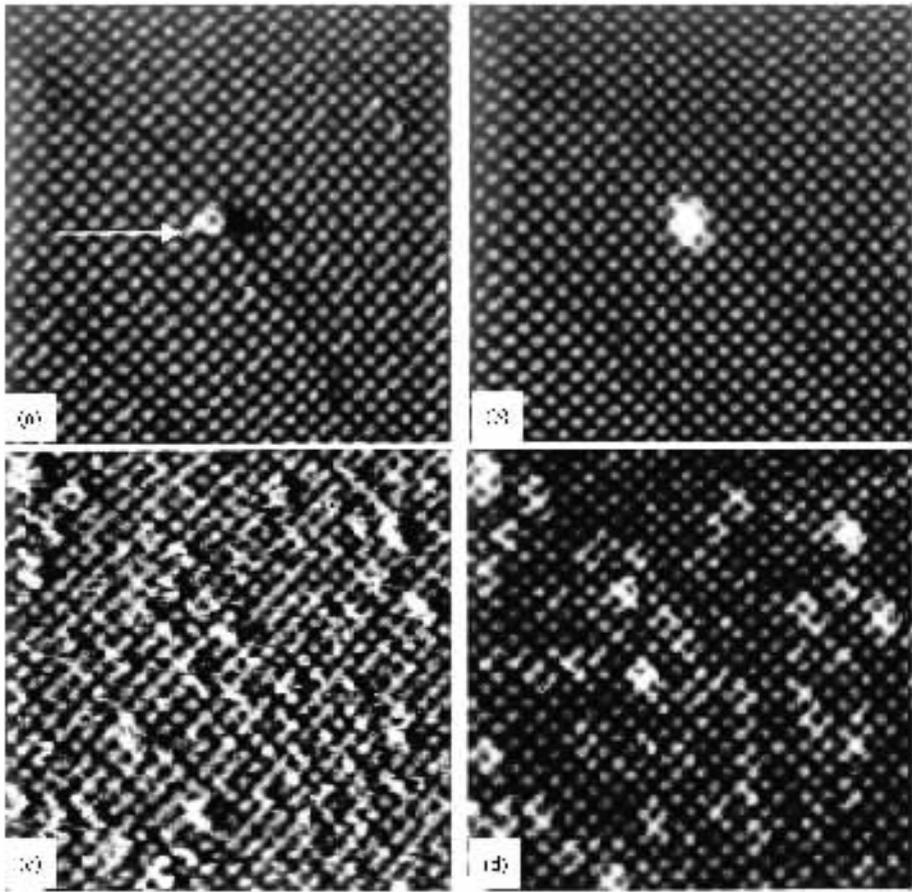


图 5 (a) 一个团簇偶然地从针尖转移到样品表面的情形, 交流模式图.  $V_b = 1\text{V}$ ,  $I_t = 0.2\text{nA}$ ,  $100\text{nm} \times 100\text{nm}$ . (b) 区域同 (a), 显示已经转移到样品表面的团簇全貌, 直流模式图.  $V_b = 1\text{V}$ ,  $I_t = 0.2\text{nA}$ ,  $100\text{nm} \times 100\text{nm}$ . (c)  $V_b = 4.5\text{V}$ ,  $I_t = 0.5\text{nA}$  正在形成  $\text{Cu}$  团簇的过程, 交流模式图.  $100\text{nm} \times 100\text{nm}$ . (d) 已经形成的  $\text{Cu}$  团簇, 直流模式图.  $V_b = 1\text{V}$ ,  $I_t = 0.2\text{nA}$ ,  $100\text{nm} \times 100\text{nm}$

针尖上的吸附物或者是针尖的一部分在  $V_b$  极性迅速变换、针尖机械振荡或是较大  $V_b$  的情况下, 从针尖转移到样品表面是一种非常常见的现象. 在 STM 的实验中经常采用这种办法使针尖变得更加尖锐. 图 5(a) 就是这样一个例子, 在箭头所指的时刻有一个团簇从针尖转移到样品上. 由于针尖在扫描箭头下半部的区域时, 该团簇尚在针尖上, 所以下半

部分看不到; 扫描到上半部分时团簇已经转移到样品的表面, 所以可以看到上半部分. 同一区域再次扫描就可以看到该团簇的全貌(图 5(b)). 这个转移的过程就发生在两条扫描线中间, 时间不超过 1s. 在引言中提及的利用脉冲造成场致蒸发形成团簇所用的时间仅仅是数百纳秒, 而形成本文所讲团簇的过程则是一个逐渐长高的过程. 图 5(c) 是用  $V_b =$

4.5V,  $I_t = 0.5\text{nA}$  条件扫描某一区域正在形成团簇的实况图(其他都是已经形成团簇以后再观察的效果图),图 5(d)是在同一区域用  $V_b = 1\text{V}$ ,  $I_t = 0.2\text{nA}$  的条件观察已经形成的团簇.图 5(c)尽管由于在较大的  $V_b$  下针尖不稳定,但是图 5(c)中的团簇大多数在图 5(d)中都可以得到很好的对应.图 5(c)显示的是团簇形成的过程,这个过程是团簇由小到大的过程,而不是像图 5(a)中那样是从针尖转移到表面的那种只有上半部,没有下半部的情形.

为了更加清楚地显示形成的团簇同时间的关系,在图 6 中给出了两条曲线.这两条曲线分别显示了针尖停驻在样品表面,当  $V_b$  为 4V 和 3V 时( $I_t$  皆为 0.1nA),形成的团簇高度随时间的变化关系.由于在较高的  $V_b$  下针尖不很稳定,图中用虚线来描绘曲线的基本走向.从图中可以看出:第一,团簇的长高是一个逐渐的过程,不是立即形成的.第二,团簇高度单位时间的增加量随时间的增加而减小,团簇最终的高度趋向一个极限.更长时间的实验表明,当所加的  $V_b = 4.5\text{V}$  时,这个高度的极限大约是 10nm.但将针尖移到一个新的地方时,又能够在新的地方形成新的团簇.如果形成团簇的原子来自针尖的话,没有理由存在这样一个高度的极限.另外,场致蒸发过程在正负  $V_b$  下都可以发生,而这里的团簇只能在正  $V_b$  下形成.由于存在这些实验事实,我们认为形成团簇的原子不是来自于针尖.

在排除了构成团簇的 Cu 原子来自 Cu 表面或是针尖以后,我们认为它们只能来自 Cu 衬底的表

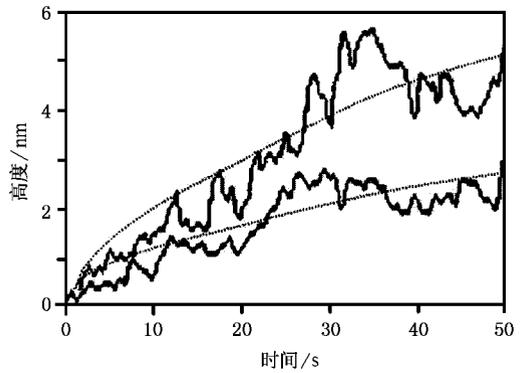


图 6 当针尖停驻在样品表面时,形成的团簇高度同时间的关系图(上一条曲线对应 4V 的  $V_b$ ,下一条曲线对应 3V 的  $V_b$ , $I_t$  都是 0.1nA)

面以下.实验和理论分析的结果都证明,经过辐照以后的金属中存在大量的自间隙原子<sup>[11,12]</sup>,而且这些自间隙原子或者自间隙原子形成的团簇可以在体内扩散并可迁移到金属的表面.例如,分子动力学(MD)模拟的结果表明,独立的自间隙原子在 Cu 体内的扩散激活能只需 0.08eV,而由自间隙原子组成的特定形状的团簇在 Cu 体内的扩散激活能更低,只有 0.06eV<sup>[13]</sup>;Pt(111)表面经 4.5keV 能量小束流  $\text{Ne}^+$  轰击以后产生的自间隙原子在 22K 温度下可以在体内扩散并且可以跃出表面为 STM 观察到<sup>[14]</sup>.使用 STM 可以直接观察到由于亚表面自间隙原子的扩散而引起的 Ge(113)表面形貌的变化<sup>[15]</sup>.在本实验用作衬底的 Cu(001)样品表面可以经常看到由于亚表面自间隙原子聚集形成的突起,其高度约是表面单台阶高度的 1/3(见图 7).

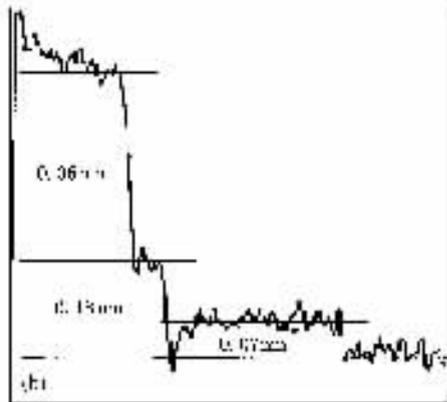
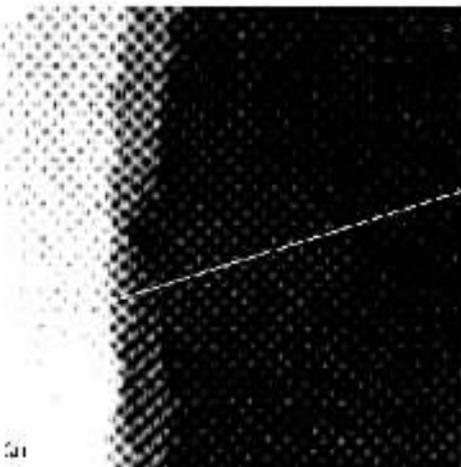


图 7 (a)在清洁的 Cu(001)表面由亚表面自间隙原子聚集而形成的突起.该突起高约为表面单台阶的 1/3.直流模式图,  $V_b = 1\text{V}$ ,  $I_t = 0.2\text{nA}$ ,  $50\text{nm} \times 50\text{nm}$ .(b)为图(a)中白线所处的高度剖面图

除了自间隙原子由于热扰动引起的无规扩散以外,存在于金属表面的应变场可以使自间隙原子或是自间隙原子形成的团簇产生定向扩散.模拟计算结果表明,小于4%的应变场就可以引发Au(001)亚表面位错环的定向运动<sup>[16]</sup>.而且,张应变场比压应变场更有利于自间隙原子形成的团簇的扩散<sup>[13]</sup>.

根据以上自间隙原子存在和运动的事实,我们认为吸附在Cu衬底表面的双甘氨酸分子在隧道电场的作用下在衬底表面形成张应变场,在该张应变场的作用下Cu亚表面自间隙原子在表面聚集是形成团簇的原因.具体分析过程如下:双甘氨酸是一个极性分子,偶极矩的方向从羧基指向氨基.当羧基吸附在Cu衬底的表面上时,双甘氨酸的偶极矩从Cu衬底指向针尖.当所加的 $V_b$ 为正值时,隧道电场的方向也是从Cu衬底表面指向针尖,在这个离针尖越近场强越大的非均匀电场的作用下,双甘氨酸受到方向从Cu衬底指向针尖的静电力.同时双甘氨酸分子化学吸附在Cu衬底的表面,因而在Cu衬底表面附近形成张应变场,Cu体内的亚表面自间隙原子在这种张应变场的作用下向表面扩散并聚集在Cu表面形成团簇(示意图见图8). $V_b$ 的数值越大,针尖越尖锐,产生的局域场强就越大,因而形成的团簇高度越高.增加 $I_t$ 会减小隧道间隙,从而增加场强,有利于形成团簇.但是 $I_t$ 过大会使针尖同双甘氨酸分子之间的距离过近,受到双甘氨酸分子 van der Waals 半径的影响,排斥力逐渐增加,影响了Cu衬底表面的张应变场的形成.因此在实验中会看到一个最有利于团簇形成的 $I_t$ 值存在.隧道电场局域在一定的空间内,在Cu表面形成的张应变场的范围也有限,只能引起一定区域内亚表面自间隙原子扩散到表面,因而会存在一个团簇的高度极限.

我们还将甘氨酸和二甘氨酸(三个甘氨酸形成的三肽)蒸镀到Cu(001)表面,同样可以在表

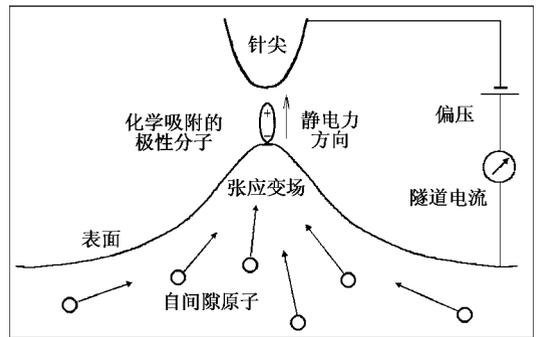


图8 Cu亚表面自间隙原子在张应变场作用下向表面聚集的示意图

面形成团簇.因此我们认为化学吸附于金属表面的极性分子,在一定隧道电场的作用下,使表面产生张应变场,从而使得金属亚表面自间隙原子移出表面形成纳米尺度的团簇是一个广泛存在的现象.使用这种方法制备纳米尺度的金属团簇,重要的是选择好能同该种金属有较强的相互作用的极性分子.

## 4. 结 论

在蒸镀有双甘氨酸分子的Cu(001)表面,通过施加样品为正极性的 $V_b$ 能够形成纳米尺度的Cu团簇.团簇的高度通过改变 $V_b$ 和 $I_t$ 的大小可以在一定范围内加以控制.实验结果排除了构成团簇的Cu原子来自Cu(001)表面或是针尖.双甘氨酸分子是极性分子,在样品为正极性的隧道电场中受到方向从样品指向针尖的静电力.双甘氨酸分子化学吸附在Cu(001)的表面,受到隧道电场的作用会在Cu表面形成张应变场.Cu亚表面自间隙原子在张应变场作用下迁移到表面形成团簇.Cu团簇在室温下稳定地存在,为制造纳米器件提供了可能性.

[1] Strosio J A and Eigler D M 1991 *Science* **254** 1319  
 [2] Whitman L J, Strosio J A, Dragoset R A and Celotta R J 1991 *Science* **251** 1206  
 [3] Eigler D M and Schweizer E K 1990 *Nature* **344** 524  
 [4] Mamin H J, Guethner P H and Rugar D 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2418  
 [5] Rabe J P and Buchholz A 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 702  
 [6] Kameda T, Takeda N, Ando S, Ando I, Hashizume D and Ohashi Y 1998 *Biopolymer* **45** 333

[7] Fang S, Zhang Z H, Gai Z, Zhao R G and Yang W S 1999 *Journal of Chinese Electron Microscopy Society* **18** 152 (in Chinese)[方胜,张朝晖,盖 峥,赵汝光,杨威生 1999 电子显微学报 **18** 152]  
 [8] Zhao X Y, Gai Z, Zhao R G, Yang W S and Sakurai T 1999 *Surface Science* **424** L347  
 [9] Zhao X Y, Yan H, Tu X W, Zhao R G and Yang W S 2003 *Langmuir* **19** 5542

- [ 10 ] Zhao X Y , Zhao R G , Gai Z and Yang W S 1998 *Acta Phys . Sin .* **47** 1304 ( in Chinese ) [ 赵学应、赵汝光、盖 峥、杨威生 1998 物理学报 **47** 1304 ]
- [ 11 ] Mukouda I and Shimomura Y 2001 *Materials Science and Engineering A* **309 – 310** 190
- [ 12 ] Osetsky Y N , Bacon D J , Serra A , Singh B N and Golubov S I 2000 *Journal of Nuclear Materials* **276** 65
- [ 13 ] Morishita K , de la Rubia T D and Kimura A 2001 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **180** 66
- [ 14 ] Morgenstern M and Michely T 1997 *Phys . Rev . Lett .* **79** 1305
- [ 15 ] Gai Z , Zhao R G and Yang W S 1997 *Phys . Rev . B* **56** 12303
- [ 16 ] Gai Z , He Y , Li X W , Jia J F and Yang W S 1996 *Surface Science* **365** 96

## The manipulation of Cu subsurface interstitial atoms with scanning tunneling microscope<sup>\*</sup>

Ge Si-Ping   Zhu Xing<sup>†</sup>   Yang Wei-Sheng

( *School of Physics and State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics ,  
Peking University , Beijing 100871 , China* )

( Received 27 February 2004 ; revised manuscript received 10 May 2004 )

### Abstract

In this paper , the Cu( 001 ) surface covered with glycylglycine has been studied by scanning tunneling microscope( STM ) under ultra-high vacuum condition . On that surface copper clusters in nanometer-scale , which could form alphabet or graph at our wishes , may be produced by the scanning of STM under a certain bias voltage condition . The height of these clusters has a close relation with bias voltage , tunnel current and time . It offers the opportunity to fabricate nanometer-scale apparatus by these clusters due to their stability at room temperature . The experimental result shows that the copper atoms which form these clusters come from neither copper substrate surface nor STM tip . We think that the tensile stress field in the copper substrate is produced due to the chemisorbed glycylglycine molecule in tunnel electric field and it is the migration of copper subsurface interstitial atoms under that tensile stress field that causes the formation of copper clusters .

**Keywords :** scanning tunneling microscope , nanometer-scale Cu cluster , self-interstitial atom

**PACC :** 6116P , 6820

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 001CB610504 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10134030 ) .

<sup>†</sup> E-mail : zhuxing@pku.edu.cn