

局域功函数图像及其在 Cu(111)-Au/Pd 表面的应用*

贾金锋 董国材 王立莉 马旭村 薛其坤

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

Y. Hasegawa T. Sakurai

(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

(2004 年 3 月 12 日收到, 2004 年 12 月 7 日收到修改稿)

用扫描隧道显微镜 (STM) 对 Cu(111)-Au 和 Cu(111)-Pd 表面的局域功函数进行了研究. 通过测量隧道电流对针尖样品间距的响应, 得到了与 STM 形貌图一一对应的表面局域功函数图像. 实验发现, Au/Pd 覆盖层和 Cu 衬底间的功函数有明显的不同. Pd 薄膜的功函数甚至超过了其体本征值, 且功函数在台阶处变小. 用偶极子的形成解释了台阶处功函数的降低. 这一工作表明, 用测量局域功函数的方法容易区分表面上不同的元素, 并具有纳米尺度的空间分辨率.

关键词: 扫描隧道显微镜, 局域功函数, 台阶

PACC: 0630, 4630, 6800, 6116

1. 引言

利用扫描隧道显微镜 (STM) 可以得到各种各样表面的原子尺度图像, 但很难鉴定图像中原子的类型^[1]. 在通常的 STM 中, 不同化学元素间的反衬度主要来源于因表面各种原子局域态密度的不同, 因而在一定的偏压下表现出高度的差异. 在某些条件下, 也可利用扫描隧道谱测量局域态密度以区分表面的原子, 但对金属样品, 由于表面局域态密度相差很小, 原子类型还是很难分辨的.

功函数是材料表面的重要物理参量, 它与阴极发射及化学吸附等有着密切的关系. 它又被称为表面溢出功, 定义为把电子从物体表面移动到无穷远所需要的最小能量. 由于它与样品表面的成分密切相关, 所以可以用于判定表面物质的元素类型. 对于 STM 本身功函数也十分重要, 它决定了隧穿势垒的高度, 即隧道电流对针尖样品间距离的敏感程度^[2]. 因此, 通过测量隧道电流对针尖样品间距离变化的响应, 我们可以测量局域的功函数 (即势垒高度). 实际上, 在发明 STM 后不久, Binnig 和 Rohrer^[3] 就已经

指出用 STM 测量局域功函数和局域功函数图的可能性, 但是由于在 STM 测量过程中针尖与样品量子态的叠加和相互作用的影响, 很难对测得的功函数进行定量分析, 所以利用 STM 研究局域功函数在很长的一段时间里一直没有成为现实.

本工作介绍了一种用 STM 测量局域功函数的方法, 这种方法可以在得到 STM 表面形貌图的同时得到局域功函数图像, 并用它来产生不同元素之间的反衬度. 我们在 Cu(111)-Au, Cu(111)-Pd 表面的实验中, 成功地观察到 Au/Pd 覆盖层与 Cu 衬底之间功函数的不同、局域功函数随覆盖层厚度的变化以及台阶处功函数的降低. 我们的结果表明, 通过局域功函数的图像, 可以在纳米尺度上区分表面不同的元素. 用偶极子模型我们还很好地解释了台阶处功函数的变化.

2. 实 验

实验是在自制的超高真空 STM 系统中进行的^[4]. 系统的基压小于 10^{-8} Pa, 系统中除 STM 外, 还配备了场离子显微镜 (FIM) 装置, 它可以用来做现

* 国家自然科学基金 (批准号: 10174089, 10274002) 和国家重点基础研究发展规划 (批准号: G001CB3095) 资助的课题.

场针尖状态的观察和清洁工作. 虽然没有很好的理论可用于定量估计针尖的污染对功函数测量的影响, 但是针尖的状态对于得到高质量的局域功函数图是十分重要的^[5].

Cu(111)样品用 Ar^+ 轰击和 500 °C 退火的方法清洁. Au/Pd 蒸镀源由 Au 丝、Pd 球(99.999%)包裹在 Ta 片中制成, 用通电法加热. Au/Pd 在室温下被蒸镀到未加热的样品上, 根据蒸镀时间和 STM 图像, 蒸镀速率估计为每分钟 0.2 单原子层(ML). 蒸镀过程中系统的真空度优于 9×10^{-8} Pa. STM 使用的探针是 W(111)单晶丝经过电化学腐蚀制成. 所有实验在室温下进行, STM 使用恒电流模式.

功函数测量是通过测量隧道电流对针尖与样品间距离变化的响应进行的. 用 STM 直接测得的量是表观势垒高度(ABH) ϕ_a ,

$$\phi_a = 9.52 \left[\frac{d(\ln I)}{dW} \right]^2 \times 10^{-3}, \quad (1)$$

式中 ϕ_a 为 ABH, 单位为 eV; I 为隧道电流; W 为针尖与样品的间距, 单位为 nm. ABH 和在隧道理论中经常讨论的势垒高度(BH)是一致的, 虽然 BH 在针尖与样品十分接近(0.5nm)的时候会有一个坍塌的过程, 但由于在这一过程中电流和针尖样品距离的关系还会保持基本不变, 所以 ABH 也是维持基本不变的^[5]. 因此, 可以认为 ABH 约等于表面局域功函数, 即

$$\phi \approx \phi_a, \quad (2)$$

式中 ϕ 为表面局域功函数. 这样, 就可以近似认为由(1)式得出的 ϕ_a 为样品表面的局域功函数. 尽管这个理论的依据是建立在简单的模型之上, 并且 ϕ_a 会受到许多因素的影响^[5]. 不过在我们以前的工作中^[2], 应用这种方法可以准确得到 Cu 衬底和 Au 覆盖层的功函数, 并且和其他人的工作符合得很好. 这也从一个角度证明了(1)式的正确性.

实验中为了调制针尖与样品间的距离, 我们在 STM 的 z 压电陶瓷上加了一个固定频率的正弦交流电压, 用锁相放大器探测隧道电流在相同频率下的响应, 这样就可以通过(1)式得到功函数. 在扫描过程中进行这一测量, 就可以和形貌图同时得到相同区域的局域功函数图. 图 1 是局域功函数的测量原理示意图, 其中 V_z 为垂直样品方向扫描管的控制偏压, I_t 为隧道电流.

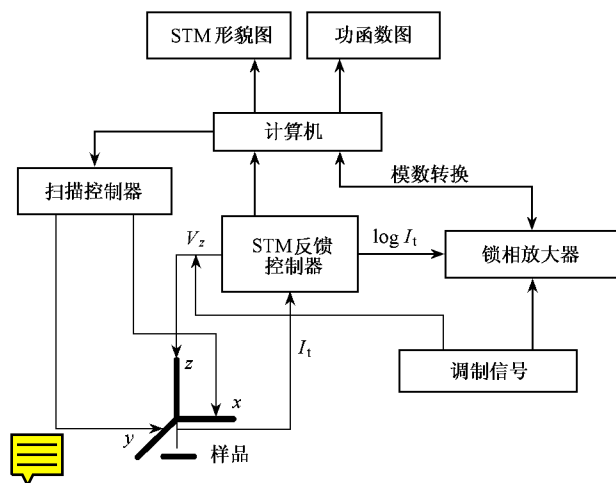


图 1 测量局域功函数的实验原理示意图

实验中, 调制频率被设置为 2.0 kHz, 这一频率高于 STM 系统反馈回路的响应频率而低于系统电流放大器的响应频率. 我们在 Cu(111)上测量功函数与调制频率的关系, 发现 2.0 kHz 的频率在平台范围之内. 所用的调制幅度约为 0.02 nm, 这一值远远小于针尖与样品的间距(从隧道电流 0.1 nA 和样品偏压 -2.0 V 推测, 针尖样品间距约为 0.5—0.6 nm).

3. 结果与讨论

在 Cu(111)表面蒸镀 Au, 由于在室温下 Cu, Au 不形成合金^[6], 从 STM 图中可以看到, 沿着台阶生长的二维 Au 岛逐渐覆盖了 Cu 的表面, 在 Au 覆盖了 2/3 的 Cu 表面后第二层 Au 岛开始在第一层上形成. 图 2 是在 Cu(111)表面 Au 的覆盖度为 0.8ML 时, 同时得到的 STM 形貌图和功函数图. 由于 Au 原子与 Cu 衬底之间的晶格失配, 在图 2(a)上可以看到在 Au 层上有网格状的图形. 这有助于我们区分 Cu 和 Au. 在图 2(b)中, 我们可以看到 Au 覆盖层和 Cu 衬底的反衬度比 STM 图中大得多. 在功函数图中, 我们可以看到台阶边缘对应的是暗沟, 说明台阶处的功函数小于平面上的功函数. 这与多台阶表面功函数小于平滑表面功函数的定性结果一致^[7]. 图 2(a)中的实线为在 Au-Au 单原子台阶处测量的局域功函数的变化, 从中可以看出台阶处功函数有着明显的下降. 定量的实验结果分析表明, Au-Au 单原子台阶处功函数变化的平均半高宽为 (0.65 ± 0.2) nm, 深度为 (0.9 ± 0.3) eV.

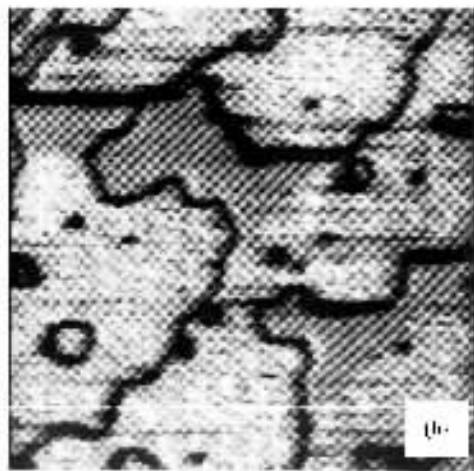
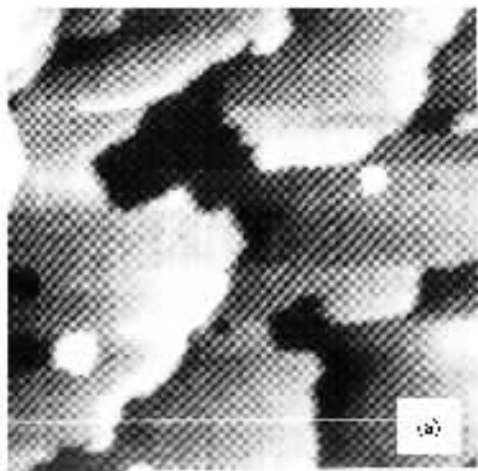


图2 约为0.8ML Au 覆盖的 Cu(111) 表面的 STM 图和局域功函数图 (a)为 STM 图 $57\text{ nm} \times 57\text{ nm}$ 隧道电流 0.1 nA 样品偏压 -2.0 V (b)为与(a)图同时得到的局域功函数图,图中亮处表面功函数大,对应于 Au 覆盖区,暗处功函数小,对应 Cu 衬底裸露区域

台阶处局域功函数的降低通常用偶极子的形成来解释^[2,7]. 如果用一个无限长的偶极子链来模拟单原子层的台阶做一个简单的模型,以偶极子长链为 y 轴,垂直物体表面向外为 z 轴,由偶极子引起的表面势 ϕ_D 则为^[2]

$$\phi_D(x, z) = \frac{\rho}{4\pi\epsilon_0} \ln \frac{\left(z + \frac{l}{2}\right)^2 + x^2}{\left(z - \frac{l}{2}\right)^2 + x^2}, \quad (3)$$

式中, ρ 为电荷的线密度, l 为正负电荷之间的距离. 考虑到在扫描过程中针尖的高度在跨越台阶时会发生变化,因此,计算 $\phi_D(x, z(x))$ ($z(x)$ 为针尖在台阶处运行轨迹,见图 3(b)中上方的曲线)就可以得到由偶极子引起的功函数减小. 此外,在测量 ϕ_a 时,如果针尖与样品表面不垂直而是成 θ 角,针尖与样品的间距就会变化到原来间距的 $\cos\theta$ 倍,这样测得的功函数将是原来的 $\cos^2\theta$ 倍. θ 可以由图 3(b)中的针尖扫描台阶时运行轨迹算出. 功函数在台阶处的实际变化为^[2]

$$\Delta\phi(x) = \phi_a - [\phi_a - \phi_D(x, z)]\cos^2\theta, \quad (4)$$

式中, ϕ_a 为台阶两边平整区域的功函数,由(1)式给出; $\phi_D(x, z)$ 由(3)式给出. 经过拟合,我们计算得到的 $\Delta\phi(x)$ 与实验数据符合得很好. 图 3(a)中的点划线为理论拟合曲线,实线为实验曲线. 根据我们的模拟, Au 单原子台阶处的偶极矩线密度为每个原子间距 $0.70 \times 10^{-32}\text{ C}\cdot\text{m}$, 这与从台阶化的 Au(111) 表面得到的结果每个原子间距 $(0.67\text{--}0.90) \times 10^{-32}\text{ C}\cdot\text{m}$ 基本一致^[8]. 对于 Cu 单原子台阶,我们的计算结果

是点偶极矩线密度约为每个原子间距 $1.67 \times 10^{-32}\text{ C}\cdot\text{m}$.

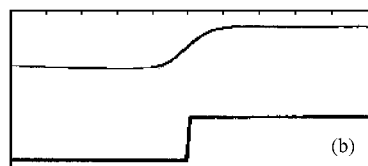
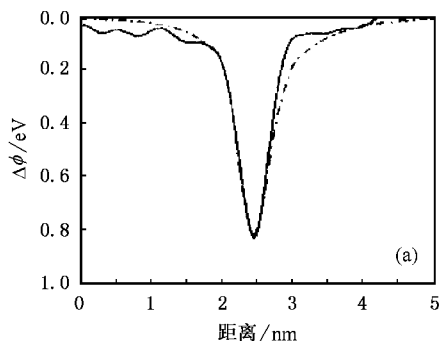


图3 台阶处功函数曲线和扫描线 (a)为 Au-Au 单原子台阶功函数的变化曲线(实线)和理论拟合曲线(点划线)的比较 (b)为台阶处 STM 针尖的实际扫描线(上)和台阶示意图(下)

在 Cu(111)-Pd 表面上我们进行了类似的测量. 图 4 是在覆盖了约 1.0 ML Pd 的 Cu(111) 表面上同时得到的 STM 图和功函数图. 从图 4(a)可见, Pd 在 Cu(111) 表面上的生长与 Au 十分相似, 室温下 Pd 和 Cu 也不形成合金. 从图 4(b)可以看出, Pd 覆盖区的功函数比裸露的 Cu 衬底的功函数要大, 这与 Pd(111) 的功函数比 Cu(111) 的功函数要大的事实相符. 同样, 我们在台阶处也看到了暗线. 此外还可以

看到,第二层 Pd 的功函数比第一层的功函数要大.利用双光子光电子谱(2PPE)在其他系统上也观察到这种功函数随薄膜厚度的变化^[9].定量分析表明,第一层的 Pd 膜已经超过了 Pd(111)的功函数;第二层 Pd 的功函数又比第一层大 $(6 \pm 5)\%$,而在很厚的(大于 10ML)的 Pd 膜上我们测得的功函数为 (5.5 ± 0.5) eV,和 Pd(111)的功函数符合得很好.我们认

为这种现象可能是由量子尺度效应引起的.由于 Pd 薄膜的厚度很小,被约束在膜中的电子将会产生量子效应.用 Jellium 模型和局域态密度近似, Schulte^[10]计算表面无支撑金属膜的功函数随膜厚的增加以费米波长为周期振荡.这时,薄膜的功函数会超过其相应的体本征值.这一点在以前的工作中也作过讨论^[11].

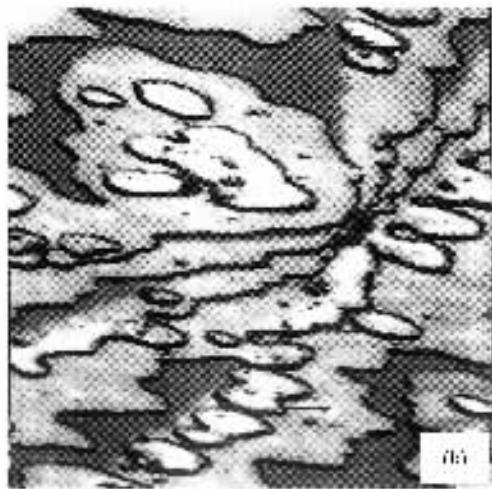
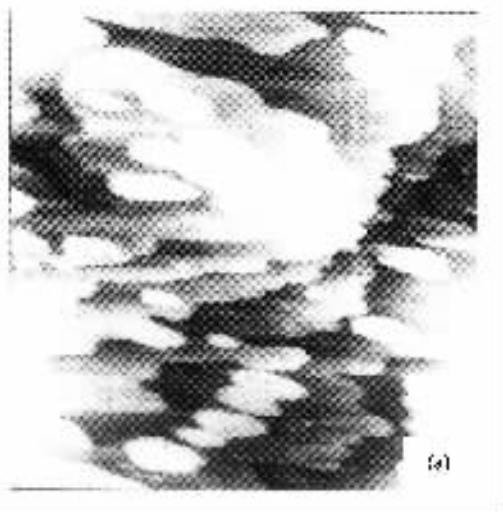


图4 约为 1.0ML Pd 覆盖的 Cu(111)表面的 STM 图和局域功函数图 (a)为 STM 图, $57 \text{ nm} \times 57 \text{ nm}$, 隧道电流 0.1 nA, 样品偏压 -2.0 V ; (b)为与 (a)图同时得到的局域功函数图, 图中亮处表面功函数大, 从中可以看出, Pd 覆盖区的功函数比裸露的 Cu 衬底的大, 第二层 Pd 的功函数比第一层的大

Au 和 Cu 的功函数相差 0.4 eV,从以上的实验可以看出,当两种材料的功函数差不低于 0.4 eV 时,用局域功函数图可以很明显把它们加以区分.实际上,我们在 P(111)-Ag 表面的实验表明对于功函数差为 0.2 eV 的物质也是可以很好区分的^[12].由于功函数是材料的一种基本特征,用功函数的方法不仅可以区分金属,理论上能够区分任何功函数存在差别的物质,如半导体、有机大分子、生物材料等.并且功函数不仅和化学成分有关,而且还与表面结构性质有关.如对于同一种面心立方体金属(111)面的功函数大于(100)面的功函数,而(100)面的功函数又大于(110)面的功函数.这意味着用测量局域功函数图的方法还可以区分表面上不同的结构(或者不同化学环境下)的相同物质,如不同厚度的 Pd 膜.进一步,我们就可以用这种方法探测样品上纳米尺度的原子或者电子结构的不均匀性.这些将会在材料科学、表面物理、纳米团簇的生长等领域中起到重要的作用.利用这种方法对金属、半导体表面上薄膜

生长过程中局域功函数的变化进行研究,还可以了解局域功函数与表面原子结构的关系,衬底材料对薄膜功函数的影响,衬底材料功函数的局域性质对晶体生长的影响,功函数对表面、薄膜吸附、催化等宏观性质的影响,以及薄膜结构与功函数的关系.

4. 总 结

用 STM 在 Cu(111)-Au, Cu(111)-Pd 表面上对局域功函数进行了测量,观察到 Au/Pd 覆盖层和 Cu 衬底之间功函数的不同、台阶处功函数降低以及 Pd 薄膜的功函数超过其相应的体本征值的现象.我们能用偶极子模型很好地解释台阶处功函数的变化.结果表明,用测量局域功函数的方法可以在纳米尺度上分辨不同种类的元素,这种方法还能提供局域功函数与局域原子结构之间相互关系的信息,这些信息是其他方法所不能提供的.我们认为,这种方法在材料研究、表面物理等方面会有广泛的应用.

- [1] Hasegawa Y , Jia J F , Inoue K 1997 *Surf. Sci.* **386** 328
- [2] Jia J F , Inoue K , Hasegawa Y 1998 *Phys. Rev. B* **58** 1193
- [3] Binnig G , Rohrer H 1983 *Surf. Sci.* **126** 236
- [4] Sakurai T , Hashizume T , Kamiya I *et al* 1990 *Prog. Surf. Sci.* **33** 3
- [5] Akira S 2000 *Advances in Scanning Probe Microscopy* (Singapore : Springer Press) p143
- [6] Wallauer W , Fauster T 1995 *Surf. Sci.* **331** 731
- [7] Besocke K , Krahl-Urban B , Wagner H 1977 *Surf. Sci.* **68** 39
- [8] Smoluchowski R 1941 *Phys. Rev.* **60** 661
- [9] Fischer R , Schuppler S , Fischer S 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 654
- [10] Schulte F K 1976 *Surf. Sci.* **55** 427
- [11] Hasegawa Y , Jia J F 2000 *Advances in Scanning Probe Microscopy* (Singapore : Springer Press) p167
- [12] Jia J F , Gai Z , Yang W S 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1552 (in Chinese) [贾金锋、盖 峥、杨威生 1997 物理学报 **46** 1552]

Local work function measurement on Cu(111)-Au and Cu(111)-Pd surfaces *

Jia Jin-Feng Dong Guo-Cai Wang Li-Li Ma Xu-Cun Xue Qi-Kun
(Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

Y. Hasegawa T. Sakurai

(Institute for Materials Research , Tohoku University , Sendai 980-8577 , Japan)

(Received 12 March 2004 ; revised manuscript received 7 December 2004)

Abstract

In this paper , we report the local work function measurements on the Cu(111)-Au , and Cu(111)-Pd surfaces with scanning tunneling microscopy (STM). We successfully observed the local work function difference between the Au/Pd overlayer and the Cu substrate , the decreased work function at the step edges . We also found that the work function of the Pd film is larger than that of the bulk Pd(111) . The lower work function at step edges can be explained by the dipole moment formation . It is demonstrated that the local work function measurement by STM is a powerful way to identify different elements with nanometer resolution .

Keywords : scanning tunneling microscope , local work function , step

PACC : 0630 , 4630 , 6800 , 6116

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10174089 , 10274002) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G001CB3095).