

扫描隧道显微镜中场蒸发过程的理论分析^{*}

李志扬 刘 武

(华中师范大学物理系, 武汉 430079)

李兴教

(华中理工大学固体电子学系, 武汉 430074)

(1997 年 10 月 31 日收到; 1997 年 12 月 26 日收到修改稿)

从电热力学(Electrothermodynamics)角度出发, 分析了扫描隧道显微镜(STM)中场蒸发过程. 引入了一个有效结合能, 并推导得到了 STM 中的蒸发场强计算公式. 用该公式计算得到了与实验一致的金离子的蒸发场强. 同时发现传统的电荷交换模型与成象势垒模型, 由于它们要求被蒸发原子完全电离并被蒸发到无穷远处, 因而对 STM 计算的蒸发场强偏高.

PACC: 7970; 6116; 6845

1 引 言

纳米技术是近年来迅速发展, 受到人们高度重视的一个科技热点. 用扫描隧道显微镜(STM)进行单原子搬迁^[1-3]、制造纳米尺寸原子堆或原子坑^[4-10], 这已是一种比较常用的手段. 针对不同的材料和实验条件, 人们对其中所涉及的物理过程提出了不同的理论模型. 如针尖金属与被移动原子间的黏附吸引力^[11], 场蒸发^[4, 12], 量子点接触^[13], 场致扩散^[12, 14]等. 我们认为在小电压成象时, STM 针尖与样品间主要是隧道电流. 而在用大电压进行纳米加工时, 情况要复杂得多. 电子发射、场致扩散、场蒸发等多种现象可能同时并存. 其中场蒸发是场离子显微镜(FIM)中的一个基本物理过程. 当电场强度达到一定强度时, 表面原子会被极化或电离, 它们可以沿着电场梯度方向在表面横向移动, 即场致扩散. 当电场强度继续增强时, 表面原子会挣脱基底其他原子对它的作用力, 沿电场方向垂直飞出表面, 即场蒸发. 但由于 STM 中针尖与样品相隔非常近, STM 中的场蒸发与 FIM 中有很大差异. 首先 FIM 中的蒸发场强较 STM 中要高几倍, 而场蒸发速率却要高几个数量级. 例如 Chang 等^[6]在超高真空下测出的 Au 原子的蒸发场强仅大约 6 V/nm (针尖-样品间距为 0.64 ± 0.1 nm), 而 FIM 中为 35 V/nm. Mamin 和 Chang 分别用 300 和 70 ns 的电压脉冲制作了直径达 10—20 nm, 高度达 2—3 nm 的 Au 原子堆 (包含约为 10^4 个原子), 对应于 10^{10} — 10^{11} s⁻¹ 的蒸发速率, 也远远高出 FIM 中的典型值^[15]. 其次, 原子不仅可以正离子, 也可以负离子形式蒸发. 同时在场蒸发时还伴随有隧道电流和场发射电流. 对

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 29403020)和武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室资助的课题.

FIM 场蒸发人们建立了电荷交换(CE)模型与成势垒(IH)模型,理论与实验相差在 10% 以内.1991 年 Tsong^[12]根据 CE 和 IH 模型推导得到了 STM 蒸发场强计算公式,但理论计算值比实验值高出几倍.例如对 Au 原子在场蒸发速率为 $1 \text{ ion} \cdot \text{s}^{-1}$,针尖-样品间距为 0.6 nm 时,计算出的负一价离子的蒸发场强为 17 V/nm ,这比 Chang 的测量值高近 3 倍.如果把 Chang 的实际场蒸发速率代入 Tsong 的公式,计算的场强还会更高.Pascual 等^[13]因此否认原子堆的形成是一个场蒸发过程.继而提出了量子点接触模型,但该模型很难解释在 Au 表面形成原子坑^[6,10a]或在 Si 表面取出单个原子的实验^[3].1992 年 Lang^[16]对 STM 中的场蒸发过程进行了量子力学计算,发现在电场作用下原子只是被部分电离,其电荷量仅为一个单位电荷($|e|$)的十分之几.Lang 的量子力学计算结果,说明 STM 中的场蒸发过程不是一个单纯的 CE 或 IH 过程.

稍前我们^[17]曾指出,在分析 STM 中场蒸发过程时,必须特别注意场蒸发的最后目的地.如图 1(a)所示,吸附原子在初始状态处于发射电极上的平衡位置.如果把吸附原子搬

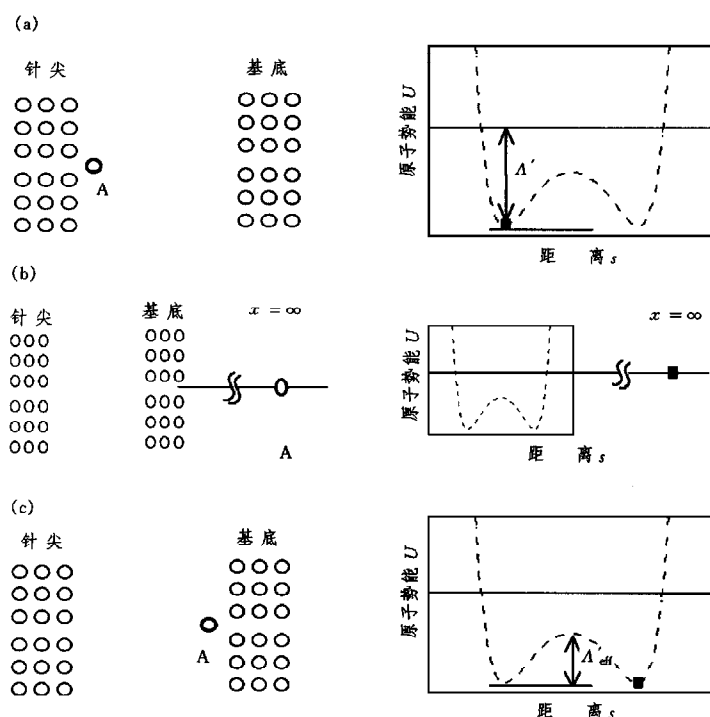


图 1 被蒸发原子 A 与电极原子的相互位置及对应的原子势能(右图中小黑方块)

(a)为 A 位于发射电极;(b)为 A 位于无穷远空间;(c)为 A 位于对电极

迁到无穷远处,则最终状态如图 1(b)所示,如果只搬迁到对电极,则最终状态如图 1(c)所示.从图 1 中右侧原子势能曲线可知,把原子搬迁到无穷远处需克服的势垒高度为 Δ' ,而把原子搬迁到对电极需克服的势垒高度降为 Δ_{eff} .Tsong^[12]给出的针对 STM 的 CE 模型蒸发场强公式(文献[12],公式(3)),经适当整理,可写为(考虑低温场蒸发,取 $T=0$)

$$ne\Phi r_0 = \sum_{i=1}^n I_i - n\Phi + \Delta' - \frac{n^2 e^2}{16\pi \epsilon_0 r_0} - \frac{n^2 e^2}{16\pi \epsilon_0 (d - r_0)}, \quad (1)$$

式中 $\sum_{i=1}^n I_i$ 为把中性原子电离成 $n+$ 价离子所需总电离能, Φ 为功函数, (1) 式等号右端最后两项是镜像势, 而 Δ' 为总结合能, 即在 STM 中把一个中性原子从平衡位置搬迁到无穷远处所需能量(图 1(a)). 在原式 Tsong 曾用发射电极的结合能(蒸发能) Δ 代替总结合能 Δ' , 但在随后的计算中已改为 $\Delta'^{[18]}$. 因此(1) 式对应图 1(b). 而实际只需要对应图 1(c) 把被蒸发原子恰好蒸发到对电极即可. 如果按(1) 式在针尖样品间施加一个电场, 被蒸发原子将因具有过多的能量而轰击对电极. 同时, 如果一定要用(1) 式来描述图 1(c) 中 STM 场蒸发过程, 则会推出一个与实验相矛盾的结果. 在 STM 中总的原子势能曲线可看作是针尖的原子势能曲线和样品的原子势能曲线的叠加, 随着针尖样品间距的减小, 总结合能 Δ' 将增大, 按(1) 式它将使场蒸发更加困难. 实际上同时 Δ'_{eff} 将减小, 原子在电极间移动更加容易, 相应地场蒸发更加容易. 或者说, 随着针尖样品相互靠近而趋向于构成一个整体, 被蒸发原子不是挣脱表面, 而更像是在体内运动, 因而场蒸发更加容易. 从以上讨论可知 CE 模型(包括 IH 模型)假设原子完全电离并被蒸发到无穷远处, 因而对 STM 计算结果偏高. 本文将用电热动力学(Electrothermodynamics) 方法来分析对应图 1(c) 的 STM 场蒸发过程.

2 理 论

2.1 标准势能(standard potential energy)

为了后面分析问题的方便, 我们首先引入 Forbes 定义的标准势能. 某一 n 价正离子在离发射体距离 s 的位置所具有的标准势能 $U_n(x^s)$ 定义为^[19]: 从中性原子出发, 把该原子在零电场无限远空间变成 n 价离子, 并把电子归还到发射体费密能级, 然后把所得离子移到位置 s , 所需做功的总和.

如果场蒸发过程相对较“慢”, 即在场离子蒸发过程中的每一步, 电极表面电荷分布始终保持处于平衡状态, 则可把它看成一个热力学可逆过程. 这是因为在场离子蒸发过程中的每一步, 电极表面电荷分布只取决于离子相对于电极的位置, 而与时间无关. 从电热动力学角度出发, 上述过程可细分为三步:

1) 在零电场无限远空间, 从中性原子剥离 n 个电子, 产生一 n 价离子, 所做功为,

$$\sum_{i=1}^n I_i, \quad I_i \text{ 为原子的电离能};$$

2) 把 n 个电子归还到发射体费密能级, 所做功为 $-n\Phi$, Φ 为发射体的功函数;

3) 把所得 n 价离子从零电场无限远空间 R 移到位置 s , 所做功为 W_{nn}^{sR} . 进一步 W_{nn}^{sR} 可分成“电”和“化学”的两部分. 其中“电”的部分表示不计离子对外电场的微扰, 把该离子从零电场无限远空间搬到 s , 克服外电场所作的功, 而余下的部分称为“化学”部分, 用 $\eta_n(x^s)$ 表示. $\eta_n(x^s)$ 主要来源于以下几个方面(文献[19]表 1): 为屏蔽离子的电场, 电极

表面电荷的重新分布,一般用镜象势表示;短程离子实排斥作用等.

一般对正离子标准势能可采用如下近似表达式:

$$U_n(x^s) = \sum_{i=1}^n I_i - n\Phi - neFx^s + \eta_n(x^s), \quad (2)$$

其中 $neFx^s$ 为离子在外场 F 中的静电势能. 类似地可定义负离子的标准势能, 不难发现,

此时(2)式等号右端前两项应换为 $n\Phi - \sum_{i=1}^n E_{\text{aff}}$, E_{aff} 为原子的电子亲和能.

若 $n=0$, 则 $U_0(x^s)$ 为原子在位置 s 的结合能. 在无限远空间 $U_0(x=\infty) = \eta_0(x=\infty) = 0$.

一旦定义了标准势能, 则把一 n 价离子从位置 s 移到位置 p , 并变成 1 价离子所做功 W_{ln}^{ps} 可表示为

$$W_{ln}^{ps} = U_l(x^p) - U_n(x^s). \quad (3)$$

2.2 STM 中场蒸发过程

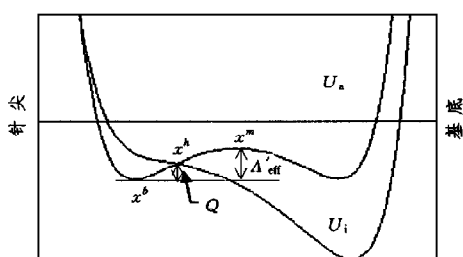


图 2 STM 中原子与离子势能曲线示意图

我们分两步分析 STM 中的场蒸发过程.

第一步分析图 1(b) 中的情形, 即让原子完全电离, 并被场蒸发到无穷远处. 这时 CE 模型所要求的条件完全满足. 图 2 是 STM 中原子势能与离子势能曲线示意图. 根据 CE 模型, 在这一点 x^h 原子势能曲线 U_a 与离子势能曲线 U_i 相交, 原子将被电离成离子, 然后进一步沿电场方向被蒸发到无穷远处.

把中性原子从平衡位置 x^b 热激发到原子势能曲线与离子势能曲线交点 x^h , 并变成 n 价离子, 所需做的功 W_{n0}^{hb} , 即热激活能 Q 为

$$Q = W_{n0}^{hb} = U_n(x^h) - U_0(x^b) = \sum_{i=1}^n I_i - n\Phi - neFx^h + \eta_n(x^h) + \Delta'. \quad (4)$$

对低温场蒸发过程, $Q \approx 0$, 取 $x^b = x^h = r_0$, 忽略短程原子实排斥作用等, 用镜象势近似 $\eta_n(x^h)$, 由(4)式稍作整理即可得到(1)式.

第二步分析从图 1(b) 过渡到图 1(c) 的情形. 对一个电动力学可逆过程, 只要把被蒸发到无穷远处的离子再搬回到两电极中点 x^m 处, 这样整个过程就与 STM 中场蒸发实际过程相等同. 在第二步中系统所作的负功即为第一步中电场所赋予被蒸发原子的多余能量. 根据 Lang 的量子力学计算, 在一定电场的作用下, 如果在发射电极, 原子带有正电荷, 则被搬迁到对电极后, 它将带有负电荷. 而在两电极中点附近, 原子呈中性. 对一个由相同金属材料构成的针尖-样品系统, 一个中性原子在两电极中点 x^m 处于一准平衡位置. 超过此位置该原子将自动向对电极方向运动, 直到新的平衡位置. 把被蒸发到无穷远 R 处的 n 价离子搬回到两电极中点 x^m 处, 并变成 1 价离子所需作的功为

$$W_{ln}^{mR} = U_l(x^m) - U_n(x^R) = U_l(x^m) - \left(\sum_{i=1}^n I_i - n\Phi \right). \quad (5)$$

取 $l=0$, 上式变为

$$W_{0n}^{mR} = U_0(x^m) - \left(\sum_{i=1}^n I_i - n\Phi \right) = -\Lambda'^{x^m} - \left(\sum_{i=1}^n I_i - n\Phi \right), \quad (6)$$

其中 Λ'^{x^m} 表示 x^m 处的结合能, 式中的负号表示有两部分能量 Λ'^{x^m} 与 $\left(\sum_{i=1}^n I_i - n\Phi \right)$ 归还给了系统, 即在把原子从 x^b 激发到 x^m 的过程中不需做相当于这两部分能量的功. 但对 $\left(\sum_{i=1}^n I_i - n\Phi \right)$ 我们必须特别小心. 因为在针尖样品之间不仅仅有被蒸发原子, 还有隧道电流. 后者将作为一个外部因素影响前者的场蒸发过程. 在场电离时, n 个电子被电场从原子上剥离, 并归还到发射电极费密能级. 而在两电极中点该原子被中和时, 没有任何电子被逆着电场从发射电极取出并重新放回到原子上. 相反, 是从对电极隧道过来的电子使该原子中和, 其中能量的改变来源于对电极隧道电子的静电能. 因此, 从整个系统来看, 被蒸发原子的中和过程与电离过程不构成可逆关系. $\left(\sum_{i=1}^n I_i - n\Phi \right)$ 这一部分能量并未归还给系统, 仍应由系统付出. 否则被蒸发原子始终呈中性, 外电场将无法把它从 x^b 蒸发到 x^m . 这样(6)式变为

$$W_{0n}^{mR} = -\Lambda'^{x^m}. \quad (7)$$

综合上述两步, 由(4)和(7)式, STM 场蒸发中的实际总激活能为

$$Q' = Q + W_{0n}^{mR} = \sum_{i=1}^n I_i - n\Phi - neFx^h - \eta_n(x^h) + (\Lambda' - \Lambda'^{x^m}). \quad (8)$$

对热激发过程, 根据 Arrhenius 方程

$$\kappa = \nu \exp(-Q'/kT),$$

即

$$Q' = kT \ln(\nu/\kappa), \quad (9)$$

式中 κ 为场蒸发速率, ν 为原子振动频率. 结合(8)和(9)式, 取 $x^h = r_0$, 并稍作整理得到

$$F = \frac{1}{ner_0} \left[\Lambda'_{\text{eff}} + \sum_{i=1}^n I_i - n\Phi - \eta_n(r_0) - kT \ln(\nu/\kappa) \right], \quad (10)$$

式中 $\Lambda'_{\text{eff}} = \Lambda' - \Lambda'^{x^m}$. 此即 STM 中正离子的蒸发场强计算公式. 对比 FIM 中的情形, 在 STM 中由于两电极靠得非常近, 实际结合能变为 Λ'_{eff} , 因此我们可称 Λ'_{eff} 为有效结合能. 对负离子上式中的 $\left(\sum_{i=1}^n I_i - n\Phi \right)$ 应换为 $\left(n\Phi - \sum_{i=1}^n E_{\text{aff}} \right)$.

对(10)式有两点需特别说明. 第一, 对比(1)式, 由于 Λ' 已被一更小的值 Λ'_{eff} 代替, 此时被蒸发原子只能被部分电离. 第二, (10)式中的 n 为整数, 但它并不是被蒸发原子上的实际电荷, 而是当我们试图把它场蒸发到无穷远处时, 它将呈现的价态.

为了分析 STM 中场蒸发过程, 我们也可直接分析把原子从束缚位置搬到两电极中点过程中势能的变化. 这样在时空上与场蒸发实际过程严格一致. 但在此过程中, 被蒸发原子上的总电荷量为分数值, 很难确定. 而且首末状态都呈中性, 这样给分析带来很大困

难. 因此在上面的分析中, 我们先根据 CE 模型, 让被蒸发原子完全电离, 并蒸发到无穷远空间, 再把它从无穷远空间搬回来, 这样就在很大程度上克服了上述困难. 当然这仍然只是对实际情况的一种近似处理.

3 计 算

为了与 Chang 在超高真空中的实验比较, 我们选择金针尖-金样品 SIM 系统进行计算. 在计算中根据 Chang 的实验我们取蒸发速率 $\kappa = 10^{11} \text{ s}^{-1}$, 同时取 $T = 300 \text{ K}$.

图 3 是用 Gollish^[20] 的有效结合势能法 (EBPM) 计算的 Au 原子与 Au(100) 表面相互作用的原子势能曲线. 图 4 是进一步由此确定的不同针尖-样品间距时的有效结合能 Δ'_{eff} . 从图 4 中可看出当针尖-样品间距 $d > 1.3 \text{ nm}$ 时, 有效结合能 Δ'_{eff} 趋近于材料的结合能 (蒸发能) Δ , 而当 $d < 0.5 \text{ nm}$ 时, Δ'_{eff} 近似为零.

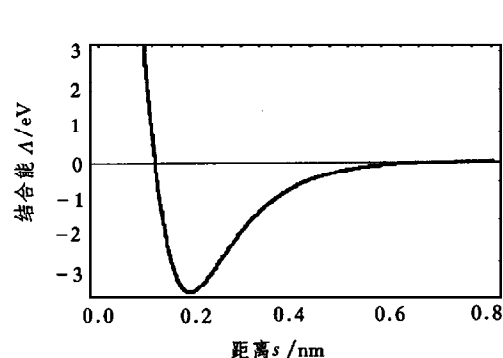


图 3 Au 原子与 Au(100) 表面相互作用原子势能曲线

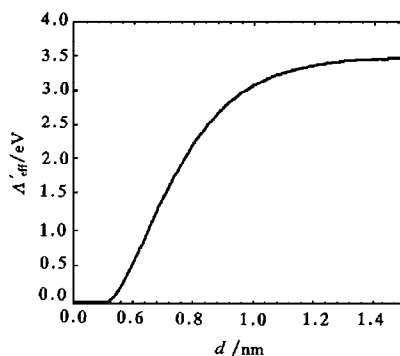


图 4 不同针尖-样品间距 d 时的有效结合能 Δ'_{eff}

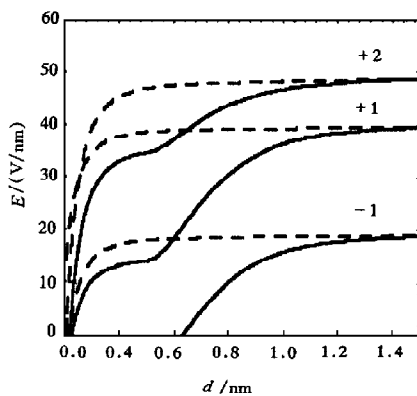


图 5 不同针尖-样品间距 d 时, 不同价态 Au 离子的蒸发电场强度 E 实线为 (10) 式计算结果; 虚线为 CE 模型公式计算结果

图 5 是按 (10) 式计算的不同针尖-样品间距 d 时, 不同价态的 Au 离子的蒸发电场

(实线), 其中对 $\eta_n(x)$ 采用镜像势近似. 为了比较由 CE 模型公式(文献[12], 公式(3))计算的结果也同时给出(虚线). 为了更接近 STM 实际情况, 在计算中两公式中的镜像势 $U_{n,im}(x)$ 都采用了如下形式^[21]:

$$U_{n,im}(x) = -\frac{(ne)^2}{d} \left[(\ln 2 - 1) + \left(\frac{x - d/2}{d} \right)^2 + \left(\frac{d^2}{d^2 - 4(x - d/2)^2} \right) \right]. \quad (11)$$

从图 5 可见, 当针尖-样品间距 $d > 1.3 \text{ nm}$ 时两者的计算值趋向一致. 而当 $d < 1.3 \text{ nm}$ 时, 我们的计算值迅速减小. 当 $d = 0.723 \text{ nm}$ 时, 我们计算的 Au 离子的蒸发电场为 6 V/nm , 而 Chang 在超高真空中的测量值为 6 V/nm ($d = 0.64 \pm 0.1 \text{ nm}$)^[6], 两者相当符合. 当针尖-样品间距进一步减小时, 蒸发电场可降到非常低, 以致不施加任何电压脉冲, 仅靠维持隧道电流的微小工作偏压就能激发场蒸发, 在样品表面形成原子堆(或原子坑). 这正好解释了 Pascual 的实验观察. 当 $d < 0.3 \text{ nm}$ 时两者的计算结果都急剧减小, 这是由于镜像势作用的结果(如图 6 所示), 但此时的结果已不可靠.

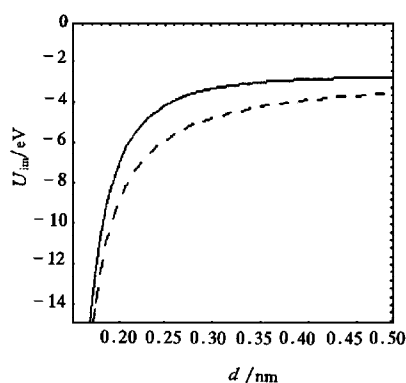


图 6 不同针尖-样品间距 d 时 r_0 处的镜像势 U_{im} 实线为(11)式形式的镜像势; 虚线为(1)式中所用镜像势

4 结 论

我们从电动力学角度出发分析了 STM 中场蒸发过程, 推导得到了 STM 中蒸发场强计算公式, 并引入了一个有效结合能. 对 Au 离子进行计算, 获得了与实验符合的计算结果. 而传统的 CE 模型与 IH 模型, 由于它们要求被蒸发原子完全电离并被蒸发到无穷远处, 因而对 STM 计算的蒸发场强偏高.

感谢 Forbes 教授的多次有益讨论与赠送的论文.

- [1] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature*, **344**(1990), 524.
- [2] J. A. Stroscio and D. M. Eigler, *Science*, **254**(1991), 1319.
- [3] M. Aono, A. Kobayashi, F. Gery, H. Uchida and D. H. Huang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), 1470.
- [4] H. J. Mamin, P. H. Guethner and D. Rugar, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 2418.
- [5] S. E. McBride and G. C. Wetsel, *J. Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 3056.
- [6] C. S. Chang, W. B. Su and Tien T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 574.
- [7] K. Bessho and S. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 2142.
- [8] S. Hosaka, H. Koyanagi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**(1994), 1872.
- [9] H. Koyanagi, S. Hosaka and R. Imura, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 2609.
- [10] a) Zhiyang Li, Wu Liu, Guangming Huang, Ning Ma, Xinjiao Li, Proc. of 6th National Field Emission and Vacuum Microelectronics Devices Symposium(Wuhan, Augst, 1996)(in Chinese); b). Zhiyang Li, Wu Liu, Xinjiao Li, J. Electron Microscopy (1997)(in Chinese).

- [11] Yu Hong-bin, Gao Bo, Gai Zheng, Yang Wei-sheng, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 505(in Chinese).
- [12] Tien T. Tsong, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 13703.
- [13] J. I. Pascual, J. Mendez *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 1852.
- [14] Yu Hong-bin, Gao Bo, Gai Zheng, Yang Wei-sheng, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 679(in Chinese).
- [15] V. T. Binh and N. Garcia, *Ultramicroscopy*, **42-44**(1992), 80.
- [16] N. D. Lang, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 13599; **49**(1994), 2067.
- [17] Zhiyang Li, Wu Liu, Xinjiao Li, Proc. of 44th International Field Emission Symposium (Japan, July, 1997); *Ultramicroscopy*, **73**(1998), 147.
- [18] N. M. Miskovsky and Tien T. Tsong, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 2640.
- [19] Richard G. Forbes, *J. Phys.*, **D15**(1982), 1301.
- [20] H. Gollish, *Surf. Sci.*, **166**(1986), 87; **175**(1986), 249.
- [21] G. Binnig, N. Garcia, H. Rohrer *et al.*, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 4816.

A THEORETICAL ANALYSIS OF THE FIELD EVAPORATION IN THE CONFIGURATION OF SCANNING TUNNELING MICROSCOPE *

LI ZHI-YANG LIU WU

(Department of Physics, Huazhong Normal University, Wuhan 430079)

LI XING-JIAO

(Department of Solid State Electronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(Received 31 October 1997; revised manuscript received 26 December 1997)

ABSTRACT

An electrothermodynamic analysis of field evaporation in the configuration of scanning tunneling microscope (STM) has been performed. By introduction of an effective binding energy, a formula for the evaporation field in STM has been constructed. The calculated evaporation field for Au^{-1} , for the first time to our knowledge, agrees well with experiment. On the other hand it was found that the classic charge exchange model and image hump model yield very high evaporation field because they require that the adatoms be fully ionized and evaporated to infinity.

PACC: 7970; 6116; 6845

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China under the Grant No. 29403020 and by the State Key Laboratory for Advanced Technology of Materials Compositization, Wuhan University of Technology, China.