

用扫描隧道显微镜针尖操纵金岛^{*}

于洪滨 高波 盖 崢 杨威生

(北京大学物理系, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(1996 年 6 月 28 日收到)

用扫描隧道显微镜, 在小隧道阻抗的条件下(小偏压和大隧道电流), 通过移动针尖, 实现了在室温下对真空蒸镀在高定向石墨上的、由几万个原子组成的纳米尺度金岛的操纵. 在大隧道阻抗的情形下, 用同一个针尖可对操纵的结果进行观察, 而不会对金岛产生扰动. 这种可控的操纵是通过当钨针尖与金岛间距离很近时形成的金属间黏附力大于金岛与石墨间的摩擦力而实现的.

PACC: 6116P; 6220P

1 引 言

借助扫描隧道显微镜(STM), 人们已成功地在液氮温度和超高真空环境中, 进行操纵吸附在金属衬底上的单个原子和分子的尝试^[1,2]. 利用这种操纵方法, 已可制造出纳米尺度的、甚至自然界没有的人工结构, 并用来探索发生在这一尺度的物理现象^[3,4]. 但由于在室温下, 单个的原子和分子很容易扩散, 用它们形成的结构很难稳定, 所以至今为止, 这种操纵还仅限于在液氮温度下进行. 因此, 很有必要将这一操纵方法在更高温度下运用到能稳定存在的更大的操纵对象上, 从而形成各种各样的有可能用于室温下的纳米结构.

我们的工作表明, 用 STM 针尖在室温下对沉积在高定向石墨上的、由几万个原子组成的金岛的操纵是可能的. 这种尺度的金岛在室温下是稳定的, 并且可用 STM 稳定地成像.

2 实验条件

实验是在自制的高真空 STM 系统中进行的. 工作压强为 3×10^{-6} Pa. 样品是真空中原位蒸镀在空气中解理的高定向石墨上的金膜. 从石墨衬底上蒸镀的金量和蒸镀时间估计蒸镀速率为 0.01nm/s . 实验中, 蒸镀源与石墨样品相距约 10cm , 蒸镀源辐射的热量使衬底表面温度高于室温, 通过我们的实验与文献[5, 6]相近蒸镀量时金膜的形貌相比较, 估计蒸镀时石墨衬底表面温度为 100°C . 实验中所用的针尖是电化学方法腐蚀的钨针尖.

^{*} 国家自然科学基金和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目.

3 实验结果与分析

由于金与金之间的束缚比金与石墨之间的作用强很多,为了减小系统的总的表面和界面能,金在石墨上呈岛状生长.金膜由线度为几十纳米的金岛组成,其表面为(111)晶面,用 STM 可观察到其表面上为 $22 \times \sqrt{3}$ 的重构,并可得到原子分辨.金岛在高定向石墨上的分布、形状及形成机理的讨论见文献[7]及其所附文献.

简单的计算表明,对于长、宽、高各为 10nm 的金岛,其中所含金原子数可达约一万个.因此,我们操纵的对象就是这样由几万个原子组成的纳米尺度的金岛.

当蒸镀的金的量比较少的时候,金岛的尺度也比较小,这时无论在何种电流和偏压条件下都很难对其进行稳定的 STM 成像;当蒸镀的量较多,达到 20 个单层(如图 1(a)),金岛的尺度达到 10nm 或更大时,就能对其稳定地成像^[7].成像时偏压为 1—2V,隧道电流

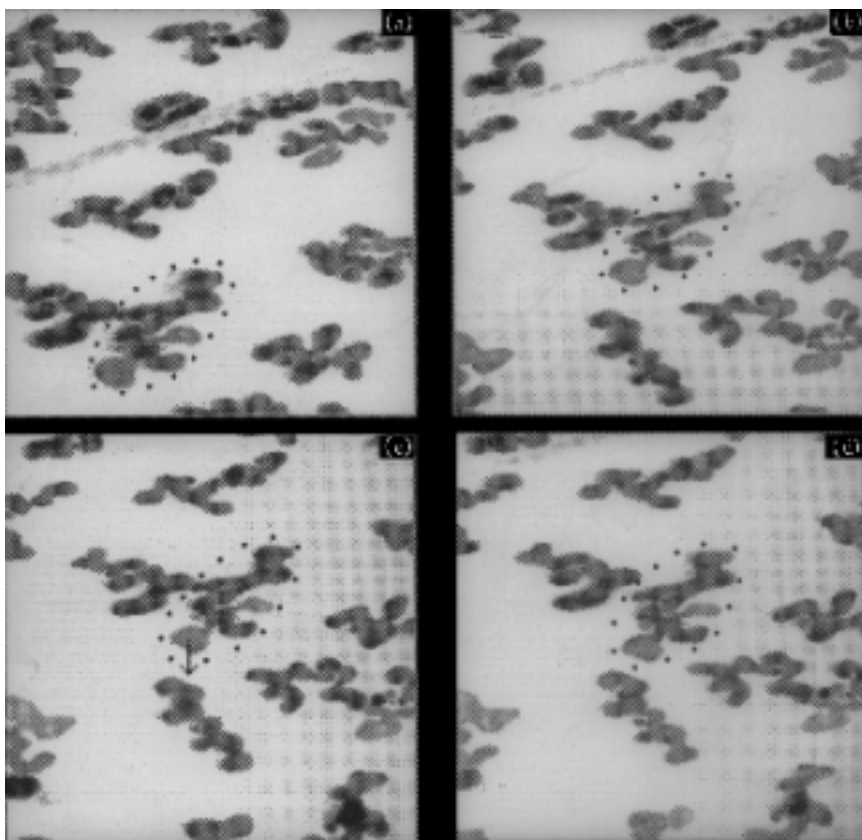


图 1 蒸镀在石墨上金岛的 STM 图 偏压 $V_b = 1\text{V}$, 隧道电流 $I_t = 0.5\text{nA}$. 从图(a)——(c)连续三天的图像可看出金岛没有发生变化. 图(d)为针尖放在图(c)中的箭尾处向箭头方向移动的结果, 操纵条件为 $V_b = 10\text{mV}$, $I_t = 20\text{nA}$. 扫描范围均为 $250\text{nm} \times 250\text{nm}$

为 0.5nA . 连续几天对同一区域进行观察, 未发现金岛有可觉察的形变和相对的移动, 如图 1(a)–(c)所示, 表明室温下金岛在观察的时间内十分稳定, 没有自发的移动扩散. 并且在上述正常条件下的 STM 扫描也不会对金岛产生扰动.

为了进行对金岛的操纵, 就须使金岛跟着针尖移动, 因此针尖就必须对金岛施加足够大的力来克服金岛与石墨之间的横向作用. 这种横向作用主要就是金岛与石墨间的摩擦力^[8–10]. 我们尝试了各种条件, 发现大偏压、小电流或大偏压、大电流均不能使图 1 所示尺度的金岛移动, 而只有用小偏压、大电流时才能将它们移动. 金岛的操纵方法是: 将针尖放置在金岛表面的中央, 减小偏压, 增大设定的隧道电流, 于是针尖就向金岛表面逼近直到实际隧道电流与设定值相同, 然后将针尖移动到一定位置, 再把偏压、电流恢复到成像时的大小, 并且对该区域成像, 与操纵前的图像相比较来观察操纵的效果.

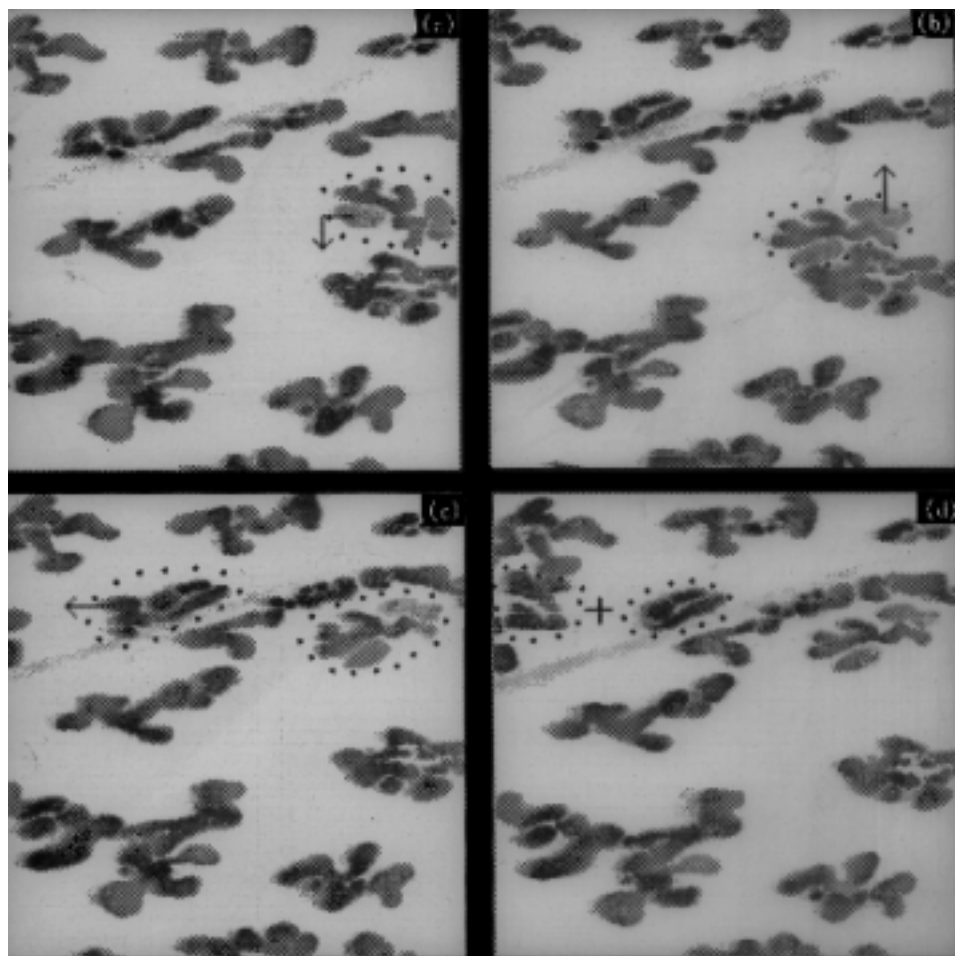


图 2 STM 针尖操纵石墨衬底上的金岛 被操纵的金岛用点线标记. 操纵前针尖放置在箭尾所在处, 箭头代表针尖移动路线. 图(b), (c), (d)分别为图(a), (b), (c)操纵的结果. 三次操纵的条件: V_b 和 I_t 分别为 5mV , 20nA ; 10mV , 20nA ; 10mV , 10nA . 扫描范围均为 $250\text{nm} \times 250\text{nm}$

操纵金岛的结果如图 2 所示. 在图 2(a)中, 将针尖放置在箭头的尾部所在的金岛上, 箭头指示针尖移动的路线, 即先向图像的左、再向下移动. 从操纵的结果(图 2(b))可看出, 该金岛的整体向预定的方向发生了移动, 表明这个金岛上的各个树枝状岛已经结合成为一个整体. 仔细比较图 2(a)和(b)表明, 金岛在针尖起始所在位置的移动距离与预计的相同, 但由于操纵过程中金岛发生了转动, 金岛的其他部分有所差异. 在图 2(b)中将针尖放置在金岛的另一个部分上进行了又一次向上的操纵. 从图 2(c)看出整个金岛都向上发生了移动, 同时金岛又发生了转动, 并且这个金岛在移动的过程中还碰到在其上方的另一个金岛, 将其碰离了原来的位置.

在对图 2(c)左上角的另一个金岛进行操纵时, 发现操纵的结果不是将聚集在一起的整个金岛拖动, 而是将其中的一部分拖离开了整个金岛(图 2(d)). 并且拉出来的这部分金岛由于面积变小, 与石墨之间的摩擦力减小, 在 STM 扫描时就能对其产生扰动. 由此可以猜测, 原来组成整个金岛的两部分之间并未生长在一起, 它们之间的作用很弱, 可通过针尖的操纵, 将这两部分分开. 这也表明这两部分金岛是在蒸镀过程中通过各自的移动扩散而连在了一起.

类似的情形也发生在对图 1(c)中金岛的操纵中. 将针尖放置在金岛中类似“十”字的小岛上作向下的移动. 结果十字形小岛连同它上面的那部分一起从整个大岛中分离出来(图 1(d)), 而不是仅将十字形小岛同它上面的那部分分开. 表明它们是发生在蒸镀中不同阶段进行的合并过程的结果^[7]. 可以看到, 用针尖操纵的方法, 可推测出金岛合并的过程.

实验中发现, 对某一个金岛而言, 只有当隧道阻抗 R_T (偏压/隧道电流) 小于某一阈值时才有可能将其移动. 在 STM 中, 隧道阻抗越小, 针尖离表面越近, 在这里演示的几次操纵中, 虽然每次的阈值略有差异, 相应的隧道阻抗均为 $1\text{M}\Omega$ 的量级. 当隧道阻抗小于此阈值时, 这种操纵是可多次重复的. 并且从其后的 STM 观察可看出, 多次操纵对金岛表面无损.

基于以上观察, 可以分析用 STM 针尖操纵金岛的可能机理, 尤其是针尖与样品之间的作用力的来源. STM 中, 在针尖与样品之间加有一定的偏压, 因此这两个电极之间电场的静电作用力是可能的操纵金岛的力的来源. 但由于操纵金岛的条件是小偏压、大电流, 即与一定的阈值隧道阻抗有关, 而不是与所加偏压有单纯的依赖关系, 并且实验中操纵金岛的偏压大都在几十毫伏左右, 静电作用力可以忽略, 因此电场的静电力并不是使金岛移动的原因. 另外, 由于在金岛上可看到清洁(111)表面的 $22 \times \sqrt{3}$ 重构和原子分辨, 因此针尖下压在污染表面上从而推动金岛移动也不是实验中发生的情况. 从操纵后 STM 观察金表面是无损的表明操纵过程中并不是针尖插入金岛表面后带动金岛移动的.

我们认为针尖操纵金岛这一过程的作用力来自金属与金属间的黏附力(adhesive force).

Chen^[11]和 Durig 等^[12,13]及 Bouju 等^[14]分析了 STM 体系中针尖和样品之间的作用力. 当金属的针尖(钨)与金属的表面(金)靠近时, 它们之间的相互作用来自于导电电子. 依据电极的间距大小力的作用可分三个区域. 当距离较大时, 电子的波函数不重叠, 因此它们之间的相互作用用 Van der Waals(VdW)力来描述. 当两个电极距离近到发生机械接

触时,原子核之间的排斥力起主要作用.当两个电极间距在上述两个距离之间,通常不到1纳米的量级时,电子的波函数有很大部分重叠,电子的交换作用起重要作用,形成了电极间的吸引力,这就是金属与金属间的黏附吸引力的来源.

Chen 还进一步给出了针尖样品的作用力与隧道电导(隧道电阻的倒数)之间的关系^[11]:

$$F = -fK\epsilon(GR_K)^{1/2},$$

其中 F 为电极间的作用力, f 为针尖的形状因子, K 为表面波函数的衰减常数, ϵ 为电极的价带宽度, G 为隧道电导, $R_K = h/e^2 = 25812\Omega$. 从中可看出,针尖样品间作用力与电导的开方成正比.隧道电导越大,即偏压越小,隧道电流越大,针尖离表面越近,相应的作用力就越大.实验中正是在小偏压、大电流的条件下进行操纵,而在大偏压、小电流的条件下进行没有扰动的成像观察的.实验中操纵金岛所用的隧道阻抗 R_T 值为 $1M\Omega$ 左右,于是从上面的公式得出相应的针尖样品间黏附吸引力的量级约为 $1nN$. 这样大小的力已能够克服金岛与石墨间的摩擦力,带动纳米尺度的金岛移动.由此可估计出这一尺度的金岛与石墨间摩擦力的大小,即约为 $1nN$ 的量级.

Stroscio 等从液氮温度下的研究中发现,在镍(110)上滑动氩原子、在铂(111)表面操纵 CO 分子和铂原子的阈值隧道阻抗分别为 $5M\Omega$, 200 和 $20k\Omega$, 阈值的大小顺序与相应的吸附物与表面的结合能大小一致,操纵与表面作用强的吸附物,需要针尖对吸附物施加更大的力^[2]. 如果他们的这一观察具有更普遍的意义,由于我们操纵金岛的隧道阻抗的阈值为 $1M\Omega$, 介于操纵氩和在铂(111)表面上操纵 CO 分子的阈值阻抗之间,因此表明金岛与石墨之间的作用介于氩与镍表面之间的 Van der Waals 力和 CO 与铂表面的化学作用之间,只是由于金岛由许多原子组成,其作用大于单个原子的 Van der Waals 力. 单个的金原子室温下在石墨上非常容易扩散,不可能对其进行操纵,而当金原子组成一定尺度的金岛后,就能在室温下稳定下来,并且不为 STM 扫描所扰动,还能被针尖进行操纵. 因此,可以通过对不同尺度的表面吸附物与衬底的适当组合,实现对不同尺度的微小结构的操纵,从而达到制作不同尺度的微观结构的目的.

4 结 论

用 STM 的针尖在室温下对真空蒸镀在石墨上的、由几万个原子组成的纳米尺度金岛进行了可控的操纵. 这种操纵是在小隧道阻抗下实现的. 当隧道阻抗小于一定的阈值时,钨针尖与金岛表面间距离靠近到约为 $0.2-0.3nm$, 它们之间形成的金属间黏附力有可能大于金岛与石墨间的摩擦力,从而使金岛能够被针尖移动. 在大隧道阻抗的情形下,用同一个针尖可以对操纵的结果进行观察,而不会对金岛产生扰动. 通过操纵金岛,可以将部分金岛从一群金岛中分离开来,表明在生长过程中金岛是可进行扩散移动的. 同时,我们的实验也表明,通过选择不同的表面吸附物与衬底的组合,可实现在不同温度下对不同尺度的微小结构的操纵,从液氮温度下对单个氩原子、CO 分子的操纵到室温下对几万原子的纳米尺度金岛的操纵.

- [1] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature*, **344**(1990), 524.
- [2] J. A. Strosio and D. M. Eigler, *Science*, **254**(1991), 1319.
- [3] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Nature*, **369**(1994), 464.
- [4] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Science*, **262**(1993), 218.
- [5] T. P. Darby and C. M. Wayman, *J. Crystal Growth*, **28**(1975), 41.
- [6] C. M. Wayman and T. P. Darby, *J. Crystal Growth*, **28**(1975), 53.
- [7] 于洪滨、杨威生, 物理学报, **46**(1997), 500.
- [8] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson and S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 1942.
- [9] C. M. Mate, R. Erlandsson, G. M. McClelland and S. Chiang, *Surf. Sci.*, **208**(1989), 473.
- [10] D. Anselmetti, Ch. Gerber, B. Michel, H. J. Guntherodt and H. Rohrer, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**(1992), 3003.
- [11] C. J. Chen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**(1991), 1227.
- [12] U. Durig, O. Zuger and D. W. Pohl, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 349.
- [13] U. Durig and O. Zuger, *Phys. Rev.*, **B 50**(1994), 5008.
- [14] X. Bouju, C. Joachim and C. Girard, *Phys. Rev.*, **B 50**(1994), 7893.

MANIPULATION OF GOLD SINGLE CRYSTAL ISLANDS ON HOPG SURFACE WITH A STM TIP

YU HONG-BIN GAO BO GAI ZHENG YANG WEI-SHENG

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

(Received 28 June 1996)

ABSTRACT

It is demonstrated that nanometer-sized gold single crystal islands or even clusters of the islands, which were formed by deposition of gold onto an air-cleaved highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surface, can be manipulated on the surface in a controllable manner with the tip of a scanning tunneling microscope when the tunneling conductance is set to a large value. Since the tip does not disturb the islands if the tunneling conductance is small enough, even the islands are repeatedly scanned over by the tip, the results of the manipulation can thus be imaged with the same tip. The mechanism of the manipulation is suggested to be that at large tunneling conductance a metallic cohesive force may form between the tip and islands and may exceed the frictional force between the islands and the HOPG surface.

PACC: 6116P; 6220P