

Al(111)表面单个 Al 原子的操纵*

W 针尖与 Al 原子的相互作用

王福合¹⁾²⁾ 杨金龙³⁾ 李家明¹⁾²⁾

1) (清华大学现代应用物理系单原子分子测控科学中心, 北京 100084)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

3) (中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)

(1998 年 3 月 2 日收到; 1998 年 4 月 21 日收到修改稿)

为了较清楚地阐明扫描隧道显微镜针尖在样品表面原子操纵中的具体作用, 根据第一性原理的离散变分理论计算, 采用“团簇模型”研究了在无外加电场下, W 针尖与样品 Al(111) 表面 Al 原子的相互作用. 结果表明: 随着 W 针尖与样品表面接近到一定程度 (针尖与样品表面的距离 $S \leq 10 \text{ a.u.} (0.53 \text{ nm})$) 时, 由于针尖原子与样品表面原子的相互作用, 使位于针尖正下方的表面 Al 原子在脱离表面时感受到一稳定的势阱, 即, 在无外场的情况下, 当 W 针尖与样品 Al(111) 表面接近到一定程度时, 由于针尖的吸引作用, 将使针尖正下方的 Al 原子自动离开样品表面而移向 W 针尖, 实现 Al(111) 表面单个 Al 原子的操纵.

PACC: 6116P; 6820

1 引 言

利用扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, 简称 STM) 不仅可观察物体表面原子结构^[1], 同时还能够通过其针尖与表面原子的相互作用, 对样品表面进行单个原子^[2-4]或多个原子^[3,4]的操纵. 在半导体表面的原子操纵, 由于其在量子器件方面的应用前景, 引起了人们的极大兴趣^[3-9]. Lyo 等人^[3,5]将 W 针尖置于样品表面上方 0.1—0.3 nm 处 (从电接触点算起), 在样品上加 1—3 V 的正电压脉冲, 实现了从 Si(111)- 7×7 表面拉出单个及多个 Si 原子到针尖上去, 而该原子又可通过加一反向电压脉冲重新放回原来的位置. 后来, Kobayashi 和 Huang 等人^[4,6,7]发现当 W 针尖与样品 Si(111)- 7×7 之间的距离 S 小于 1.0 nm 时, 在针尖和样品之间无论加正向还是反向电压脉冲, 都能从 Si 表面拉出单个或多个 Si 原子, 而所拉出的 Si 原子是正离子还是负离子取决于所加脉冲电压的极性, 当样品加正压时为正离子, 反之则为负离子. 最近, Pang 等人^[8,9]采用另一种方式, 即将 W 针尖置于样品表面上方 0.25—0.50 nm 处, 利用低偏压 ($< 2 \text{ V}$) 大隧道电流 (30—50 nA) 法成功地实现了 Si(111)- 7×7 表面的单原子操纵. 金属表面原子的操纵也引起了人们的关注. Rabe 等人利用 Pt-Ir 合金作针尖, 对 Ag(111) 表面施行原子操纵^[10]. 当

* 国家攀登计划和国家自然科学基金 (批准号: 19734003) 部分资助的课题.

在样品上加 3—7 V 的正电压脉冲时,则在 Ag(111)表面出现小坑,Ag 原子团以正离子形式被搬运到针尖上.Chang 等人讨论了 Au 针尖和 Au(111)表面的原子转移^[11,12],当样品加正电压脉冲时,除了在样品表面产生小坑以外,还以几乎相同的概率形成小丘(mound).但小坑的尺寸比小丘的尺寸小得多,由此表明针尖 Au 原子更易以负离子的形式被发射到样品表面.而对 Pt(100)表面的原子操纵研究发现 Pt 则以正离子的形式被搬运到针尖上^[12].从上述的实验现象来看,无论是半导体,还是金属表面,原子操纵大部分以离子的形式实现.在 STM 中针尖离样品很近,针尖对样品的作用在原子操纵中起着很重要的作用,但由于各个实验中所采用的针尖与样品的距离 S 各不相同,同时所加的偏压也不相同,针尖和电场在原子操纵中的具体作用机制仍是一个值得深入探讨的重要问题.

为了搞清固体表面原子操纵过程的物理本质,人们做了一系列的理论研究^[13—19],但大部分工作都集中在吸附原子在样品与针尖之间的转移^[13—17]上.Cirai 等人利用自洽场赝势方法,计算了单个 Al 原子在两个 Al(001)薄片之间移动时的相互作用能^[13].他们的计算结果表明,随着两个 Al(001)薄片间距离的减小,相互作用能曲线中的双势阱在两个薄片之间为 2.5 个原子层间距时,将崩塌为单个势阱.Lang 利用“果冻”(jellium)模型先后计算了 Si^[14]和 Al^[15]在两个近邻电极间的运动情况.其计算结果表明,由于两个电极的接近所产生的化学相互作用,使原子从一电极移向另一电极所要克服的势垒降低,而外加电场则使势垒进一步降低,提供一个具有方向性的驱动力.另外,原子在两个电极间运动时本身所带电荷的多少与其在两个电极间所在位置密切相关,而且该原子的静电荷量不超过 $0.4|e|$.最近,Koetter 等人^[16,17]利用自旋非限制的模型哈密顿算符,计算了单个 Al 原子在 W(110)和 Al(111)样品之间的相互作用能及其所受的力,从而推论,当 W 针尖离 Al 样品足够近(<0.6 nm)时,即使在无外场情况下,吸附在 Al(111)表面的 Al 原子将自动移向 W 针尖.然而,对从样品表面拉出原子的理论研究较少,最近 Hirose 等人基于“果冻”模型,利用递推-变换矩阵(recursion-transfer matrix)方法,先后计算了 Na 在 Na 双电极之间^[18]和针尖 Al 与 Si(111)表面^[19]所构成体系的电子结构.计算结果表明,要想从 Na 样品表面中拉出单个 Na 原子,则需在样品上加一个大于 +5 V 的电压.上述理论工作为人们对 STM 中的原子操纵的认识提供了有益的启发,但对实际 STM 中的原子操纵的物理本质还不清楚,特别是针尖在原子操纵中所起的具体作用,仍需做进一步的深入研究.

本文着重讨论较实际的 W 针尖和 Al(111)构成的 STM 体系中从 Al(111)表面拉出单个 Al 原子过程的物理本质.通过电子云的重新分布及体系能量相对变化的计算,讨论无外场时针尖对单个 Al 原子从样品表面拉出时的影响,阐明在原子操纵中纯粹针尖的作用.外加电场时的计算结果,由于篇幅所限,将另文报道.计算中我们采用基于密度泛函理论的离散变分方法(discrete variational method,简称 DVM)^[20,21].该方法已成功地用于金属表面的化学吸附^[22]及金属间化合物晶界^[23]的电子结构计算,并预言了金属原子在 fcc {001} 表面的自运动机制^[24].

2 理论模型与计算结果

为了尽量减小以团簇模型模拟大块材料时边界的影响,我们以理想 Al(111)表面上

某一原子为中心,向外取至第 5 近邻共 43 个 Al 原子来模拟 Al(111)表面,取 5 层 W(111)共 11 个原子来模拟 W 针尖.由于我们所关心的是表面中心 Al 原子脱离表面过程的相对变化,这样所取的由 54 个原子组成的团簇已足以描述这一相对变化过程.为了讨论方便,分别将模型中一些典型的原子加以标号.计算时根据实验中的实际情形,将针尖顶端 W 原子(标记为 W_1)置于 Al(111)表面中心 Al 原子(标记为 Al_1 ,以后皆同)的正上方,与样品表面的距离为 S ,其构成如图 1 所示.对于纯净的 Al(111)表面不出现重构^[25],预期 Al 原子脱离表面时 Al 表面的弛豫不重要(关于表面弛豫的影响,将另文讨论).本文着重讨论针尖与表面的相互作用,因此计算中不计及表面原子的弛豫.

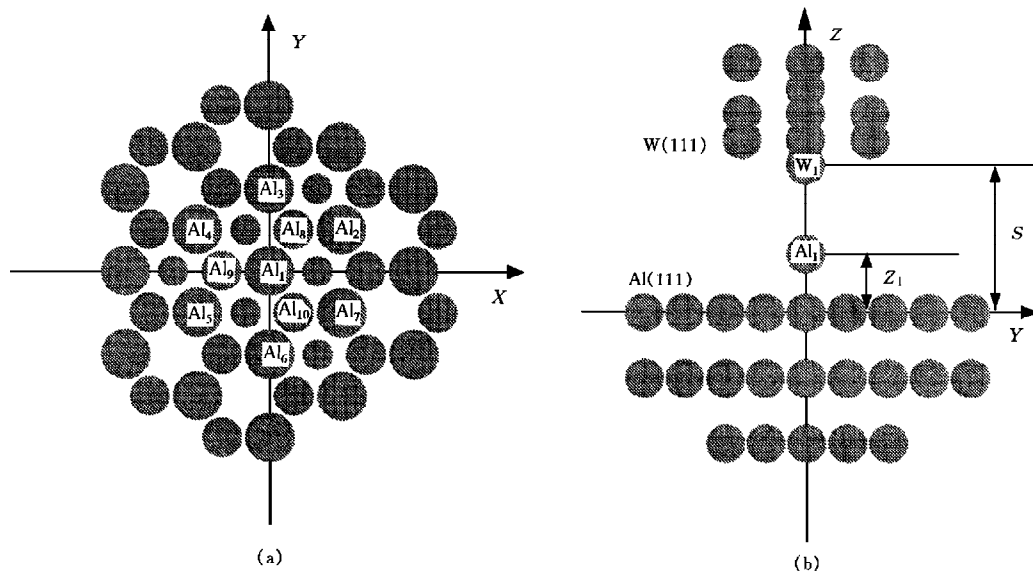


图 1 计算中所选取的团簇模型 (a) 为所选取 Al(111)表面原子团在 XY 平面上的投影,由大至小的实心圆分别为表面第一层、第二层和第三层原子.(b) 为加针尖时,整个体系在 YZ 平面上的投影. Al_1 为被拉出的 Al 原子, $Al_{(2-7)}$ 和 $Al_{(8-10)}$ 分别为 Al_1 处于表面平衡位置时表面第一层中和第二层中 Al_1 的最近邻原子, S 为针尖与样品表面的绝对距离, Z_1 为 Al_1 原子离开表面的高度

DVM 是 70 年代开始发展起来的第一性原理的数值计算方法^[20].DVM 利用近代数论中关于高维数值积分的成果——diophantus 逼近,把所有的矩阵元积分变成对离散点的加权求和,从而节约计算机时.为了避免多中心积分问题,DVM 中采用局域密度近似(LDV)^[20,21],同时在计算双电子库仑积分中,先将电荷密度拟合成球对称的电荷密度形式,然后进行自洽叠代,即电荷自洽(self-consistent charge 简称 SCC)近似,从而进一步减小了计算量^[20].在 LDA 下,体系的总能量可写为(原子单位)^[21]

$$E_{\text{tot}} = \sum_i n_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) - v_{\text{xc}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}}, \quad (1)$$

其中 n_i , ϵ_i 分别为本征轨道上的电子占据数和轨道能级, $\rho(\mathbf{r})$ 为 $\mathbf{r}$ 处的电子密度, ϵ_{xc} 和 v_{xc} 分别为 LDA 的交换关联能量密度和交换关联势. 这里采用 von Barth-Hedin 形式^[26]来计算交换关联势. (1) 式中最后一项为体系中原子核与原子核的库仑排斥能. 在大多数情况下, 我们并不关心总能量的绝对大小, 而主要对其相对值, 即结合能感兴趣. 结合能定义为^[21]

$$E_b = E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{ref}}, \quad (2)$$

$E_{\text{tot}}^{\text{ref}}$ 为体系中原子处于自由原子状态时的体系总能量. 这里需要指出的是, 在 DVM 的框架下, 结合能计算可以通过在积分样点上先求出能量密度之差, 再求和从而使误差逐点相消, 以达到一定的数值精度^[27], 因此我们可以结合能 E_b 来较精确地研究某一原子在操纵过程中能量的相对变化.

首先, 计算 Al_1 原子离开表面处于不同高度 Z_1 时体系的结合能. 为了更清楚地描述体系的能量随高度 Z_1 的变化, 定义一个原子脱出能 E_{esc} ,

$$E_{\text{esc}} = E_b(Z_1) - E_b(0), \quad (3)$$

其中 $E_b(Z_1)$ 和 $E_b(0)$ 分别为表面 Al_1 原子离开表面的高度为 Z_1 时和该原子处在表面平衡位置时体系的结合能. E_{esc} 的正和负意味着将某一原子从表面平衡位置拉至离表面距离为 Z_1 时体系所吸收和放出的能量. 通过体系结合能的计算, 即可得到原子脱出能 E_{esc} . 图 2 分别给出从 $\text{Al}(111)$ 表面拉出一个原子 Al_1 , 无 W 针尖和有 W 针尖(与样品的距离 S 分别为 12, 11, 10 和 9 a. u.) 时, 脱出能随该原子离开表面的距离 Z_1 的变化曲线. 由图 2 可看出, 当针尖离样品表面较远或无 W 针尖时, 脱出能 E_{esc} 随 Al_1 离开样品表面的高度 Z_1 的变化总体上呈缓慢上升趋势. 在无 W 针尖的情况下, 当 Z_1 较小 ($Z_1 \leq 1.2$ a. u.) 时, 在 E_{esc} 的曲线中出现微小的负值, 这正

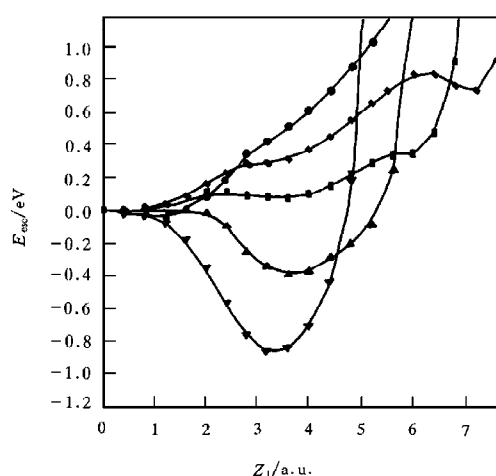


图 2 原子脱出能 E_{esc} 随 Al_1 原子离开样品表面的高度 Z_1 的变化曲线. 不同的曲线对应 W 针尖与样品距离 S 分别为 ∞ (●) (即无 W 针尖, 以后意义皆同), 12 (◆), 11 (■), 10 (▲) 和 9 (▼) a. u. 时的不同情形

显示出 DVM 计算结果的物理精度 (约为 0.06 eV). 当然 DVM 本身已巧妙地保证了计算数值精度, 但不是物理精度.

当无 W 针尖时, E_{esc} 随 Z_1 的增大几乎单调增大. 但在高度 $Z_1 = 2.8$ a. u. (0.15 nm) 时, 曲线中出现一转折点, 此时曲线的斜率明显变小, E_{esc} 随 Z_1 增大的速率明显变缓. 当加上 W 针尖时, 若针尖离样品较远, 如 $S = 12$ a. u. 时, E_{esc} 随 Z_1 的变化趋势类似于无针尖时的变化情况, 即在 $Z_1 = 2.8$ a. u. (0.15 nm) 时, 曲线中也出现一转折点. 但当 Al_1 原子到达针尖附近, 即 $Z_1 = 7.2$ a. u. (离针尖 4.8 a. u.) 时, 由于 Al_1 原子与针尖原子的强烈相

互作用,使 E_{esc} 随 Z_1 的变化中出现一小势阱.在这种情况下 ($S=12 \text{ a.u.}$) 下,从 Al(111) 表面拉出单个 Al 原子所需克服的能垒较大(约为 0.82 eV).随针尖与样品距离的减小,曲线中的转折点向 Z_1 小的方向移动,且从样品表面上拉出一个原子所要克服的能垒逐渐降低.当 $S=10 \text{ a.u.}$ (0.53 nm) 时,能垒几乎降为零,且在针尖和样品之间形成一稳定的势阱.当原子离开表面的高度为 $Z_s=3.6 \text{ a.u.}$ (0.19 nm) (与针尖原子相距 6.4 a.u. (0.34 nm)) 左右,即位于势阱底时,体系处于最稳定状态.当 $S=9 \text{ a.u.}$ (0.48 nm) 时,能垒完全消失,且此时的势阱深度变深,势阱底位置 $Z_s=3.2 \text{ a.u.}$ (0.17 nm) (离针尖 5.8 a.u. (0.31 nm)) 向 Z_1 小的方向移动.

为了具体讨论样品表面某一原子离开表面时所引起的电子云重新分布,我们分别计算了体系在 XZ 和 XY 面上的差分电子云密度,即从体系的电子云密度中,扣除中性自由原子处在相应晶格位置时的电子云密度的叠加.由此可以更清楚地看出体系的成键情况.图 3 分别给出无针尖和有针尖 (S 分别为 12, 11, 10 和 9 a.u., 图 4 至图 6 中的顺序与此相同) 情况下, Al_1 原子处于样品表面平衡位置时,体系的差分电子云密度图.从图 3 可看出,与自由原子相比,Al(111) 表面的电子云密度表现为明显的金属键特征,即由自由原子形成固体时,电子将从原子核附近向原子之间区域转移,为近邻原子所共有,形成金属键.

当无 W 针尖时,随 Al_1 原子离开样品表面(其离开样品表面的距离为 Z_1), Al_1 原子周围的电子云密度发生了一系列的变化,如图 4 至图 6(a) 和 (f) 所示.当 Z_1 较小 ($\leq 1.2 \text{ a.u.}$) 时,体系的电子云分布变化不大.当 $Z_1 < 2.4 \text{ a.u.}$ 时, Al_1 原子周围的电子云分布几乎是对称的,不出现极性.当 $Z_1 = Z_p = 2.8 \text{ a.u.}$ 时,由于样品表面电荷分布的影响, Al_1 原子周围的电子云分布出现明显的极性,即其上端的电子云分布几乎与自由原子的一样,而其下端仍失去部分电子,从而形成一电偶极子.随 Z_1 进一步增大, Al_1 原子的上端与自由原子相比开始出现多余的电子,而其下端仍失去电子,使极化更强.

当有 W 针尖时,从图 4 至图 6 可看出,当 Al_1 原子处于样品表面平衡位置时,针尖原子与表面原子几乎没有相互作用.随 Z_1 增大,在针尖处沿 Z 方向的电子云密度逐渐增大.与自由原子相比,当 $Z_1 = 1.2 \text{ a.u.}$ 时,此处的电子云密度就开始大于自由原子的电子云密度(见图 4(b) — (e)),表明此时针尖与样品表面原子已开始有吸引作用.随 Z_1 进一步增大, Al_1 原子与针尖原子越来越近,它们之间的电荷密度逐渐增大,二者逐渐形成较强的化学键.另外,除 $S=9 \text{ a.u.}$ 以外,其余三种情况 (S 分别为 12, 11 和 10 a.u.) 的电子云密度随 Z_1 的变化与无针尖时的相类似,即在一定的 Z_1 ($S=12 \text{ a.u.}$ 时, $Z_p^W=2.8 \text{ a.u.}$; $S=11 \text{ a.u.}$ 时, $Z_p^W=2.5 \text{ a.u.}$; $S=10 \text{ a.u.}$ 时, $Z_p^W=2.0 \text{ a.u.}$) 时,电子云分布也出现极性,形成电偶极子.

为了具体讨论体系的状态随 Z_1 的变化,还估算了各原子对之间的相互作用能 $E_{lm}^{[23,28]}$,

$$E_{lm} = \sum_i \sum_{\alpha\beta} n_i a_{i\alpha l}^* \alpha_{i\beta m} H_{\beta m \alpha l}, \quad (4)$$

其中 $a_{i\alpha l}$ 和 $a_{i\beta m}$ 分别为第 i 个本征矢量在原子基上展开时,在 l 原子的 α 轨道和 m 原子的 β 轨道上的展开系数, $H_{\beta m \alpha l}$ 为体系的哈密顿量在此二轨道间的矩阵元.原子间相互作用

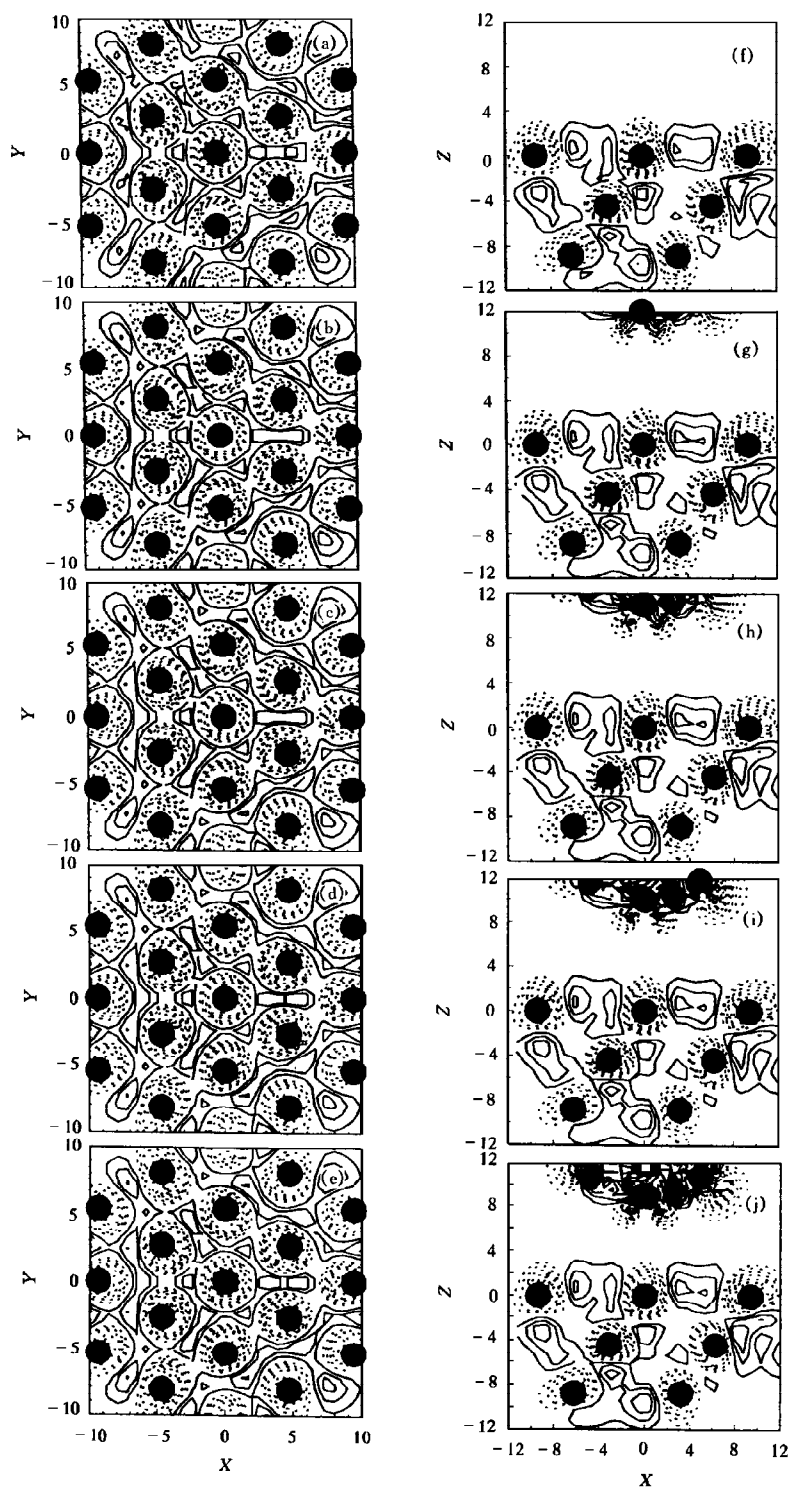


图3 当 AlI 原子处于样品表面平衡位置 ($Z_1 = 0.0 \text{ a.u.}$) 时, 体系的差分电子云密度图 (a)–(e) 和 (f)–(j) 从上至下依次对应针尖与样品的距离 $S = \infty, 12, 11, 10$ 和 9 a.u. 时, 体系沿 XY 和 XZ 面上的差分电子云密度. —和 $\cdots$ 分别为与自由原子相比, 体系的电子云密度增大和减小, 曲线间隔为 0.001 e/a.u.^3

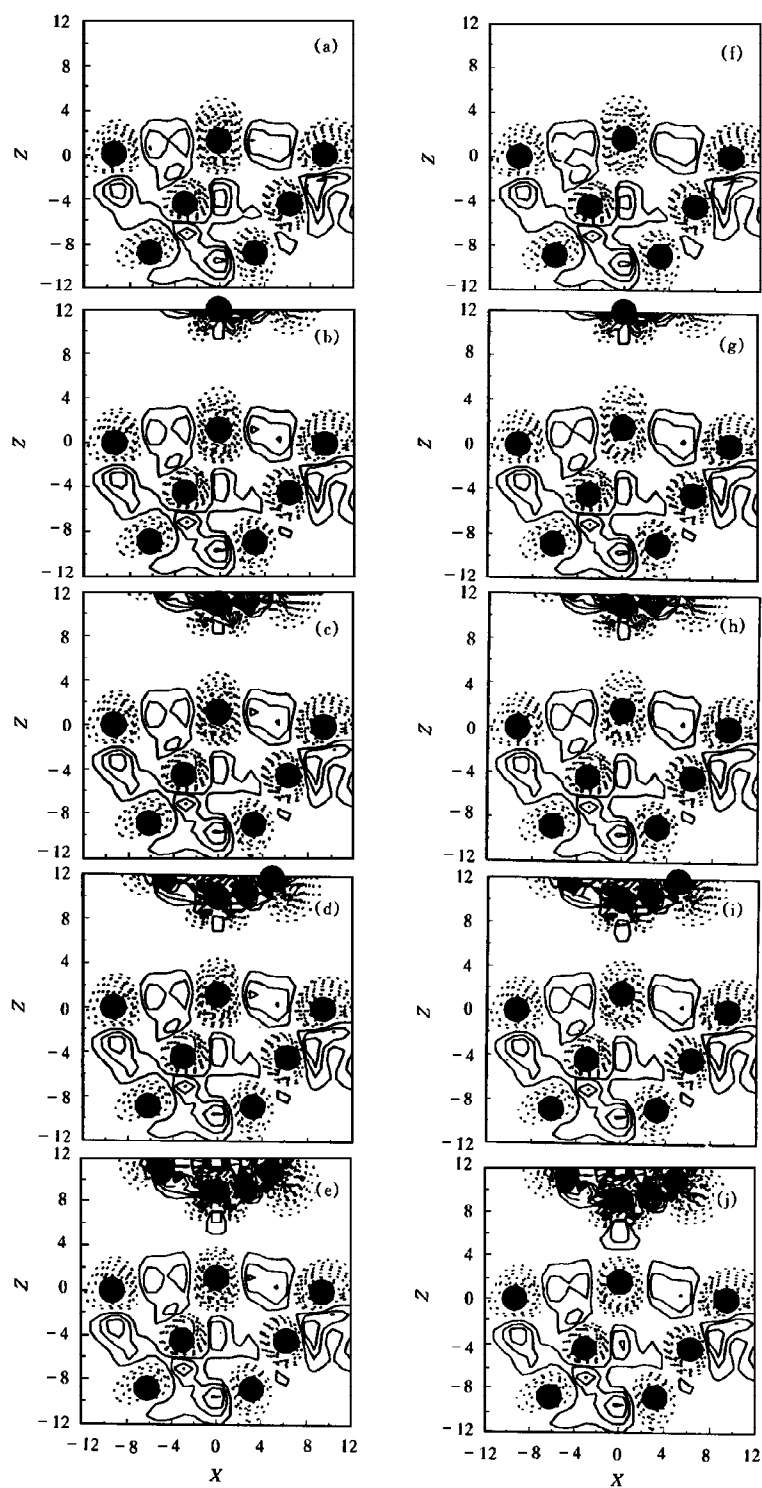


图4 当 Al_1 原子被拉至离样品表面的高度 Z_1 分别为 1.2 a.u. ((a)–(e)) 和 1.6 a.u. ((f)–(j)) 时,体系沿 XZ 面上的差分电子云密度图 (a)–(e) 和 (f)–(j) 从上至下依次对应针尖与样品的距离 $S = \infty, 12, 11, 10$ 和 9 a.u. 时的情况. 曲线说明同图 3

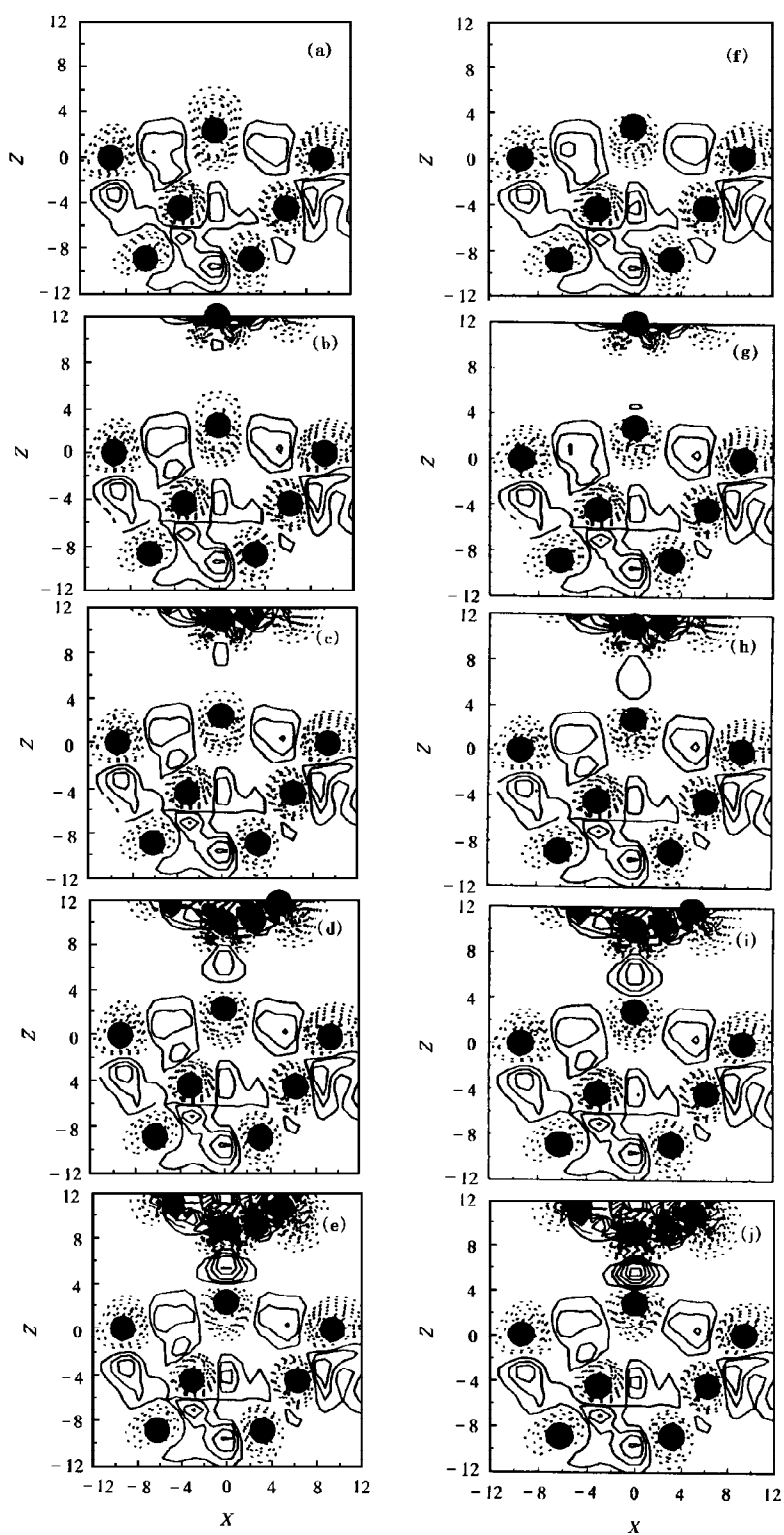


图5 当 AlI 原子被拉至离样品表面的高度 Z_1 分别为 2.4 a.u. ((a)–(e)) 和 2.8 a.u. ((f)–(j)) 时, 体系沿 XZ 面上的差分电子云密度图 (a)–(e) 和 (f)–(j) 说明同图 4. 曲线说明同图 3

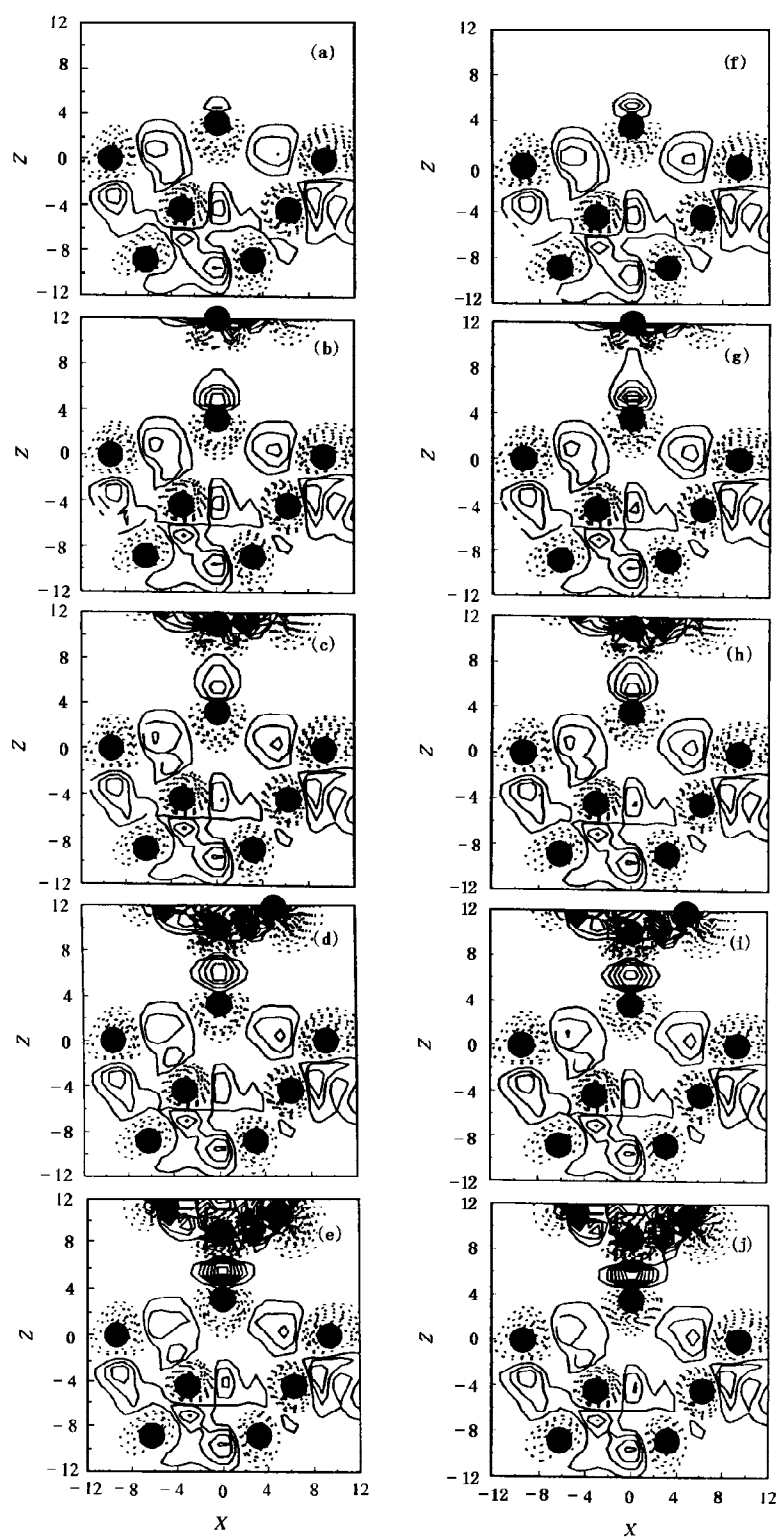


图6 当 Al_1 原子被拉至离样品表面的高度 Z_1 分别为 3.2 a.u. ((a)–(e)) 和 3.6 a.u. ((f)–(j)) 时,体系沿 XZ 面上的差分电子云密度图 (a)–(e) 和 (f)–(j) 说明同图 4. 曲线说明同图 3

能越深,即负值越大,则这两个原子之间的吸引相互作用越强.表 1 列出几对有代表性的原子对间的相互作用能.由表 1 可看出,当表面上的 Al_1 原子被拉出表面时,无论有无针尖,它与最近邻的表面第一层上的 $\text{Al}_{(2-7)}$ 原子(参见图 1)的吸引相互作用随 Al_1 原子被拉出的高度 Z_1 的增大而逐渐变弱.而 Al_1 原子与样品的第二层 $\text{Al}_{(8-10)}$ 原子(当 Al_1 原子处于表面平衡位置时,这些原子也为 Al_1 原子的最近邻)的相互作用能则由平衡位置时的“负”值,随 Al_1 原子稍微离开表面(约 0.4 a.u.)即转变为“正”值.亦即 Al_1 原子与样品表面下第二层原子的相互作用在 Al_1 原子处于表面平衡位置时表现为相互吸引,有一定的键合作用;但当 Al_1 原子稍微离开表面,它们之间的键即将断开.然而它们之间通过 Al_1 与 Al_2 原子及 Al_2 与 Al_8 原子间的吸引作用仍存在着“间接相互作用”.从表 1 还可发现,随 Al_1 原子离开表面,电子将重新分布,增强了第一层的 Al_2 原子与第二层的 Al_8 原子间的相互吸引.但由于电子云的重新分布较复杂,它与 Al_1 原子离开表面的高度 Z_1 之间的关系并非线性的,从而使得 Al_2 与 Al_8 原子间的相互吸引作用随 Z_1 的变化也不是单调增加的.

表 1 在针尖与样品距离不同的情况下, Al_1 原子离开样品表面处于不同高度 Z_1 (单位为 a.u.)时, 几对典型原子间的相互作用能(单位为 eV) $S=\infty$ 为无 W 针尖的情况

原子间相互作用能	$S/\text{a.u.}$	$Z_1=0.0$	$Z_1=1.2$	$Z_1=1.6$	$Z_1=2.4$	$Z_1=2.8$	$Z_1=3.2$	$Z_1=3.6$
$E_{\text{Al}_1-\text{Al}_{(2-7)}}$	∞	-1.72	-1.76	-1.60	-1.17	-0.77	-0.56	-0.43
	12	-1.59	-1.66	-1.54	-1.17	-0.92	-0.70	-0.62
	11	-1.59	-1.67	-1.55	-1.21	-1.05	-0.87	-0.74
	10	-1.59	-1.68	-1.57	-1.27	-1.13	-1.00	-0.90
	9	-1.60	-1.70	-1.60	-1.33	-1.19	-1.06	-0.92
$E_{\text{Al}_1-\text{Al}_{(8-10)}}$	∞	-0.66	0.73	0.86	0.77	0.64	0.53	0.44
	12	-0.72	0.58	0.72	0.69	0.62	0.56	0.49
	11	-0.75	0.55	0.69	0.72	0.68	0.61	0.55
	10	-0.79	0.52	0.70	0.79	0.74	0.68	0.60
	9	-0.84	0.54	0.75	0.85	0.79	0.70	0.60
$E_{\text{Al}_2-\text{Al}_8}$	∞	-0.87	-1.30	-1.42	-1.58	-1.49	-1.45	-1.40
	12	-0.90	-1.31	-1.41	-1.50	-1.44	-1.37	-1.39
	11	-0.92	-1.31	-1.40	-1.46	-1.45	-1.43	-1.43
	10	-0.94	-1.31	-1.37	-1.42	-1.43	-1.45	-1.47
	9	-0.96	-1.29	-1.33	-1.39	-1.42	-1.45	-1.47
$E_{W_1-\text{Al}_1}$	12	0.01	-0.01	-0.05	-0.31	-0.43	-0.40	-0.45
	11	0.02	-0.06	-0.17	-0.64	-0.87	-0.99	-1.06
	10	0.04	-0.20	-0.46	-1.19	-1.51	-1.77	-1.98
	9	0.06	-0.57	-1.04	-1.97	-2.31	-2.58	-2.86

在有 W 针尖时,当 Al_1 原子处于平衡位置时,该原子与针尖 W 原子几乎没有相互作用,但当该原子离开表面移向 W 针尖时,它与针尖的相互吸引作用逐渐加强,特别当 W 针尖离样品较近时,针尖 W_1 原子与 Al_1 原子的相互吸引程度很快增强(如在 $S=9 \text{ a.u.}$ 情况下, $Z_1=1.6 \text{ a.u.}$ 时, $E_{W_1-\text{Al}_1} = -1.04 \text{ eV}$).另外,从表 1 中还可看出,当 Al_1 原子被拉出表面时, Al_1 与第一层 $\text{Al}_{(2-7)}$ 的相互吸引程度随 Z_1 增大而变弱,这与无针尖时的情形类似.当 Al_1 原子在表面附近时,由于针尖的存在, Al_1 与第一层 $\text{Al}_{(2-7)}$ 的吸引作用比

无针尖时的弱. 但是当 $Z_1 \geq 2.4$ a. u. 时, Al_1 与第一层 $Al_{(2-7)}$ 的吸引作用比无针尖时的强.

3 讨 论

关于金属 Al 表面的电子密度分布, 早在 70 年代 Lang^[29] 利用“果冻”模型就进行了计算. 其计算结果表明, 在 Al 表面电子密度的分布沿垂直于表面方向为 e 指数形式衰减, 直至离表面 5.4 a. u. 时, 电子密度才接近于零, 将带正电的原子核和带负电的电子统一考虑, 则在金属表面形成一垂直于表面而其正极朝向表面内, 负极朝向表面外的电偶极层. 我们的计算结果表明: 当表面中某一原子离开表面时, 受该偶极层的影响, 在该原子离开表面一定距离 Z_p 时, 该原子被感应出方向相同的电偶极矩 (见图 5). 由于该电偶极矩与表面电偶极矩的相互作用, 使体系的能量降低, 从而在脱出能 E_{esc} 随 Z_1 的变化曲线中出现一转折点 (见图 2). 当无 W 针尖时, 在 Al_1 离样品表面的高度为 $Z_p = 2.8$ a. u. 左右时, 从图 5(f) 可明显看出 Al_1 原子周围的电子云密度的极化, 此时从图 2 可发现该点正是脱出能 E_{esc} 变化曲线中的转折点. 当加 W 针尖时, 由于针尖对表面原子, 特别是对拉出的 Al_1 原子的影响, 将使 Al_1 原子周围的电子向针尖 W_1 原子和 Al_1 原子之间转移, 从而使 Al_1 原子周围的电子云极化出现在离表面较近, 即 $Z_p^W < Z_p$ 的地方 (见图 4 和图 5), 而且随针尖与样品的接近, 使电子云的极化点 Z_p^W 越来越接近表面. 从图 2 可发现与这些点对应的脱出能 E_{esc} 曲线的转折点也呈现相应的变化. 当 Al_1 原子在样品表面附近时, 由于针尖引起的电子转移, Al_1 与其近邻的表面 $Al_{(2-7)}$ 原子间的吸引作用将被削弱. 但当 Al_1 原子离开样品表面的高度 $Z_1 > Z_p^W$ 时, 由于 Al_1 原子周围所形成的电偶极矩与表面电偶极矩的相互作用比无针尖时的强, 而使 Al_1 与其近邻的表面 $Al_{(2-7)}$ 原子间的吸引作用与无针尖时的相比将被加强.

随针尖与样品的距离 S 的减小, 从图 2 可看出从 Al(111) 表面拉出一个 Al 原子所需克服的能垒从 $S = 12$ a. u. 时的 0.82 eV 逐渐减小, 当 $S \leq 10$ a. u. 时, 能垒消失, 同时, 在针尖与样品之间形成一稳定的势阱, 势阱的深度随针尖与样品的距离 S 的减小而加深, 势阱底的位置 Z_s 随 S 的变小而变小. 从能量的角度来看, 当针尖与样品的距离小到一定程度 ($S \leq 10$ a. u.) 时, 位于针尖正下方的 Al(111) 表面中的 Al_1 原子由于受针尖的吸引而自动从 Al 表面脱出, 跑向针尖. Koetter 等人在研究 W 针尖作用下吸附在 Al(111) 表面的 Al 原子的运动时, 也发现了类似结果^[16,17]. 而其细节可由差分电子云密度和原子间相互作用能来讨论, 由图 4 和图 5(d), (e) 和 (i), (j) 可以发现, 由于针尖离样品较近 ($S \leq 10$ a. u.), 即使 Al_1 刚离开表面, 其与针尖原子间的电子云密度已开始出现累积, 此时 Al_1 和 W_1 原子间的相互作用能开始出现负值 (见表 1), 即它们之间已开始出现吸引相互作用. 而随 Al_1 原子进一步离开表面, 同时也更接近针尖原子, Al_1 和 W_1 原子间的电子云密度更进一步增大, 它们之间的相互吸引变得更强, 此时二者之间形成较强的化学键. 当 Al_1 原子移到势阱底位置 Z_s 时, Al_1 和 W_1 原子间的电子云重叠很大, 其相互吸引作用很强. 同时, 由于样品表面电偶极矩与 Al_1 原子周围的电偶极矩间的相互作用此时也较强, 从而

使体系的能量下降很多,形成较深的势阱.当 Al_1 原子的高度超过势阱底位置 Z_s 时, Al_1 和 W_1 原子间的电子云重叠仍继续增加,但由于二原子间的距离过近,二者之间的电子云分布开始被挤压(见图 6(j)),同时,二原子核间的排斥作用也迅速增强,结果使体系的能量反而增大.

本文通过对体系的电子云重新分布及能量的相对变化的计算,较清楚地阐明了无外加电场时 STM W 针尖在 $\text{Al}(111)$ 表面原子操纵中的作用机制.本文所采用的方法是第一性原理的 DVM,计算中没有任何可调参数,计算结果可靠.

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 57.
- [2] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature*, **344**(1990), 524.
- [3] I. W. Lyo and Ph. Avouris, *Science*, **253**(1991), 173.
- [4] A. Kobayashi, F. Grey, R. S. Williams *et al.*, *Science*, **259**(1993), 1724.
- [5] Ph. Avouris, I. W. Lyo, *Appl. Surf. Sci.*, **60/61**(1992), 426.
- [6] M. Aono, A. Kobayashi, F. Grey *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), 1470.
- [7] D. H. Huang, H. Uchida, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**(1994), 2429.
- [8] Shi-jin Pang, Ning Liu, *J. Chin. Electr. Microsc. Soc.*, **15**(1996), 99(in Chinese).
- [9] Q. J. Gu, N. Liu, W. B. Zhao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 1747.
- [10] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 702.
- [11] C. S. Chang, W. B. Su, T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 574.
- [12] T. T. Tsong, C. S. Chang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(1995), 3309.
- [13] S. Ciraci, E. Tekman, A. Baratoff *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 10411.
- [14] N. D. Lang, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 13599.
- [15] N. D. Lang, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 2067.
- [16] E. Koetter, D. Drakova, G. Doyen, *Surf. Sci.*, **331-333**(1995), 679.
- [17] E. Koetter, D. Drakova, G. Doyen, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 16595.
- [18] K. Hirose, M. Tsukada, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 150.
- [19] N. Kobayashi, K. Hirose, M. Tsukada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(1996), 3710.
- [20] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.*, **2**(1973), 41.
- [21] B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman *et al.*, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 2132.
- [22] D. E. Ellis, E. J. Baerends, H. Adachi *et al.*, *Surf. Sci.*, **64**(1977), 649.
- [23] F. H. Wang, C. Y. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**(1997), 4499.
- [24] J. M. Li, P. H. Zhang, J. L. Yang *et al.*, *Chin. Phys. Lett.*, **14**(1997), 768.
- [25] M. R. Martin, G. A. Somorjai, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 3607; F. Jona, *IBM J. Res. Dev.*, **14**(1970), 444.
- [26] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys.*, **C5**(1972), 1629.
- [27] Zhang Pei-hong, Yang Jin-long, Liu Lei *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 870(in Chinese).
- [28] C. Y. Wang, C. Y. Dou, Y. P. Zeng *et al.*, *Proc. of the Inter. Workshop on Phys. of Mat.* International Center for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang, 1989, p. B5-1.
- [29] N. D. Lang, in *Solid State Physics*, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, **28**(1973), 225.

THE MANIPULATION OF A SINGLE Al ATOM ON Al(111) SURFACE *

THE INTERACTION BETWEEN THE W TIP AND Al ATOM

WANG FU-HE¹⁾²⁾ YANG JIN-LONG³⁾ LI JIA-MING¹⁾²⁾

1) (*Center of Atomic and Molecular Sciences, Department of Modern Applied Physics,
Tsinghua University, Beijing 100084*)

2) (*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

3) (*Center of Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

(Received 2 March 1998; revised manuscript received 21 April 1998)

ABSTRACT

In order to elucidate the action of the STM tip in the manipulation of atom on a sample surface, the interaction between W tip atom and sample Al(111) surface atom is studied with cluster model by employing the first principles method—discrete variational method. The calculated results show that if the distance S between the tip and sample surface is short enough ($S \leq 10$ a. u.), when the sample surface Al atom, which is just under the W tip, escapes from the surface, it falls a stable potential well. This indicates that even without an external field, the Al atom can be extracted from the sample surface to the tip by the attraction of the W tip, if the tip is very close to the sample surface.

PACC: 6116P; 6820

* Project supported by the National Climbing Program and in part by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19734003).