

外电场下 STM 钨针尖电子结构的理论研究^{*}

李群祥¹⁾²⁾ 杨金龙¹⁾²⁾ 汪克林²⁾ 侯建国¹⁾²⁾

1)(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

2)(中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)

李家明

(清华大学单原子分子测控科学中心, 北京 100084;

中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1997 年 7 月 15 日收到; 1997 年 9 月 4 日收到修改稿)

采用离散变分局域密度泛函方法, 研究了外电场对钨(111)面针尖电子结构的影响. 详细计算和分析了在不同偏压和距离条件下, 钨针尖的隧道激活轨道和电荷分布. 研究表明: 隧道激活轨道中针尖原子的成分对外偏压的极性、大小以及针尖与样品之间的距离都较敏感. 与过去理论计算结果不同, 钨针尖原子的 $5d_{z^2}$ 轨道对隧道激活轨道有一定贡献, 但并不是最主要的. 在加正偏压时对隧道激活轨道贡献最大的为 $5d_{xz}$ 和 $5d_{yz}$ 轨道, 而在加负偏压时则为包括 $6s$ 轨道在内的多个轨道的共同贡献. 这一结果可以用来解释同一针尖在不同极性偏压下, 人们获得不同分辨率 STM 图象的实验事实, 并可预言在 STM 实验中如用(111)面的钨探针, 能观测到图象反转现象.

PACC: 6116P; 6320

1 引 言

自 1982 年 Binnig 和 Rohrer^[1]成功地研制出世界上第一台扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)以来, STM 已被广泛地应用于研究各种样品的表面电子结构, 涌现出大量的理论和实验研究工作. 由实验观测过程可知, 针尖对 STM 的图象影响很大, 如针尖的尺寸、形状和化学成分就对 STM 图象的分辨率和扫描隧道显微谱(STS)的测量有显著影响. 一般的 STM 理论都是建立在 Bardeen^[2]公式的基础上, 即假定当针尖和样品耦合不大、所加偏压较小时, 可用未微扰的针尖和样品本征函数计算隧道穿透矩阵来求隧道电流. Tersoff 模型^[3]进一步假设针尖波函数具有球面渐近形式, 该理论给出了 STM 图象一个直观的物理解释, 即隧道电流密度正比于针尖处的样品表面局域态密度. Tersoff 选取针尖态为球形 s 波, 模型过于简单, 与实验中所用探针的电子结构相差太远, 导致它不能解释一个基本的 STM 实验事实^[4], 即密堆积金属表面(低密勒指数)的 STM 图象具有原子级分辨率. 这个例子说明在解释 STM 实验中的观测现象时, 必须考虑针尖实际电子结构.

^{*} 国家攀登计划、中国原子分子数据联合体和国家自然科学基金部分资助的课题.

STM 实验中常用的针尖材料有钨、铂、铱和其他金属或半导体晶体,其中最常用的是钨. Weng^[5]在理论和实验上对钨的(001)面的电子结构作了研究,他们发现局域表面电子态的主要成分为 $5d_{x^2}$, 其次为 $5d_{x^2-y^2}$, 再次为 $5d_{xz}$, $5d_{yz}$. Ohnishi 和 Tsukada 等^[6,7]采用团簇方法研究了钨针尖电子结构及其对 STM 图象的影响,他们用 W_4 和 W_5 自由团簇模拟针尖,发现针尖的隧道激活轨道的主要贡献来自突向样品的最顶层单个钨原子的 $5d_{x^2}$ 轨道. Chen^[8,9]利用隧道矩阵元的方法对 STM 隧道电流进行了研究,结果表明针尖的 p 和 d 轨道对隧道电流的贡献要比 s 态大.他还预言 STM 图象要达到原子级分辨率,针尖必须是 d 带金属或半导体材料. Chen^[10]还研究了磁量子数不等于零的针尖电子态对 STM 图象的影响,在费密能级附近 $m \neq 0$ 针尖态占主要成分时,实验可观测到的 STM 图象反转,即样品原子上的电子密度较小. Isshiki 等^[11]从理论上模拟石墨的 STM 图象,发现若钨针尖在费密能级附近出现电荷密度的多峰结构,则可模拟出反常的 STM 图象. Watanabe 等^[12]计算了钨针尖几何形状对 STM 图象的影响,结果表明针尖顶部只有单个原子对隧道电流提供主要贡献. Ness 和 Gautier^[13,14]采用经验紧束缚能带方法研究了钨的(001), (111)面针尖上的其他原子对团簇针尖原子电子结构的影响,发现钨衬底对针尖原子的局域态密度有较大的影响.

从上述的这些工作可知,为了更好地理解实验中观测到的 STM 图象与扫描隧道显微谱,对针尖电子结构的研究就显得尤其重要. 另一方面,在 STM 实际观测过程中,通常要加几十毫伏至几伏的偏压来测量针尖与样品之间的隧道电流. 很明显在 STM 体系中,研究针尖电子结构时就必须考虑外电场的影响. 迄今为止我们尚未见这方面的报道. 本文将从第一性原理出发研究在外电场下钨针尖的电子结构,并考虑了针尖外部环境原子的影响.

2 计算模型与方法

Neddermeyer 等^[15]认为(111)面的 STM 针尖性能要优于(110)面针尖,故本文选取钨(111)面的针尖作为研究对象. 现在实验上可做到针尖顶部为单个钨原子^[16],而在理论上不少研究表明在 STM 实验中最顶端的一个原子对隧道电流提供主要贡献^[12]. 而在实验上为了获得表面 STM 图象具有原子级分辨率,针尖最顶端必须是单原子^[17-19],所以有理由近似地认为最突向样品的针尖顶端是单个钨原子. 在 STM 实验中所用的针尖从宏观上看为锥体状,但利用显微技术可测得针尖最顶端的曲率半径约为数个纳米或更大,相对于单个原子尺寸而言,可将针尖顶部近似地处理为一平面,而对隧道电流提供主要贡献的单个针尖原子吸附于该平面上. 本文具体计算团簇模型如图 1(a),其中针尖团簇在 x - y 面上的投影图如图 1(b),共 5 层,第一层含一个钨原子,往下各层分别含 3, 3, 1, 3 个钨原子. 与 Isshiki^[11]取的团簇模型不同,其团簇模型为 W_{10} ,分 3 层(1, 3, 6). 本文选取模型的依据是考虑同顶层原子的距离大小,显然距离近的原子对第一个钨原子的电子结构影响要大些. 图 1(a)中针尖顶端单原子有 4 个最近邻钨原子,而 Isshiki 计算模型顶端钨原子只有 3 个最近邻原子,两者的点群对称性均为 C_{3v} 群,因此本文的模型更合理. Ness^[13,14]的研究结果表明其余的原子对针尖团簇模型电子结构有影响,所以本文将针尖

团簇镶嵌在由数百个原子构成的环境中(图 1(a)).

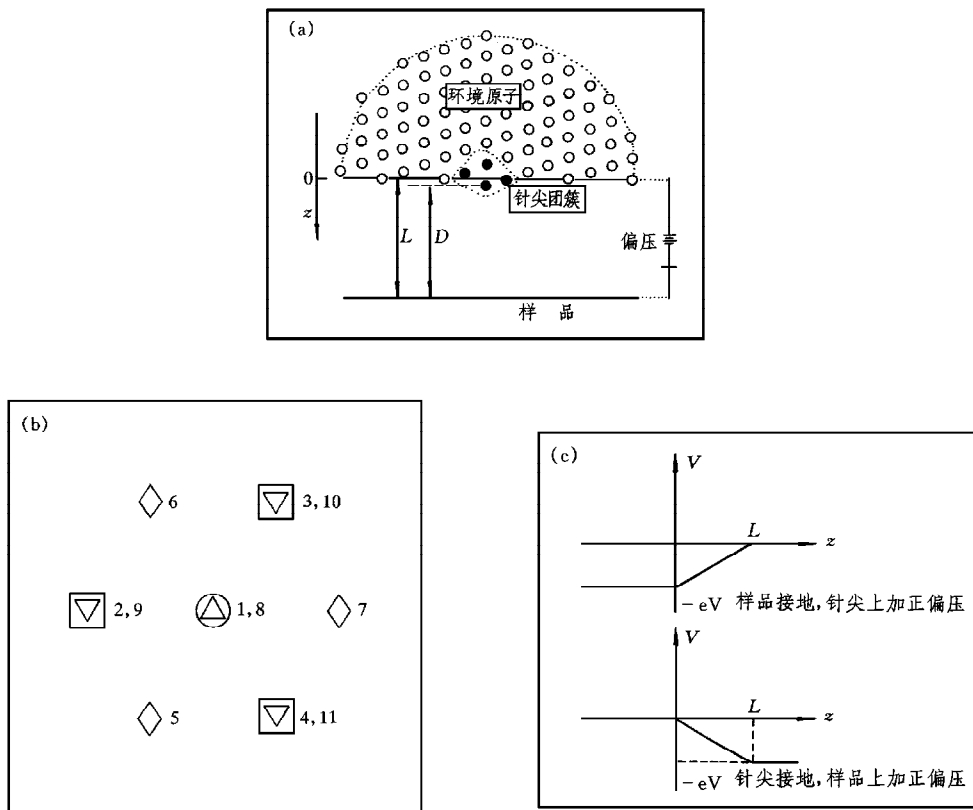


图 1 (a)为针尖团簇计算模型示意图;(b)为针尖团簇在 $x-y$ 平面上的投影示意图($\circ$ 表示针尖顶层单个钨原子, $\square$ 表示第二层 3 个钨原子, $\diamond$ 表示第三层 3 个钨原子, $\triangle$ 表示第四层 1 个钨原子, ∇ 表示第五层 3 个钨原子);(c) 为外电场模型示意图(L 为针尖与样品间的距离, V 为所加偏压)

整个计算模型相当于一个钨原子吸附在钨(111)面上,这样针尖与样品之间的电场可以用两平行板电极来近似地模拟.这样处理的好处是外加偏压产生的电势可用简单的解析形式表示出来,图 1(c)给出两种外电场模型.

本文采用的理论方法是离散变分局域密度泛函方法(DV-LDF),它是分子轨道理论计算方法的一种,具有密度泛函理论的优越性和离散变分数值计算的高效性.文献[20—24]已对此方法作了详细介绍,在此仅讨论本文的计算特点.

(1)体系中电子遵循 Kohn-Sham 方程

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{ex-corr}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (1)$$

哈密顿量第一项为动能,第二项为外加偏压而产生的电势及核所产生的 Coulomb 势,第三项为电子间的 Coulomb 势,第四项为交换关联势.从图 1(c)所示的计算模型可知外电势以匀强电场的形式加入到哈密顿量中,通过自洽计算可得不同偏压情况的电子结构.

(2)环境原子的影响是通过电荷密度进入 Kohn-Sham 方程中的第三和第四项,总的

电子密度为

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{cluster}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$$\rho_{\text{cluster}}(\mathbf{r}) = \sum_{nl} f_{nl}^v |R_{nl}(r_v)|^2, \quad (3)$$

式中, f_{nl}^v 为第 v 个原子的第 nl 壳层的 Mulliken 集居数, $R_{nl}(r_v)$ 为其对应的径向波函数, r_v 为所研究的点到第 v 个原子的距离. 这样外部环境原子对团簇针尖电子结构的影响表现为 $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 对电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的贡献.

(3) 团簇的结合能定义为团簇总能量与分立的自由原子能量总和之差, 原子的平均结合能定义为总的结合能除以团簇中的原子数. 利用平均结合能来进行结构优化.

(4) 在计算过程中作了冻结芯轨道处理, 团簇本身原子取钨的 5d, 6s 和 6p 轨道为基函数, 外部环境原子取 5d 和 6s 轨道. 电荷分布的初值输入为团簇原子取 $5d^{5.0}6s^{0.9}6p^{0.1}$, 环境原子取 $5d^{5.0}6s^{1.0}$. 电子的本征态 ϕ_i 和本征值 ϵ_i 的求解叠代过程, 是以体系电荷密度是否自洽为标准, 在计算中每个原子的抽样点为 600, 自洽计算中的收敛精度为 $10^{-4} e$.

3 结果与讨论

一般情况下, 单个原子吸附在金属表面都有弛豫现象发生, 使体系能量处于最低. 为了让计算模型与实际情形更接近, 首先通过计算最外端钨原子与第一层原子的不同距离时的结合能, 对吸附原子的高度进行了结构优化. 结果表明最顶端原子向里移动约 0.15 au 时, 此时的自由团簇结合能最低, 以下的所有计算都保持这种几何构形.

隧道激活轨道是指在费密能级附近那些显著含有针尖顶部原子轨道成分分子轨道, 而在 STM 实验中对隧道电流提供贡献的正是这些隧道激活轨道. 根据计算结果, 我们列出四个这样的轨道, 即最高占据轨道(8A1)、次最高占据轨道(11E)、最低未占据轨道(12E)和次最低未占据轨道(9A1). 它们的能级次序见表 1, 其中 11E 和 12E 均为二重简并.

表 1 给出了不同条件下针尖原子的轨道集居数. 由于针尖团簇模型具有轴对称性, $5d_{xz}$ 和 $5d_{yz}$ 两个轨道简并, 在表 1 中标记为 $5d_1$, 表中 $5d_2$ 表示为简并的两个轨道 $5d_{x^2-y^2}$ 和 $5d_{xy}$, 而 $5d_0$ 表示 $5d_{z^2}$ (严格定义应为 $5d_{3z^2-r^2}$) 轨道. 当针尖与样品之间没有外电场时, 表 1 的数据结果表明, $5d_{z^2}$ 对隧道激活轨道有一定的贡献, 但它不是最主要的, 这与文献 [5, 6] 中的结论不太一致, 造成这种差异的原因可作如下分析: Ohnishi 计算钨针尖的电子结构时采用的计算模型是原子间彼此相切的 W_4 , W_5 自由团簇, 这与材料本身的实际几何结构不符, 这是造成两者结果不同的主要原因. 其次他们未考虑环境原子对针尖最顶端原子电子结构的影响. 而本文选取的计算模型为钨(111)面块材料的几何结构, 并在垂直样品表面方向的针尖原子高度作了结构优化, 而且将针尖团簇镶嵌在环境原子之中. Weng 研究的是钨(001)面的表面局域电子结构, 与本文所取晶向不同. 值得注意的是, 本文的计算结果相当于钨(111)表面吸附一个钨原子的电子结构.

当在 STM 实验上加正偏压(样品接地, 针尖上加一正偏压), 由隧道电流理论^[2]可知针尖在费密能级附近必须提供空轨道来容纳自样品穿过势垒的电子, 即两个未占据态

表 1 不同条件下 W(111)针尖原子轨道集居数(%)

偏压/V	距离/au	隧道轨道	ϵ/eV	6s	6p ₀	6p ₁	5d ₀	5d ₁	5d ₂
0.0		11E	-7.010			0.34		4.45	13.65
		8A1	-6.879	10.48	1.16		1.16		
		12E	-6.853			1.51		13.30	0.13
		9A1	-6.600	7.90	0.40		3.80		
+2.0	10.0	12E	-8.816			0.89		13.41	0.34
		9A1	-8.579	2.96	0.20		1.01		
+4.0	10.0	12E	-10.775			0.56		13.18	0.65
		9A1	-10.557	0.45	0.07		0.35		
-2.0	10.0	11E	-7.029			1.03		5.02	13.34
		8A1	-6.911	13.76	0.52		1.96		
-4.0	6.0	11E	-7.208			3.33		7.18	12.11
		8A1	-7.153	12.24	0.58		4.79		
-4.0	10.0	11E	-7.080			1.99		5.80	12.92
		8A1	-6.986	13.10	0.09		3.25		
-4.0	14.0	11E	-7.048			1.47		5.36	13.16
		8A1	-6.941	13.89	0.36		2.53		

(12E 和 9A1). 当针尖与样品之间距离为 10.0 au, 而偏压为 +4.0, +2.0 V 时, 表 1 中的数据表明, 5d₁ 在隧道激活轨道占主要成分, 其次 6s, 5d₀ 稍有贡献, 5d₂ 几乎没有贡献. 与未加外电场情形时比较, 6s 针尖轨道集居数减少许多, 并且随外加正偏压增加而单调减少, 这说明 6s 轨道对外加电场的极性和大小较敏感. 当加负偏压(针尖接地, 样品上加正偏压)时, 针尖主要的隧道激活轨道为占据态(11E 和 8A1), 从表 1 的计算结果可以看出, 隧道激活轨道为针尖顶端钨原子的 5d₂, 5d₁, 6s 和 5d₀ 多个轨道的共同贡献, 与正偏压情形比较, 5d₂ 成为对隧道激活轨道贡献最大的轨道, 5d₀ 和 6s 轨道所占比例变大, 而 5d₁ 轨道的贡献变小. 以上分析表明, 隧道激活轨道的成分对外电场极性很敏感, 各个针尖轨道的集居数大小变化趋势有较大的差异, 但无论加哪种极性的外电场, 隧道激活轨道的主要成分来自 5d 轨道, 其中 5d₁, 5d₂ 轨道的贡献最大, 对此稍后再作讨论.

若从整体上看各个隧道激活轨道成分随外加电场的变化情况, 我们有如下结果: 加正偏压时, 9A1 的成分随外场单调变化, 而 12E 轨道的成分随外场为非单调变化. 加负偏压时, 11E 轨道的成分随电压单调变化, 而 8A1 的成分却随外场非单调变化. 这个结果说明在定量计算隧道电流时, 必须根据具体实验条件来考虑隧道激活轨道的成分. 很明显, 外加电场的极性改变时, 要考虑的隧道激活轨道不一样, 一个为占据态, 另一个为未占据态. 从表 1 中的计算数据可看出, 隧道激活轨道中的针尖原子轨道成分在加正、负偏压时相差较大, 也就是说外电场改变极性时, 各个针尖原子轨道对隧道电流提供贡献的大小不一样. 这个结果能解释常常遇到的一个 STM 实验现象, 即同一针尖在所加偏压极性改变时所获得图象的分辨率不一样^[25,26].

从表 1 所列数据可看出,在不同条件下隧道激活轨道的成分中,磁量子数为零的 $6s$ 和 $5d_{z^2}$ 轨道不是主要的,相反 $m \neq 0$ 的针尖隧道激活轨道中如 $5d_{xz}$, $5d_{yz}$, $5d_{x^2-y^2}$ 和 $5d_{xy}$ 却占相当大的比例.图 2 给出了三种情形下针尖原子 $5d$ 轨道的局域态密度(LDOS),图中曲线 1 表示未加电场,曲线 2 和曲线 3 表示偏压分别为 $+4.0$, -4.0 V,而针尖与样品之间的距离均为 10.0 au.曲线 A 处的主要成分是 $5d_0$,在费密能级两侧的峰 B, C 分别是 $5d_1$, $5d_2$ 为主要贡献,而 D 处则为 $5d_0$, $5d_1$, $5d_2$ 原子轨道的共同贡献.

下面分析 $m \neq 0$ 的针尖态对 STM 图象将有什么样的影响,由文献[10]中方程(5)可知,若假定样品为六方密堆积结构,则 STM 形貌图起伏(Δz)与样品费密能级处局域态密度引起的图象起伏(Δz_0)之间的关系为

$$\Delta z = \left[\left(\frac{3\kappa_1^2}{2\kappa^2} - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{3}{2} \left| \frac{D_1}{D_0} \right|^2 \left(\frac{k_1\kappa_1}{\kappa^2} \right)^2 - \frac{3}{8} \left| \frac{D_2}{D_0} \right|^2 \left(\frac{k_1}{\kappa} \right)^4 \right] \Delta z_0, \quad (4)$$

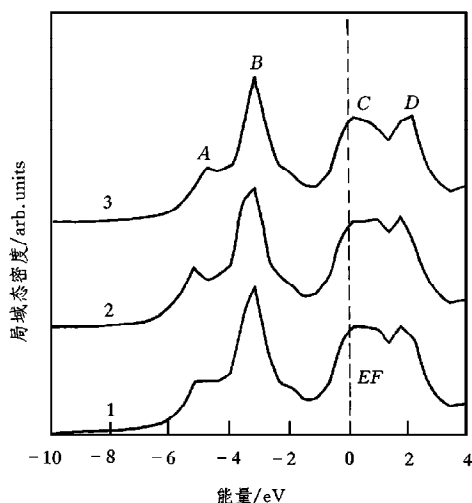


图 2 针尖原子 $5d$ 轨道的局域态密度

式, κ 和 κ_1 分别为样品布里渊区中心 ($\bar{\Gamma}$) 与顶点 ($\bar{K}$) 的衰减常数, k_1 为 $\bar{K}$ 处的布洛赫波矢, 其中 $\kappa = \frac{(2m_e\phi)^{1/2}}{\hbar}$, $\kappa_1 = [\kappa^2 + k_1^2]^{1/2}$, ϕ 为功函数, 而参数 D_0 , D_1 , D_2 为 d 态针尖波函数表达式前面的系数, 它们的磁量子数分别等于 $0, 1, 2$, 详见文献[10]中表 1. 由于针尖具有轴对称性, 表中两个 $m=1$ 针尖态 $5d_{xz}$ 和 $5d_{yz}$ 的表达式前面系数相等, 均记为 D_1 , $m=2$ 的两个针尖态 ($5d_{x^2-y^2}$, $5d_{xy}$) 的系数记为 D_2 , 而 $m=0$ 的针尖态 $5d_{3z^2-r^2}$ 就是本文所指的 $5d_{z^2}$, 其系数记为 D_0 . 很明显, 本文计算所得到的轨道集居数与这些系数 (D_0 , D_1 , D_2) 在物理意义上是相同的, 两者的关系仅相差一个比例常数. 而在(4)式中, 方括号内表达式取正值还是取负值决定了 Δz 与 Δz_0 之间的符号关系. 当 Δz 与 Δz_0 的符号相反时, 在 STM 实验过程中将观察到负的图象, 即所谓的图象反转现象, 在样品原子的上方其电子密度不大. 根据本文的计算结果, 从上述讨论可预言, 若用钨(111)的探针来观测密堆积金属样品表面的 STM 图象时, 将出现这类实验现象. 事实上, 由于要制备理想的钨(111)面针尖单原子探针是比较困难的, 而且在实际操作过程中, 保持针尖与样品彼此严格垂直也很难实现, 这样在 STM 实验过程中观察到 STM 图象反转的现象具有较大的偶然性.

表 2 给出了不同条件下镶嵌针尖团簇的电荷分布, 其中 $W_i(j)$ 的 i 代表钨原子处在第 i 层, 而 j 表示该层的钨原子数目. 表 2 中 net 为自洽计算后各层钨原子的得失电荷数 (初始电荷数减去自洽计算后各轨道电荷数之和). 结果表明, 在各种实验条件下, 钨针尖最顶部原子均失去电子, 其中 $6s$ 轨道失去电子最多, 而失去的电子主要转移给最近邻的表面原子. 如未加外电场时, 针尖原子共失去 $0.34e$, 而表面第一层最近邻的三个钨原子

每个得到 $0.08 e$, 第三层的一个钨原子得到 $0.13 e$. 电荷转移是如何影响针尖原子的电子结构, 在本文中尚不能作详细分析, 这将有待进一步研究.

表 2 不同条件下(111)面针尖原子的电荷分布							
偏压/V	距离/au	原子轨道	$W_1(1)$	$W_2(3)$	$W_3(3)$	$W_4(1)$	$W_5(3)$
0.0		5d	5.12	5.01	5.20	5.30	5.21
		6s	0.33	0.70	0.51	0.44	0.61
		6p	0.21	0.37	0.29	0.39	0.16
		net	0.34	-0.08	-0.00	-0.13	0.02
+4.0	10.0	5d	5.10	5.02	5.22	5.32	5.20
		6s	0.19	0.68	0.51	0.40	0.62
		6p	0.21	0.40	0.28	0.43	0.18
		net	0.50	-0.10	-0.01	-0.15	-0.00
+2.0	10.0	5d	5.12	5.01	5.21	5.31	5.21
		6s	0.25	0.69	0.51	0.42	0.61
		6p	0.20	0.39	0.29	0.42	0.17
		net	0.43	-0.10	-0.00	-0.14	0.01
-4.0	10.0	5d	5.10	4.99	5.17	5.24	5.21
		6s	0.54	0.70	0.52	0.56	0.62
		6p	0.25	0.34	0.30	0.32	0.14
		net	0.11	-0.03	0.01	-0.12	0.03
-2.0	10.0	5d	5.12	5.00	5.19	5.27	5.22
		6s	0.43	0.70	0.52	0.50	0.61
		6p	0.21	0.35	0.30	0.35	0.15
		net	0.24	-0.06	-0.00	-0.12	0.02

4 结 论

本文计算了针尖在不同外电场条件下的电子结构. 结构优化后, 计算结果表明在定量讨论 STM 实验数据时必须考虑外电场对针尖电子结构的影响, 概括起来有以下三个结论.

1. 通过用(111)表面吸附单个钨原子的 W_{11} 原子团簇来模拟针尖, 发现针尖钨原子的 $5d_z$ 轨道对隧道激活轨道的贡献不是最主要的. 这与 Ohnishi 和 Weng 的结论不一致, 分析了两者不同的原因.

2. 隧道激活轨道中针尖原子轨道的成分对所加外电场的极性、大小和针尖与样品间的距离较敏感. 当所加的偏压为正时, 针尖原子的激活轨道主要来自 $5d_{xz}$ 和 $5d_{yz}$ 的贡献, 而加负偏压时, 隧道激活轨道则为多种成分的共同贡献. 这个结果可用来解释同一针尖在不同极性偏压条件下, 所获得的 STM 图象分辨率不一样的实验事实. 并可预言如在 STM

实验中用钨(111)面的探针,会观测到图象反转现象.

3. 针尖的电荷分布与外电场有单调关系,正偏压愈大,针尖单原子失去电子越多.失去的电子主要来自 6s 轨道,被针尖原子的最近邻原子得到.

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, **55**(1982), 726.
- [2] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.*, **6**(1961), 57.
- [3] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 805.
- [4] J. Winterlin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1988), 59.
- [5] S. L. Weng, E. W. Plummer, J. Gustafsson, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 1718.
- [6] S. Ohnishi, M. Tsukada, *Solid. Stat. Commun.*, **71**(1989), 391.
- [7] M. Tsukada, K. Kobayashi, S. Ohnishi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(1990), 160.
- [8] C. Julian Chen, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 8841.
- [9] C. Julian Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 448.
- [10] C. Julian Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 1656.
- [11] N. Isshiki *et al.*, *Surf. Sci.*, **230**(1990), L439.
- [12] S. Watanabe *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**(1994), 2167.
- [13] N. Ness, F. Gautier, *J. Phys: Condens. Matter*, **7**(1995), 6625.
- [14] N. Ness, F. Gautier, *J. Phys: Condens. Matter*, **7**(1995), 6641.
- [15] H. Neddermeyer, M. Drechsler, *J. Microscopy*, **152**(1988), 459.
- [16] Vu. Thien Binh, *J. Microscopy*, **152**(1988), 355.
- [17] K. Kobayashi, M. Tsukada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58**(1989), 2238.
- [18] K. Cho, J. D. Joannopoulos, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(1996), 3714.
- [19] Y. Kuk, P. J. Silverman, H. Q. Nguyen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(1988), 524.
- [20] D. E. Ellis, G. S. Painter, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 2887.
- [21] E. J. Baerends *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **76**(173), 41.
- [22] D. E. Ellis *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 3697.
- [23] Yang Jinlong *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 7173.
- [24] Yang Jinlong, F. Toigo, Wang Kelin, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 7915.
- [25] K. Motai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), L450.
- [26] Y. Z. Li *et al.*, *Science*, **252**(1991), 547.

THEORETICAL STUDY ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF STM TUNGSTEN TIP UNDER EXTERNAL ELECTRIC FIELDS

LI QUN-XIANG¹⁾²⁾ YANG JIN-LONG¹⁾²⁾ WANG KE-LIN²⁾ HOU JIAN-GUO¹⁾²⁾

1)(*Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

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

LI JIA-MING

(*Center of Atomic and Molecular Sciences, Tsinghua University, Beijing 100084;*

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 15 July 1997; revised manuscript received 4 September 1997)

ABSTRACT

The electronic structure of tungsten tip of (111) surface under external electric fields is studied by using discrete variational-local density functional method. The tunneling orbitals (TOs) and the charge distributions of the tip are calculated and analysed in detail under different conditions. The results show that the components of TOs are sensitive to the polarity, amplitude of the external electric field and the distances between tip and sample. It is found that although $5d_{z^2}$ has some contribution to TOs, it is not dominant, which differs from the previous theoretical calculations. The dominating contributions are from $5d_{xz}$ and $5d_{yz}$ orbitals under positive bias voltages. However, under negative bias voltages, TOs are made of many orbitals including 6s orbital. Our results can explain the phenomenon in STM experiments that the resolution of STM images will be changed using the same tip when the polarity of the electric field is reversed, and can also predict that if one uses tungsten tip of (111) surface, the inverted STM images should be observed.

PACC: 6116P; 6320