

扫描隧道显微镜针尖调制的薄膜表面的原子扩散*

黄仁忠^{1)2)†} 刘 柳¹⁾ 杨文静¹⁾

1) (沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

2) (德国马克思-普朗克微结构物理研究所, 哈勒 D-06120)

(2010 年 12 月 6 日收到; 2011 年 1 月 29 日收到修改稿)

采用原子尺度的模拟方法, 探讨了在零偏压下扫描隧道显微镜 (STM) 针尖调制的金属表面岛上原子运动及岛边的层间质量输运. 研究结果显示 STM 的移动对岛上及岛边的原子扩散有重要的影响. 针尖与吸附原子的交互作用及岛和基体中强的形状变化影响了岛上吸附原子的跳跃扩散及岛边的跳下扩散和交换扩散过程. 研究发现, 通过调节针尖与基体的垂直距离及针尖与吸附原子的水平距离, 可以降低岛上吸附原子的跳跃扩散能垒及岛边的跳下扩散和交换扩散能垒, 从而实现薄膜由三维生长模式向二维生长模式的转变.

关键词: 扫描隧道显微镜, 原子运动, 质量输运

PACS: 68.43.Jk, 81.15.Np, 81.16.Ta

1. 引言

表面科学中, 对薄膜生长模式的研究及控制是提高薄膜质量的关键. 高质量的薄膜有助于促进其在微电子、光学及磁性装置中的应用^[1]. 单个原子在岛上及岛边的扩散对确定薄膜的生长模式是至关重要的. 如果吸附原子能克服跳跃能垒并从岛边逃离, 那么薄膜将按照一层接一层的模式来生长, 即所谓的二维生长模式. 同时, 由于原子从岛边跳下或与岛边的原子交换, 发生层间的质量输运. 反之, 如果吸附原子不能从岛上逃离, 则三维的生长模式占主导. 研究发现, 在同质和异质外延薄膜生长过程中, 应变岛上的原子运动及岛边的层间质量输运受介观错配而非宏观错配的影响^[2].

自从 20 世纪 80 年代 Gerd Binnig 和 Heinrich Rorer 等发明了扫描隧道显微镜 (STM) 以来, STM 以其无可比拟的分辨率提供了表面及其吸附原子和分子的清晰图像. STM 也可以用来操纵原子和分子, 形成人工的原子尺度的纳米结构. 1990 年, Eigler 等用超高真空 STM 在低温下成功实现原子操纵^[3]. 通过在针尖与样品间加上一定的电场, 使针尖与吸附在 Ni(100) 表面的氩原子相互作用. 平移针尖从而拖动氩原子到特定的位置, 去掉电场使氩

原子脱离针尖, 重复上述过程可形成特定的图案. 至此原子操纵这一新的科学领域得到了迅猛的发展.

STM 诱导的原子操纵可以通过精确控制针尖与样品间的交互作用以及在两者之间外加一电场来实现^[4,5]. 实验发现, 通过在针尖与样品间外加电场的方法来提取基体表面的原子或分子不易成功^[6]. 研究显示, 通过调节 STM 针尖与吸附原子间的距离, 人们可以改变势能面从而控制原子的运动^[7]. 已经发现^[8,9], 当针尖与吸附原子间达到一定的距离时, 即使没有外加电场的作用, 吸附原子也可以跟随针尖移动. 这意味着人类可以通过一种可控的方式使用 STM 来操纵和提取原子.

这里我们以 Cu(001) 表面沉积 Co 薄膜为例, 通过基于第一原理紧束缚第二动量近似的分子静态模拟方法^[10]来研究在零偏压下 STM 针尖调制的金属表面岛上的原子运动及岛边的层间质量输运. 在前面的研究中, 我们已经发现, 垂直操纵针尖对金属表面岛上的原子运动有显著的影响^[11]. 这里我们的研究显示, 岛上原子的动力学受针尖与吸附原子间的交互作用所调控. 原子扩散的能垒随针尖与吸附原子间的距离呈现出非单调的变化趋势. 通过调节针尖与基体的垂直距离及针尖与吸附原子的水平距离, 可以降低岛上吸附原子的跳跃扩散能垒

* 辽宁省自然科学基金 (批准号: 20102208) 和沈阳师范大学博士启动基金 (批准号: 054-55440106014) 资助的课题.

† E-mail: rzhuang09@163.com

及岛边的跳下扩散和交换扩散能垒,从而实现薄膜由三维生长模式向二维生长模式的转变.

2. 理论方法及模型

本工作使用的方法是原子尺度的分子静态模拟方法. 具体步骤是先通过 Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) 格林函数方法^[12]计算出待研究 Co-Cu 体系的表面(Cu 表面上不同尺寸的 Co 团簇的键能、作用在 Co 吸附原子上的 HF 力)及体性能(体模量、晶格常数、结合能、弹性常数等),创建拟合多体势的第一原理数据库. 然后拟合原子间的多体势以符合相应的第一原理结果^[13]. 多体势采用的是基于第二动量近似的紧束缚势^[14,15]. 我们的研究显示基于第二动量近似的紧束缚势能正确的描述 Co-Cu 体系的表面及体性能. 这类拟合的多体势对不同原子配置的可移植性已经在许多工作中被充分论证,对描述纳米结构中的原子弛豫显示出接近第一原理方法的精度^[16-18]. 这种基于第一原理的原子间交互作用势的计算技术可突破计算能力的限制,更能节省时间,显示出了一定的优越性. Cu(100)的基体用 7 个原子层厚的板来描述. 每层含有 512 个原子. 周期性边界条件应用在与表面平行的平面上. 在垂直于表面的方向上不使用周期性边界条件. STM 的针尖使用的是 FCC(001)堆垛的含有 14 个 Cu 原子的三层金字塔结构. 我们的研究显示针尖的尺寸不影响我们得出的主要结论. 为了得到弛豫的稳定结构,在每一个给定的距离,基体中最下面两层原子和针尖的最上面一层被固定. 在针尖接近基体的每一步当中,都对整个系统进行充分的弛豫以保证体系最终达到稳定的状态. 设定针尖接近基体的每一步的位移为 0.1 Å.

3. 结果和讨论

3.1. 岛上的原子运动

为了得到质量较好的薄膜,通常控制薄膜的沉积条件以实现二维模式生长. 通过选取一定的沉积速率和适当的温度,来控制 and 改变原子在表面的扩散. Co 吸附原子在 Co 岛上的扩散通常包括:吸附原子在岛上的跳跃扩散(图 1 中过程 1);吸附原子从岛边跳下至基体表面上的跳下(Ehrlich-

Schwoebel)扩散(图 1 中过程 2);吸附原子与岛边原子的交换扩散(图 1 中过程 3). 我们先计算了上述三种扩散过程在没有 STM 影响下的扩散能垒. 在能垒的计算中,我们让 Co 岛及基体进行了充分的弛豫. 计算跳跃扩散能垒时选取吸附的 Co 原子位于 Co 岛上中央的位置而计算跳下扩散和交换扩散能垒时让 Co 原子位于岛边中间位置. 扩散能垒计算细节可参考文献[19,20]. 计算得到岛上跳跃扩散、岛边跳下扩散及交换扩散的能垒分别为 0.62 eV, 1.01 eV 和 1.07 eV. 为了实现二维的生长模式,有必要降低这三种扩散过程的能垒. 这样,岛上中央的沉积原子能很容易地扩散至岛边. 扩散至岛边的吸附原子也能很容易地通过跳下扩散或交换扩散移至基体表面. 加上 STM 后我们期待上述三种扩散过程能受到 STM 的调制,能实现降低扩散能垒的目的.

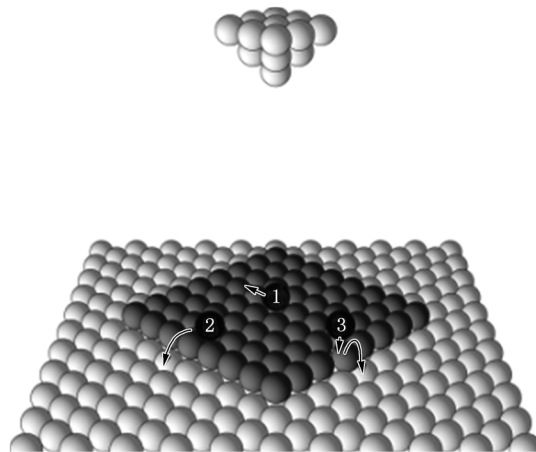


图 1 岛上的原子扩散过程

3.2. 针尖对岛上吸附原子跳跃扩散的影响

加上 STM 后,由于 STM 针尖与吸附原子间的交互作用,针尖将影响吸附原子在岛上的扩散. STM 操纵通常包括两个过程:垂直操纵和侧向操纵. 我们先研究垂直操纵,以一个 8×8 的 Co 岛中央吸附一个 Co 原子为例(见图 1). 将 STM 的针尖放在吸附原子的正上方,移动针尖接近吸附原子. 达到一定的距离时,针尖与吸附原子产生交互作用. 研究显示,当针尖与吸附原子的交互作用距离处于吸引范围(如图 2 中针尖与基体的垂直距离位于 7.3 Å 至 6.3 Å 之间)时,两者间的吸引交互作用将阻碍吸附原子在岛上的跳跃扩散,跳跃扩散能垒

增加(如图2所示). 当针尖继续靠近吸附原子, 两者之间的交互作用从吸引变为排斥(如图2中针尖与基体距离小于 $6.3 \text{ \AA}$)时. 这种排斥交互作用能促进吸附原子在岛上的跳跃扩散, 跳跃扩散的能垒减小(如图2所示).

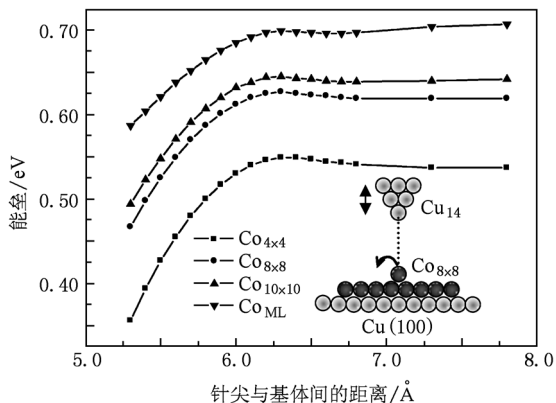


图2 Co岛上的Co吸附原子的跳跃扩散能垒随针尖与基体间垂直距离的变化及岛的尺寸对跳跃扩散能垒的影响

除了针尖与吸附原子的交互作用, 针尖诱导的基体及岛的弛豫对吸附原子在岛上的跳跃扩散也有影响. 如果我们不考虑基体及岛的弛豫, 计算得到的跳跃扩散能垒如图3所示. 从图中可以看出, 考虑基体及岛的弛豫后得到的跳跃扩散能垒明显降低. 特别是在针尖与基体间的垂直距离较小时, 基体及岛的形变更大, 对跳跃扩散的影响更加显著.

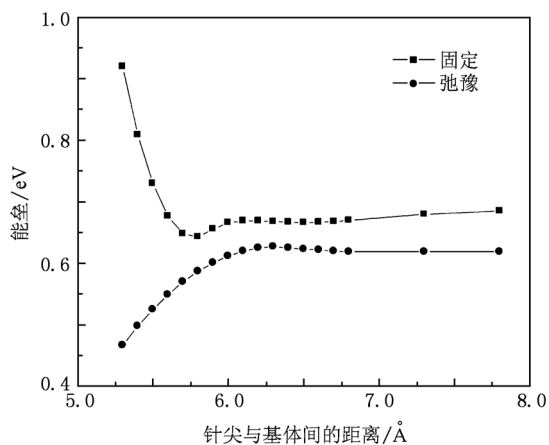


图3 考虑及不考虑基体及岛的弛豫跳跃扩散能垒随针尖与基体间垂直距离的变化

对于侧向操纵, 我们选取针尖与基体间的垂直距离为 $6.3 \text{ \AA}$, 因为这一高度为针尖与吸附原子吸引与排斥交互作用的转变点. 在吸附原子的整个跳

跃过程中, 保持这一高度水平移动针尖, 可使针尖与吸附原子交互作用始终保持在吸引的范围. 随着针尖的水平移动, 我们发现Co岛上吸附原子的跳跃扩散能垒也相应地改变(如图4所示). 计算发现, 当针尖移动的方向与跳跃扩散方向同向时, 随着针尖的移动, 跳跃扩散的能垒呈现非单调的变化趋势. 刚开始逐渐降低, 随后又开始增加. 当水平移动一个Co原子间距时, 跳跃扩散能垒降到最低值 0.42 eV , 降低幅度达 0.31 eV . 从水平距离为零到水平距离为一个Co原子间距, 针尖与吸附原子的吸引交互作用逐步增大. 继续沿着跳跃扩散方向移动针尖, 针尖与吸附原子的吸引交互作用则逐渐减小. 从而导致跳跃扩散的能垒随针尖的移动呈现非单调的变化趋势. 当针尖移动的方向与跳跃扩散方向相反时, 随着针尖的移动, 跳跃扩散的能垒先增大后降低. 这一趋势主要是在吸附原子的跳跃过程中针尖与吸附原子的吸引交互作用先增加后减小的缘故.

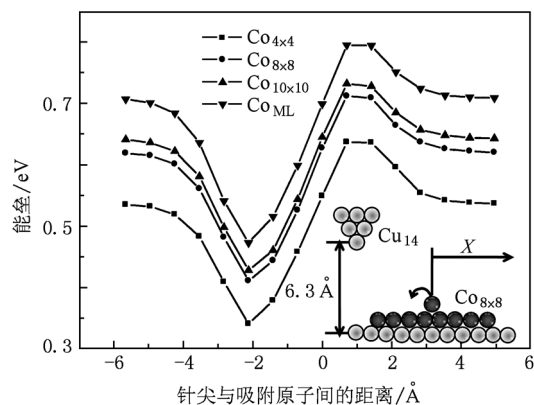


图4 针尖与吸附原子间的侧向距离及岛的尺寸对Co岛上的吸附原子的跳跃扩散能垒的影响

研究显示岛的尺寸对跳跃扩散也有影响. 为了比较, 我们分别计算了 4×4 , 8×8 , 10×10 的Co岛以及一个Co的单层上吸附的Co原子的跳跃扩散能垒随针尖与基体间的垂直距离及针尖与吸附原子间的水平距离的变化. 我们发现, 随着岛尺寸的增加, 计算得到的岛上跳跃扩散能垒也增加. 例如, 当岛的尺寸从 4×4 增加到一个Co单层时, 对垂直操纵和水平操纵跳跃扩散能垒增加的幅度分别约为 0.25 eV 和 0.20 eV . 已经发现^[2,3]基体上Co岛上势能面的波动与岛的尺寸有关. 当岛的尺寸较小时, 岛中Co原子的键长较短, 短的键长导致岛上势的波动的降低, 跳跃扩散能垒降低. 随着岛的尺寸

增加,岛中 Co 原子的键长增大,势的波动也增加,导致跳跃扩散的能垒增加.

3.3. 针尖对岛边层间质量输运的影响

上面我们已经提到,为了保持二维的生长模式,沉积在岛上的原子应能从岛上跳下来.除了需要沉积在岛中央的吸附原子能扩散到岛边,还需要扩散到岛边或已在岛边的吸附原子能从岛上跳跃下来或与岛边的岛内原子交换扩散.我们的研究显示,在 STM 针尖的诱导下,这两类与层间质量输运有关的扩散过程的能垒也发生了变化(如图 5 所示).放置针尖在岛上吸附原子的正上方,移动针尖靠近吸附原子.如图 5(a)所示,我们发现,与没有针尖的情况相比,当针尖与基体间的垂直距离为 $7.3 \text{ \AA}$ 时,针尖与吸附原子的交互作用为吸引作用,导致岛边跳下扩散及交换扩散的能垒增加.当距离

减为 $6.0 \text{ \AA}$ 时,针尖与吸附原子的交互作用开始变为排斥作用.岛边跳下扩散及交换扩散的能垒开始减小.针尖与基体间的垂直距离 $6.0 \text{ \AA}$ 即为针尖与吸附原子吸引与排斥作用的转变点.我们保持这一垂直高度,来研究侧向操纵对这两种扩散过程的影响.如图 5(b)所示,当针尖位于扩散方向的前方时,扩散过程中针尖与吸附原子的吸引作用增加引起岛边跳下扩散及交换扩散的能垒的降低.尤其是交换扩散的能垒最低可以降低 0.4 eV 左右.反之,当针尖位于扩散方向的后方时,针尖与吸附原子的吸引作用越来越弱,导致岛边跳下扩散及交换扩散的能垒也降低,但降低的幅度较小.因此,为了有利于薄膜的二维生长模式,我们可以将针尖放在岛边吸附原子扩散方向的前面,适当调节针尖到基体的垂直距离,以达到降低岛边跳下扩散及交换扩散能垒的目的.

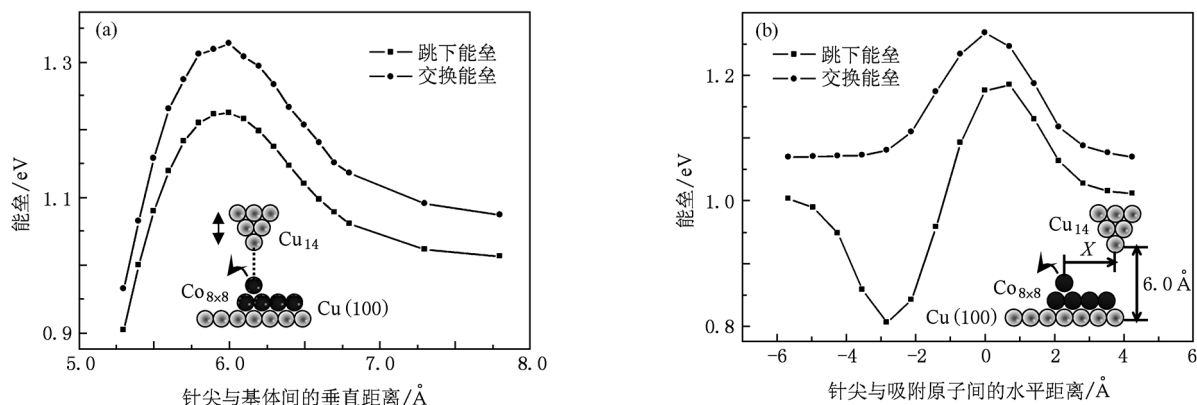


图5 (a) Co 岛边的 Co 吸附原子的跳下扩散及交换扩散能垒随针尖与基体间垂直距离的变化;(b) Co 岛边的吸附原子的跳下扩散及交换扩散能垒随针尖与吸附原子间侧向距离的变化

4. 结 论

通过基于第一原理紧束缚第二动量近似的分子静态模拟方法,我们研究了在零偏压下 STM 针尖调制的金属表面岛上的原子运动及岛边的层间质量输运.我们的研究显示,岛上原子的动力学受针尖与基体间的垂直距离调控.当交互作用距离位于吸引范围时,它阻碍了吸附原子在岛上及岛边的扩散.当交互作用距离位于排斥范围时,它有利于吸

附原子在岛上及岛边的扩散.原子扩散的能垒随针尖与基体间的距离呈现出非单调的变化趋势.而对于侧向操纵,适当调节针尖到基体的垂直距离到某一数值时,水平移动针尖至吸附原子扩散方向的前面的某一位置,可以达到降低岛上跳跃扩散、岛边跳下扩散及交换扩散能垒的目的.总之,原子在 Co 岛上的扩散及岛边的层间质量输运依赖于针尖与基体的垂直距离及针尖与吸附原子的水平距离.由以上研究可以得出结论:通过 STM 操纵,可以实现薄膜生长从三维生长模式向二维生长模式的转变.

- [1] Zhang Z, Lagally M G 1997 *Science* **276** 377
- [2] Stepanyuk V S, Bazhanov D I, Baranov A N, Hergert W, Dederichs P H, Kirschner J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15398
- [3] Eigler D M, Schweizer E K 1990 *Nature* **344** 524
- [4] Zhang H G, Mao J H, Liu Q, Jiang N, Zhou H T, Guo H M, Shi D X, Gao H J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 018105
- [5] Hla S W, Braun K F, Wassermann B, Rieder K H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 208302
- [6] Bartels L, Meyer G, Rieder K H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 213
- [7] Oyabu N, Custance O, Yi I, Sugawara Y, Morita S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 176102
- [8] Kürpick U, Rahman T S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2765
- [9] Dujardin G, Mayne A, Robert O, Rose F, Joachim C, Tang H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3085
- [10] Huang R Z, Stepanyuk V S, Kirschner J 2008 *New J. Physics* **10** 083044
- [11] Levanov N A, Stepanyuk V S, Hergert W, Bazhanov D I, Dederichs P H, Katsnelson A A, Massobrio C 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2230
- [12] Huang R Z, Stepanyuk V S, Kirschner J 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** L217
- [13] Wildberger K, Stepanyuk V S, Lang P, Zeller R, Dederichs P H 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 509
- [14] Stepanyuk V S, Klavsyuk A L, Niebergall L, Saletsky A M, Hergert W, Bruno P 2005 *Phase Transit.* **78** 61
- [15] Cleri F, Rosato V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 22
- [16] Rosato V, Guillope B, Legrand B 1989 *Phil. Mag. A* **59** 321
- [17] Stepanyuk V S, Klavsyuk A L, Hergert W, Saletsky A M, Bruno P, Mertig I 2004 *Phys. Rev. B* **70** 195420
- [18] Sastry K, Johnson D D, Goldberg D E, Bellon P 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085438
- [19] Ju S P, Lo Y C, Sun S J, Chang J G 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 20805
- [20] Yu B D, Scheffler M 1997 *Phys. Rev. B* **56** R15569
- [21] Stepanyuk V S, Bazhanov D I, Hergert W, Kirschner J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 153406

STM tip-induced atomic motion on the top of film supported by a metal substrate*

Huang Ren-Zhong^{1)2)†} Liu Liu¹⁾ Yang Wen-Jing¹⁾

¹⁾ (College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

²⁾ (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle D-06120, Germany)

(Received 6 December 2010; revised manuscript received 29 January 2011)

Abstract

We investigate the scanning tunneling microscopy (STM) tip-modulated atomic motion on the top of Co island and interlayer mass transport on the island edge based on the molecular static (MS) method. Our results show that STM manipulation has an important effect on Co atomic diffusion on the top of Co island and on the island edge. The interaction of the STM tip with the adatom and the strong shape transitions in Co island and in the Cu(001) substrate result in the change of the jump diffusion barrier on the top of the island, the Ehrlich-Schwoebel (E-S) and exchange barrier on the island edge. It is found that by adjusting the distance between the tip and the substrate one can reduce the diffusion barrier of the above three diffusion processes and transform the growth mode of the Co films from 3D to 2D.

Keywords: scanning tunneling microscopy, atomic motion, mass transport

PACS: 68.43.Jk, 81.15.Np, 81.16.Ta

* Project supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20102208), and the Postdoctoral Staring Foundation of Shenyang Normal University, China (Grant No. 054 – 55440106014)

† E-mail: rzhuang09@163.com