

单原子操纵及相关的物理和化学问题

侯建国* 朱清时

(中国科学技术大学 合肥 230026)

摘要 用扫描隧道显微镜在固体表面进行原子和分子水平的加工已经取得了相当大的进展,其中包括构建具有某些特定功能的人工原子结构和进行化学键的“剪切”。本文对相关的一些物理和化学基本问题作了阐述。

关键词 单原子操纵

1 前言

著名的物理学家、诺贝尔物理奖得主理查德·费曼在 40 年前曾对未来的物理学作了一个精彩的预言:“如果我们按自己的愿望一个一个地排列原子,将会出现什么……这些物质将有什么性质?这是十分有趣的物理问题。虽然我不能精确地回答它,但我决不怀疑当我们能在如此小的尺寸上进行操纵时,将得到具有大量独特性质的物质。”

在 20 世纪即将结束之际,几个重大科技领域出现了相同的发展趋势:无论是纳米科学与技术、生物学的基因工程、化学的选键反应(“分子手术”)还是计算机和机器的微型化,都希望能进行单原子操纵。现在科学家通过几种方法已初步实现了单原子操纵,这一过去的梦想,正逐步成为现实。在这些单原子操纵的方法中,最主要,同时也最具发展潜力的是 80 年代以来得到迅速发展的扫描隧道显微术。扫描隧道显微镜(以下简记为 STM)不仅可以任意观察原子,而且使用范围也很广泛。更为重要的是扫描隧道显微镜的针尖不仅可以成像,还可以用于操纵表面上的原子或分子。因为只要针尖下移,使针尖头上的原子和表面上的原子的电子云重叠,有的电子为双方共享,就会产生一种与化学键相似的力。在一些场合,这种力可以在针尖向上移动时把表面上的原子提起来,再把它移动到适当的位置放下来。在更简单的场合针尖不把原子从表面上提起来,只拖曳此原子走过表面到所需的位置。1990 年,美国 IBM Almaden 研究中心 Eigler 研究小组使用工作在超高真空和液氮温度(4.2K)条件下的 STM,成功地移动了吸附在 Ni(110)表面上的 Xe 原子,并用这些 Xe 原子排列成“IBM”字样,开创了用 STM 进行单原子操纵的先例,这一研究立刻引起了世界上科学家们的极大兴趣。

使用 STM 作单原子的探测和操纵给物理学和化学带来许多诱人前景:第一,理论计算已经表明,一些金属原子组成的链、方阵或其它构型的导电性能与它们的结构参数有关。因此如

* 中国科学技术大学教授
收稿日期:1998 年 6 月 6 日

果可以用单原子操纵技术制作这些原子器件,就可以大幅度提高信息存储量和使电子器件微型化。第二,它可以直接观察单个分子在固体表面的行为及其内部和外部的能量转移,从而获得一些用分子束技术无法得到的、有关单分子的化学反应和其内部量子力学过程的更直接的信息。例如,Eigler 博士曾用 STM 把单个一氧化碳分子和单个氧原子放在一起,试图观察它们如何生成二氧化碳分子;第三,它可能实现“分子手术”,从而制造具有特殊功能的人造分子和纳米器件。

但是,要使这些操作得出预期结果,还必须克服一些非一般性的困难。例如,Eigler 博士的实验尚未成功,因为分子参加反应需要一定的能量来克服“能障”,单用扫描隧道显微术难以找到给它们能量的办法。此外,有时要想移动一个原子,不得不把探针与原子离得很近,以至使原子附近的表面也被破坏。因此我们需要改进目前的单原子操纵技术,使之更灵敏、选择性更好。为此,我们必须了解单原子操纵的机理。

2 利用 STM 进行单原子操纵的几种方式

单原子操纵通常主要包括三个部分,即单原子的提取(extraction)、放置(deposition)和移动(displacement)。在单原子操纵过程中,根据 STM 的工作状态的不同,其物理机制也不同。

2.1 操纵单原子作平行于表面的移动

2.1.1 场增强的扩散(Field Assisted Diffusion) 当 STM 的针尖和表面之间有一定电压时,由于针尖和表面之间的距离很近,会产生很强的电场,同时由于针尖很小,这个场又有很强的局域性。强场能够导致表面原子的脱附。即使在电场较弱的情况下,针尖和吸附在表面的原子之间的相互作用也能够用来操纵原子,其机理是利用针尖产生的非均匀电场和吸附原子与基底表面之间的偶极矩的作用。人们给出了一个较典型的例子:室温下在 GaAs (110) 和 InSb (110) 表面的 Cs 原子,当加上负偏压(-2—-3V)时,Cs 原子沿 $[1, -1, 0]$ 方向排列成一条条断断续续的直链。而在样品上加上一个短时间的正偏压时,电场梯度使得 Cs 原子向针尖的下方移动。在一定范围内,随着加正偏压时间增长,原子链长度也增加,扩散效应更加显著。

2.1.2 在表面上的滑动(Sliding Process) 在一般用 STM 成象的实验中,针尖离表面较远,不会对表面原子产生很大影响。当使针尖靠近表面时,针尖原子和表面原子之间会产生相互作用。Eigler 等人发现,当针尖与吸附原子间距适当时,移动针尖可以将吸附原子拖走。而在两者距离较大时,针尖和原子间作用较小,不能拖动原子。

这样一种滑动过程可以这样来理解:在针尖的影响下,吸附原子在针尖下取势能极小,移动针尖相当于加一随时间变化的外加势场,吸附原子在它的影响下运动。根据这一思路,Buldum 等人对在 Ni(110)和 Pt(111)表面移动 Xe 原子做了计算机模拟,Xe 原子与表面金属原子和 W 针尖的作用都取两体作用,势能取 Lennard-Jones 势。考察一种较简单的情况,即认为基底和针尖都是刚性的。这时 Xe 原子运动的势能面就是与基底原子作用势和针尖原子作用势的叠加。在针尖离表面距离适当时,在针尖下方就会出现一些势能的极小值。然后考察针尖移动时 Xe 原子的运动,按照原子随针尖运动是在针尖前或后运动可分为拖动(pulling)和推动(push)过程。

2.2 操纵原子作垂直于表面的移动

这类操纵主要用于提取表面的化学吸附原子或是表面原子本身,有可能用于“分子手术”,

因此十分重要。在操纵原子作垂直于表面的移动时, 涉及的势垒要高, 人们较关心的是移动所需要的势垒, 以及移动的方向和速率问题。

2.2.1 接触或近接触转移 (Transfer On-or Near Contact) 这种情况发生在针尖和表面距离较小, 针尖原子和吸附在表面的原子存在较强相互作用的时候。从原理上讲, 这种机制与外加偏压、电场和电流大小没有关系。若针尖和表面已接触, 表面原子在针尖和基底间转移不再存在势垒, 将针尖提起时, 吸附原子可能会结合在针尖上或基底上。究竟出现哪种情形的最简单的判据是吸附原子与针尖原子和基底原子结合能大小。但是由于实际的相互作用较复杂, 这样的判断只能是定性的估计。

在针尖和原子靠得很近, 但未接触的时候, 原子转移的势垒并未消除, 但由于势垒很小, 热激发足以导致原子在针尖和基底之间转移, 这种情况下的转移叫做近接触转移。转移的速率正比于温度(T)和活化能的倒数($1/Q$)。转移的方向与两个势阱的深度, 即原子与针尖或是与基底结合较强有关。在某些情况下, 加上适当的偏压可以改变势阱的构型, 从而改变转移方向。

2.2.2 场致蒸发/脱附 (Field Evaporation/Desorption) 垂直于表面移动的一种很重要的机制就是场致蒸发(脱附), 这一现象是场离子显微镜(FIM)中的一种基本物理过程。用 STM 操纵原子的许多重要实验都和场致蒸发有关。例如, 在 MoS_2 表面上提取单个 S 原子, 在 Ge 表面上放置 Ge 原子, 用 Au 针尖在 Au 表面上放置 Au 原子, 以及在 $\text{Si}(111): (7 \times 7)$ 表面上实现 Si 原子在针尖和表面之间的可逆转移, 等等。这类实验都是先将针尖和表面的距离固定, 然后外加一定的电压脉冲来实现的。人们发现利用不同极性的脉冲可以实现把原子从表面脱附或移到针尖上(removing), 或是从针尖上放置到表面上(depositing)。

场离子发射的原理是强电场导致离子形成势垒的降低, 从而在热激发的情况下, 离子会越过势垒逃逸。这样, 场离子发射导致的脱附速率与温度(T)和在一定外场下的活化能的倒数($1/Q_n(F)$)成正比。场致蒸发和近接触转移的区别, 在于前者需要一个离子中间态。

2.2.3 隧道电子的非弹性散射造成的电子态激发或振动激发 在非弹性电子隧道谱(IETS)中, 人们利用隧道电子被非弹性散射造成的隧道电流的改变来研究表面分子的振动能级结构等。在用 STM 作单原子操作的一些重要实验中, 人们发现其机理可能和隧道电子产生的非弹性散射造成吸附原子的电子态或振动态激发有关。因为运动着的电子, 只要它的能量超过激发能, 产生的电场可能引起电子激发或者振动激发。

Shen 等人的 $\text{Si}(100) 2 \times 1: \text{H}$ 表面上的 H 原子脱附实验中, 发现在所加偏压大于一定阈值(6.5V)的时候, 脱附速率与电流成线性关系, 而在偏压小于该阈值时, 和电压与电流有较强的依赖关系。

作者认为大于某一个阈值的情况是电子态激发造成的, 并给出了较详细的理论解释: 一个电子从 Si-H 的成键轨道上被激发到 Si-H 反键轨道上, 造成 Si-H 键的离解。但是由于电子激发态的寿命很短, 实际上的离解(脱附)是由两部分组成的。一部分是通过反键轨道的直接离解; 另一部分是电子从激发态回到基态, 但是 Si-H 键获得了足够的能量, 从而形成通过电子基态的离解。而在偏压小于阈值的情况, 被认为是隧道电子激发振动能级的多振动激发造成的。尤其是实验中极为重要的单个 Si-H 键断裂被认为是多振动激发造成的, 引起了大家的重视。对于振动激发, 十分重要的是振动态的寿命, 这与振动态中的能量转移是紧密相连的。对于 $\text{Si}(100) 2 \times 1: \text{H}$ 表面 Si-H 键的伸缩振动, 振动能量的衰减只能通过多声子过程, 有较长的寿命

(约 10ns), 振动激发的效应比较明显。在 Xe 单原子“开关”中, 虽然振动能级的寿命较短(约几十 ps), 但是势垒的高度很小, 因而振动激发也很重要。

3 前景

正如 40 年前费曼所预言的那样, 现代的单原子操纵技术正在对传统的物理学和化学产生重大的影响, 这里仅举几个例子来说明它的前景。

1993 年, Eigler 等人将吸附在 Cu(111) 表面上的 48 个 Fe 原子排列成一圆形量子栅栏 (Quantum corral), 这个圆形量子栅栏的直径只有 14.3nm。而且, 由于金属表面的自由电子被局限在栅栏内, 从而形成了电子云密度分布的驻波形态, 是电子波动性最直观的证据。这是人类第一次用原子组成具有特定功能的人工结构, 它的科学的意义远远超过其技术上的成就, 表明 STM 单原子操纵技术可以用于研究和验证某些重要的量子力学理论和预测。例如最小的磁结构是单个磁原子做为杂质存在于非磁性介质中, 称之为 Knodo 杂质。量子力学理论指出, 由于 Knodo 杂质自旋电子和周围自由电子自旋间的相互作用, 将导致磁性合金的输运异常性质。虽然这一理论已存在了近 30 年, 并且一直用于解释磁性合金的性质和行为, 但一直没有这一理论的直接实验证据。最近美国科学家利用 STM 把单个 Co 原子置于 Au(111) 表面, 在极低温条件下, 成功地对单个磁性杂质原子的 Knodo 共振现象进行了测量, 直接验证了 Knodo 共振效应。已有的理论计算结果表明, 由于费米面位于半填充的 π 轨道内, 因此一维 Si 原子链是金属态, 但是一维的 Mg 原子链却是绝缘体。这些结果是出乎意料的, 虽然目前这些理论预言还未被实验证实, 但利用单原子操纵技术, 完全可能在固体表面构造出一系列具有特殊性质的人工原子结构。

单原子操纵技术对化学的影响也将是巨大的。20 世纪 70 年代发展起来的分子束技术和激光技术曾使化学研究达到了态-态反应的水平。目前化学的前沿又深入到单原子的探测和操纵。从本文介绍的一些实验可看到, 使用 STM 作为单原子的探测和操纵至少会给化学带来两方面的诱人前景: 第一, 它可以直接观察单个分子在固体表面的行为及其内部和外部的能量转移, 从而获得一些用分子束无法得到的有关单分子的化学反应及其内部量子力学过程的更直接的信息; 第二, 通过了解单原子操作的机理, 使我们可以改进目前的单原子操纵技术, 使之更灵敏, 选择性更好。例如, 若吸附在表面的原子主要受到隧道电子非弹性散射产生的振动激发时, 恰当地使用激光可以改进目前的扫描隧道显微术。激光可以共振激发表面上的原子, 使之可以在电场强度低于阈值时被移走, 这样不仅可以免除对表面的破坏, 更重要的是如果针尖指向的是多原子分子中的一个原子, 激光的共振激发加隧道电流产生断裂, 就可以实现选键化学反应。

参考文献

- 1 D. M. Eigler, E. K. Schweizer. *Nature*, 1991, 344:524.
- 2 L. J. Whitman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset *et al.* *Science*, 1989, 251:1206.