

石墨表面纳米级直接刻蚀的研究*

王忠怀 戴长春 孙红 白春礼**

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词 扫描隧道显微镜、纳米、刻蚀、高定向裂解石墨

利用扫描隧道显微镜 (STM) 对导体和半导体表面进行纳米级超微加工, 不仅在理论上可深化对表面原子和分子运动规律的认识, 以及介观物理、量子力学等基础科学的研究, 而且有着潜在的应用前景, 如制作高密度存储信息元件和纳米尺度的电子元件等。目前, 这方面的工作已取得了一些进展^{1), 1)}。我们用自行研制的 STM^[2], 采用在针尖与样品之间施加长脉冲电压的方法对石墨表面进行了直接刻蚀, 得到了各种字体和图案。

1 实验方法

实验所用仪器为我们自行研制的大气工作下的 CSTM-9000 型 STM^[2], 加于针尖上的脉冲电压由计算机控制, 针尖可以在扫描区域内任意位置精确定位。针尖是用机械剪切的 Pt/Ir 针尖 (Pt/Ir 比为 80:20, 直径为 0.25mm), 所用基底是高定向裂解石墨。

对石墨表面直接刻蚀可分为两步: 首先使处于隧道状态的针尖沿着由计算机控制的路径移动及定位。在定位处由计算机控制在针尖和样品之间施加脉冲电压, 这样针尖定位过的地方就会发生物理的、化学的变化, 从而在石墨晶体表面留下痕迹。然后利用同一针尖对刻蚀过的表面进行成像。为了保证在刻蚀过程中针尖不碰上样品, 一般不关闭反馈。

不同于 Albrecht 等^[1]所用的实验条件, 我们写字和刻蚀图案采用的脉冲幅度为 -3—-6V, 脉宽在零点几毫秒到十几毫秒之间, 实验一律采用恒流模式。

2 结果与讨论

图 1 显示的是在石墨表面三个预先选定的位置相继施加脉冲电压形成的结构, 每个结构包与坑同时出现, 扫描范围为 82nm × 97nm。从形状上看, 这三个结构大致相同, 说明在刻蚀时针尖形状对表面所留下的痕迹产生影响。

图 2 为完全由计算机软件编程控制刻写出的线条宽为 10nm 左右的字符和图案。图 2(a) 为刻写出的“中国”两字, 字的大小约为 200nm × 200nm。图中还出现了拉痕, 这是由于刻蚀之后, 针尖的状态或表面上所发生的物理的、化学的变化还未稳定造成的。图像通常会越扫越清晰。图 2(b) 所示的是英文字母“CAS” (Chinese Academy of Sciences 的缩写), 字母大

1992-09-04 收稿, 1992-11-15 收修改稿。

* 国家及中国科学院自然科学基金资助项目。

** 联系人。

1) 马自力、沈健、竺长新等, 第一届全国纳米科学与技术学术会议论文集(待出版)。

小约为 60nm。从图形上看,线条的形成似乎是由于针尖下局部区域内一层或几层石墨原子被移走所造成的,但也有可能是由于化学反应的结果导致表面电子态的变化所致。



图 1 在三个确定位置相继施加脉冲电压形成的三个形状相仿的凹凸不平结构(扫描范围为 82nm × 97nm)

实验过程中发现如下现象:(1) 导致针尖与样品产生可观察的相互作用的脉冲电压在幅度上有个阈值(一般在 -3V 左右),这个阈值与针尖的状态(包括形状)有一定的关系,而且脉冲宽度的改变对实验结果影响较大,针尖形状和脉冲宽度影响线条粗细;(2) 刻蚀完毕后,针尖状态基本良好,能达到原子级分辨率,这很可能是由于刻蚀的过程实际上是对针尖的进一步修饰的过程;(3) 由于高定向石墨是层状物,所以被刻蚀区域的石墨有时是松散的,而在扫描一阵之后易变乱,这同 Albrecht 等^[1]结论一致;(4) 针尖的状态(包括形状)在刻蚀的过程中起到非常关键的作用,在相同的基底、相同的脉冲(包括幅度和宽度)等实验条件下,即使采用相同材料的针尖所得结果也不尽一致,从实验

结果看,包与坑同时出现;(5) 实验中常会碰到多针尖效应^[3],我们认为这是由于两种情形所致:其一是在刻蚀时多个针尖会起作用,从而在表面上留下多个针尖的痕迹;其二是刻蚀的痕迹起伏比较大,在扫描时多个针尖对成像有贡献。

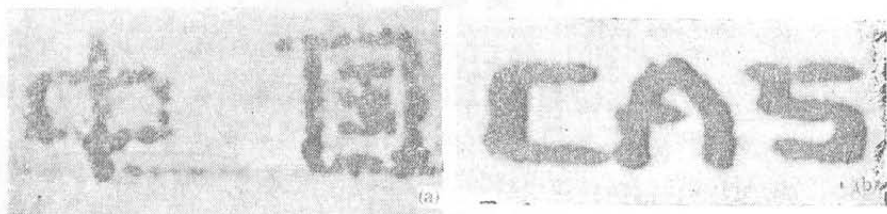


图 2 刻写出的线条宽为 10nm 左右的字符和图案

所用脉冲电压的幅度为 -4.5V 左右,宽度约为 8ms。

(a) 刻写出的“中国”两字,字的大小约为 200nm × 200nm;

(b) 英文字母“CAS”,字母的大小约 60nm × 60nm

STM 进行表面修饰和刻写的工作虽较多,但对于机理的研究却众说不一,而且由于实验方面尚未深入,机理的研究也在许多方面未取得定论。研究机理的目的是为了获得更均匀、更纤细而且重复率更高的线条和图案。我们认为在石墨表面刻蚀的可能机理有:(1) 由于使用的脉冲时间长,局域能量密度较高,而且针尖在大气中极易被污染,所以有足够的能量可以使针尖上的污染物沉积到表面;(2) 局域的高能量密度有可能使得表面局部区域内的原子被加热,导致局部原子蒸发^[4],尽管计算表明^[1]若按脉冲电压的连续施加也仅仅能导致表面温度的升高不大于 5℃,但这些计算是建立在宏观处理基础上的,对于 STM 中考虑的纳米尺度并不一定合适;(3) STM 针尖提供的纳米级束流引起表面碳原子或吸附物与空气发生化学反应,甚至表面上本身物质自身也会发生化学反应,从而使得针尖下的微区域发生形貌或电子态的变化,而 STM 图象包含了电子态与形貌的信息,这样针尖走过的地方在 STM 图象中就会显示出痕迹。至于包与坑的出现,我们的解释为:对于石墨表面的原子成像,由于其表面起伏较

小,所以针尖最尖端的单个原子对隧道电流的贡献最大;但对于表面刻蚀而言,由于针尖提供的是一个近电场,所以对表面起作用的不仅仅是针尖头部最尖端的单个原子,而是针尖头部 nm 级的区域。针尖的形状较为复杂,宏观上看很尖的针尖在纳米尺度上也是凹凸不平的,而针尖与表面之间的一系列的物理量,如能量密度、电场、束流等与针尖的形状关系非常紧密,凹凸不平的针尖使得针尖上的材料沉积到表面时,在表面上形成了与针尖形状大致相仿的一团东西,也可能使得针尖头部 nm 级区域所对应的样品微区所发生的化学反应程度、蒸发程度不一样,所以针尖形状的复杂性造成表面痕迹的复杂性,痕迹的形状是针尖形状的一个间接映射。

3 结 论

总结实验,可得到如下结论:

(1) 利用完全由计算机控制的及脉冲为 (-3 — -6 V, 几 ms—十几 ms) 的方法,可以很重复地在石墨表面写字和刻蚀各种图案。

(2) 导致 Pt/Ir 针尖与石墨样品之间产生可观察的相互作用的脉冲电压有个阈值,一般在 -3 V 左右。

(3) 针尖的形状在刻蚀的实验中起关键作用,不仅影响脉冲电压的阈值,而且对刻蚀所留下的痕迹形状影响较大。

致谢 中国科学院上海原子核研究所 STM 组的同志在实验中给予了很好的协助,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Albrecht, T. R., Dovek, M. M., Kirk, M. D. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 55(17): 1727—1729.
- [2] 白春礼,科学通报,1989,34(5): 339—340.
- [3] Hu, J., Gu, M. M., Wang, Z. H. *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31(1): 110—113.
- [4] Li, Y. Z., Vazquez, L., Piner, R. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 54(15): 1424—1426.