

1997-05-28

Effects of Tunneling Electrons and Local Field on Nanometer Region Solid / Liquid Interfacial Reactions —Potential Controlled STM Induced Nanoscale Modification of H terminated Si(111) Surfaces

ZhaoXiong Cai XiongWei Xie

CaiHui Shi

BingWei Mao

ZhaoWu Tian

Recommended Citation

ZhaoXiong Cai XiongWei Xie, CaiHui Shi, BingWei Mao, ZhaoWu Tian. Effects of Tunneling Electrons and Local Field on Nanometer Region Solid / Liquid Interfacial Reactions —Potential Controlled STM Induced Nanoscale Modification of H terminated Si(111) Surfaces[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(2): Article 1.

DOI: 10.61558/2993-074X.2653

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss2/1>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

隧道电子和局域场对固液界面纳米区域 反应的影响 ——控电位下的 Si(111) 表面的 STM 诱导纳米刻蚀

谢兆雄* 蔡雄伟 施财辉 毛秉伟 田昭武

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 物理化学研究所 化学系 厦门 361005)

扫描隧道显微技术(STM)目前已成为纳米加工技术的重要组成部分。STM 纳米加工主要利用了 STM 针尖与样品间的局域隧道电流及各种局域场如强电场等的相互作用而诱导该区域的物理性质变化或化学反应发生而实现的^[1,2]。目前所报道的 STM 纳米加工大都是在真空系统或空气下进行的,而在溶液或电化学体系中的 STM 加工还较少。在非电化学体系中,往往因为体系较为稳定,STM 诱导反应所需的能量较高,多数的 STM 诱导加工是在高偏压脉冲或高偏压扫描等较为苛刻的条件下实现的。而在电化学体系中,可控因素多得多,如电极溶液界面电势差、界面的组成和结构都可以改变;还可以使半导体表面能带弯曲程度发生变化等。当控制电极表面状态处于发生某一电化学反应的临界边缘,通过 STM 的局域场的微扰将可能实现温和条件下的纳米加工。

硅是微电子工业中的重要材料,从 STM 纳米加工开始,人们就把注意力集中到这一重要的材料上^[3,4],但仍重点在空气或真空中研究 STM 纳米修饰。在电化学体系中,J. H. Ye^[5]等利用电极电位正脉冲实现了 Si(100) 表面的 1% HF 溶液中的纳米修饰。本文报道了在保持 STM 的偏压和隧道电流不变的前提下,通过控制合适的电极电位,实现温和条件下的 H-钝化 Si(111) 表面的纳米级诱导刻蚀。

实验在 DI 公司 NanoScope IIIa SPM 系统上进行,STM 探针为 Pt-Ir 丝经电化学腐蚀方法制成,并用热熔胶经“二步包封”制成电化学 STM (ECSTM) 探针。n-Si 单晶为 P 掺杂(Vigina Semiconductor, Inc USA),电阻率为 $0.1 \sim 1 \Omega\text{cm}$,抛光面为(111)面。各种浓度的 HF 溶液用分析纯 40% HF 溶液与超纯水配制而成。ECSTM 实验中的参比和辅助电极分别为 Ag/AgCl 电极和 Pt 丝。ECSTM 针尖和研究电极 Si 的电位由双恒电位仪控制, Si 电极电位和 STM 偏压独立可调。

Si(111) 在 0.5% HF 溶液中的开路电位为 -0.3 V (V s AgCl/Ag)。一般认为,当 Si 电极电位控制在开路电位以负的阴极电位区时,稀 HF 溶液中的 H 钝化 Si 表面较为稳定,然而,在现场电化学 STM 研究中发现,当电极电位控制在 -0.4 V 时,STM 图($I_t = 1 \text{ nA}$, $V_b = 1.0$

V, tip positive) 很不稳定, 电极表面明显发生了腐蚀; 当电极电位进一步负移时, 这种腐蚀的速度减小, 电极表面形貌越来越稳定; 当电极电位负移至 -0.8 V 时, STM 形貌图显示出电极表面已相当稳定。为了验证在阴极电位区间 Si(111) 表面的不稳定现象是否与 STM 的隧道电流和局域场微扰有关, 我们首先把电位控制在 -0.8 V , 记录下 Si(111) 初始形貌图后, 把扫描范围缩小到 10 nm , 先后把电位控制在 -0.5 V , -0.45 V 和 -0.4 V , 分别在三个不同的位置扫描一分钟后, 把电位位置回到 -0.8 V , STM 观察范围也置回到原有观察区域, 记录下经上述较高电位扫描后的形貌图示于图 1。可以看出, 在高电位扫描的小范围内发生了刻蚀, 而其它区域中部分结构虽然发生了重构, 但总体形貌并未发生变化。刻蚀后的形貌图中还可以看出, 随着刻蚀电位的正移刻蚀区的深度和宽度都有所增加, 这表明了刻蚀速度随着电极电位的正移

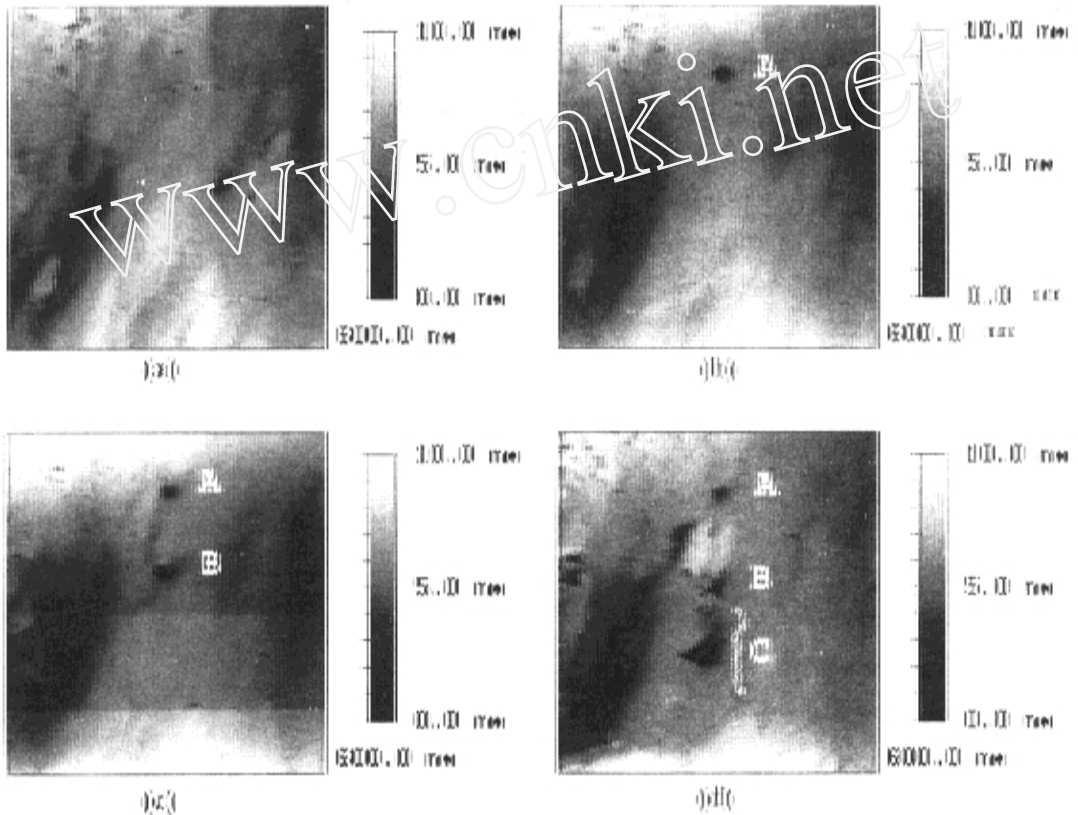


图 1 Si(111) 表面在 $0.5\text{ HF}\%$ 溶液中经不同电位下针尖扫描作用前后的现场电化学 STM 形貌图

(a) Si 表面初始状况, (b) Si 表面在 -0.5 V 下 A 区 10 nm 范围内扫描 1 min ,

(c) Si 表面在 -0.45 V 下 B 区 10 nm 范围内扫描 1 min ,

(d) Si 表面在 -0.4 V 下 C 区 10 nm 范围内扫描 1 min ,

(a)~(d) 谱谱条件: -0.8 V , $I_t = \text{nA}$, $V_b = 0.8\text{ V}$ (针尖为正)

Fig 1 ECSTM images of Si(111) surface in $0.5\text{ HF}\%$ solution at -0.8 V recorded after tip scanning (scanning range $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$) in different areas for 1 min and at potentials of -0.5 V , -0.45 V and -0.4 V respectively (marked A, B, C respectively). The tunnelling current was 1 nA and bias voltage was 0.8 V (tip positive)

而加快 上述结果表明了当 Si 的电极电位控制在开路电位附近的阴极电位区时,小范围扫描后发生的刻蚀确实是由于 STM 针尖诱导反应引起的 在本研究中,STM 针尖偏压控制在+ 1.0 V,隧道电子是从 Si 表面溢出而进入针尖的,它相当于 Si 表面局部的空穴注入,这一效应也会使得 Si 表面局部能带向下移动,电极电位正移.如果这种局域场和隧道电子的微扰使得 Si 表面局域电位正移并达到了氧化电位区, Si 表面局部就发生了氧化、刻蚀.显然,电极电位越靠近开路电位,STM 的诱导作用也越有效,诱导刻蚀的速度也越快;当电位负移到一定值时,STM 虽然仍能诱导 Si 表面局部电位上升,但该区域的电位未能达到氧化电位区,不足以使 Si 表面发生氧化刻蚀,此时 Si 表面是稳定的.由于硅表面的诱导刻蚀直接由表面局部空穴注入引起,空穴注入量的多少(隧道电流的大小)必然会影响刻蚀速度.隧道电流与刻蚀速度关系实验证实了这一点.图 2 是控制电极电位为- 0.45 V,针尖扫描区间 30 nm,分别在不同的隧道电流下(1 nA, 3 nA, 6nA 和 10nA)刻蚀的结果(其他实验条件与上同).可以看出,随着隧道电流的增大,刻蚀速度也随着增加

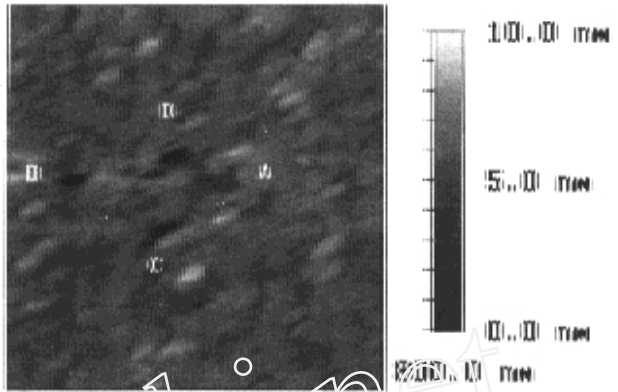


图 2 Si(111)表面在 0.5 HF% 溶液中经在- 0.45 V 下不同隧道电流下针尖扫描后的现场电化学 STM 形貌图.图中 A、B、C、D 所示为各点分别在 $I_t = 1, 3, 6$ 和 10 nA 下 30 nm 范围内扫描 1 min 后形成的凹坑

Fig. 2 ECSTM image of Si(111) surface in 0.5 HF% solution showing the effect of tunneling current on the etching process. The tip scanning areas for etching were 30 nm × 30 nm. The etched spots marked A, B, C and D were formed at - 0.45 V (vs Ag/AgCl) after scanning STM tip for 1 minute with $V_b = 0.8$ V (tip positive) and $I_t = 1$ nA, 3 nA, 6nA and 10 nA, respectively

上述实验证明了通过控制电极电位到发生某一反应的临界状态,STM 局域场和隧道电子的微扰可以促进或阻化该区域化学或电化学反应的发生,在较温和的条件下实现表面的纳米修饰.同时也说明了固/液界面中 STM 诱导反应的形式要比空气或真空中丰富得多.

Effects of Tunneling Electrons and Local Field on Nanometer Region Solid / Liquid Interfacial Reactions —Potential Controlled STM Induced Nanoscale Modification of H-terminated Si(111) Surfaces

Xie ZhaoXiong* Cai XiongWei Shi CaiHui Mao BingWei Tian ZhaoWu

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry,
Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract H-terminated n-Si(111) surface was found to be etched in 0.5% HF solution in nanometer scale while scanning the STM tip when the substrate potential was somehow lower than the open circuit potential at tunneling condition of $V_b = +1.0$ V (tip positive), $I_t = 1$ nA. Much more stable Si surface was achievable at potentials much more negative than the open circuit potential (such as 500 mV negative to OCP) under the same tunneling condition. Furthermore, the etching rate at less negative potential was found to be somehow related to the tunneling current. These results indicate that the STM induced local modification of Si(111) surface is electrochemically controllable. A proposed model of the hole injection through the tunneling current is put forward to account for the induced etching of Si surface.

Key words Tunneling Electrons, Local Field, Potential control, Si(111), Nanoscale Modification

References

- 1 Kondo S, Heike S, Lutwyche M, Wada Y. Surface modification mechanism of materials with scanning tunneling microscope. *J. Appl. Phys.*, 1995, 78: 155~160
- 2 Aouris P. Manipulation of matter at the atomic and molecular levels. *Acc. Chem. Res.*, 1995, 28: 95~102
- 3 Dagata J A, Schneir J, Harary H H, Evans C J, Postek M T, Bennet J. Modification of hydrogen passivated silicon by a scanning tunneling microscopy operating in air. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56: 2001~2003
- 4 Snow E S, Campbell P M, McMarr P J. Fabrication of silicon nanostructures with a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63: 749~751
- 5 Ye J H, Perez-Murano F, Barniol N, Abadal G, Americh X. Nanoscale modification of H-Terminated n-Si(100) surfaces in aqueous solutions with an in situ electrochemical scanning tunneling microscope. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 17650~17652