

# 洞察表面原子和电子结构的隧道显微镜

戴道宣

(复旦大学物理系)

具有原子显象能力的扫描隧道显微镜 (STM, scanning tunneling microscopy), 不仅在原子尺度范围内显示定域的表面原子结构的象, 而且能同时获得定域的表面电子结构等方面的信息。对长期争执不休的 Si(111)7×7, Au(110), Au(100) 的表面再构及氧在 Ni(110) 表面吸附等复杂问题, 首次给出准确可靠的表面原子结构的信息。STM 的发明使人们对原子世界的认识大为深化, 同时也打开了一个广阔的研究和应用领域。为表彰发明人作出的重大贡献, G. Binnig 和 H. Rohrer 获得了 1986 年诺贝尔奖金物理奖 (与电镜发明人鲁斯卡分享)。

1982 年, 在凝聚态国际会议上发布 STM 研制成功, 几年来 STM 的迅速发展特别是 1985 年研制出能在大气压下工作的袖珍式 STM<sup>[1]</sup>, 标志着 STM 技术上的成熟。1986 年 8 月在西班牙召开了第一届 STM 的国际会议。美、英、法等国公司宣布 1987 年将 STM 商品仪器出售。

短短的四年内, STM 的研究和应用已渗透到许多学科和技术部门。研究对象从大气中生命条件下最简单分子的形状到晶体中的原子排列, 几乎无所不包。从获取的信息讲, 它可检查精密光栅表面形貌, 观察单个原子台阶和再构表面原子位置的细节, 考察吸附原子在表面的吸附位置及表面反应的微观机理。在催化过程、高密度存贮器的快速写读、超大规模集成电路材料微缺陷研究及薄膜生长等工艺监控、几十 nm 级量子阱的研究、三维集成电路的开发、精密快速计量及癌变过程研究等方面, STM 将发挥重大作用。为反映这一发展新动向, 在

前文<sup>[2]</sup>基础上, 本文扼要评述 STM。

## 一、绝妙的物理构思

STM 是通过探测表面原子的电子波函数来分辨原子及其细节的。这个物理构思早在 1971 年就由美国国家标准局的 R. Young 提出, 他用隧道效应制成表面形貌勾画仪 (topografiner)。它的主要特点是, 当针尖与样品间距小到几十 nm 使电子波函数发生交叠时, 若加上一小直流电压, 由于隧道效应, 则有隧道电流流其间。典型情况下, 间距增加 10nm, 电流下降一个数量级, 这种变化十分灵敏。当探针扫过表面而保持隧道电流不变时, 可由探针的轨迹描绘出样品表面的形貌。Young 用压电陶瓷电控扫描, 制得纵向和横向分辨率分别为 300 和 40000 nm 的无触式表面形貌勾画仪, 其三维分辨率可与当时扫描电镜相比, 比较先进, 可看成是 STM 的先身, 遗憾的是由于他的上级认为无经济效益, 这工作中途停止了。

1979 年瑞士 IBM 苏黎世实验室的 Binnig 和 Rohrer 决定用隧道效应探测捉摸不定的原子畴。他们首先用先进的超导磁悬浮技术成功地解决了抗震问题, 以后又解决了针尖制备、精密控制等一系列复杂的技术问题。第一代 STM 在 1981 年 3 月 18 日问世, 其横向分辨率比 Young 的提高了两个数量级, 达到几百 nm。经过努力, 并借助场离子显微镜 (FIM) 探针制备技术, 不久在一次长达 12 小时连续观测中偶然地首次“看到”原子台阶, 从而使 STM 成为继 FIM 和透射电子显微镜 (TEM) 以后具有原子分辨率的新一代显微镜。

## 二、STM 的独特优点

下面将 FIM, TEM, 低能电子衍射 (LEED) 和 STM 作比较以阐述 STM 的独特优点。表 1 列出主要性能的对比如。

表 1 TEM, FIM LEED 和 STM 的比较

仪器	横向分辨率 (nm)	纵向分辨率 (nm)	信息	动态研究	工作条件
TEM	20-30 (最佳 16)		原子结构	可	高压、高真空
FIM	20-30		原子结构	可	高压、高真空
LEED			原子结构	可	高真空
STM	几十 (最佳 20-30)	~0.1	原子和电子结构	易	大气、溶液中均可, 低电压, 极低束流

**1. 以三维原子分辨率实时显象** STM 的重要性首先在于能清晰地分辨出单个原子和原子台阶这类微缺陷及其细节。其横向分辨率已接近 TEM 和 FIM, 其纵向超高分辨率则是 TEM 和 FIM 无法比拟的。因此, STM 在研究表面形貌、表面弛豫和再构时比 TEM 和 FIM 更为有效。至于 LEED, 虽然横向分辨率较高, 但由于它获得的是几千 nm 相干长度内的平均信息, 加之其结果取决于人为设定的原子结构模型, 不仅不能确切地回答单个表面原子究竟在哪里, 而且对较复杂的 Si(111)7 × 7 表面再构就显得束手无策。

**2. 同时获得原子和电子结构的丰富信息** 在获得定域原子象的同时, STM 能获得定域电子结构的信息。这一优点在表面科学中很重要, 因为要研究比体内情况复杂得多的表面, 往往需要用多种分析技术同时获得有关原子结构和电子结构的信息。目前 LEED、光电子谱 (PES) 和反光电子谱 (IPE) 都只能得到平均信息, PES 和 IPE 获得的是  $10^{11}$  原子以上的平均信息。用 STM 同时获得原子和电子结构的信息, 这方面的研究目前十分活跃, 已观察到层状化合物表面的电荷密度波 (CDW)、半导体表面定域电子态密度 LDOS。进一步的研究可望利用电子态和化学性质的关系, 用 STM 测定定域化

学成分。

**3. 动态研究** 表面情况复杂而易变, 所以在研究表面结构相变、表面反应以及表面吸附位置变化等表面的微观现象时, 除要获得表面原子和电子结构的信息外, 还需知道它们如何随时间和空间变化, 这就使得动力学研究在表面研究中具有特殊重要的地位, 特别是表面现象与表面原子结构密切相关时更是这样。用 FIM 做动态研究有较大的局限性, 用 LEED 和 PES 等只能得到平均信息。用 STM 做动力学表面研究有较好的适应性, 可在大气或液体中实时地观察表面原子运动及电子态的变化情况。

**4. 结构简单** STM 因无需电子光学系统, 所以结构简单, 它可在大气、溶液中和在液氮温度下工作。还由于它在几十 mV 至几 V 的低电压和几 nA 的低束流下工作, 所以样品表面几乎不受影响。这一点对生物样品是很重要的, 不必担心 TEM, FIM 测量过程中样品真空脱水的问题。

## 三、应用

STM 的应用实例甚多, 这里仅给出几个典型的。

**1. 观察表面形貌** 这是 STM 应用最广阔的领域, 早在 1982 年 Binnig 等人就用它观察液相外延生长的 GaAs(111)小面<sup>[3]</sup>, 在  $1700 \times 1300 \text{ nm}^2$  小面内, 基本上是原子级平坦, 但也存在高为 65 nm 的原子台阶。这类应用还包括表面平整度及微粗糙度的检查、晶体和薄膜生长过程中形貌的监控以及无触式高精度计量等。

**2. 测定表面原子结构** 著名物理学家 W. Pauli 曾说过“表面是魔鬼发明的”, 可见表面的复杂和多变莫测。这是由于表面处于体内原子的中止面上, 这种特殊的状态造成表面几个原子层内原子的排列往往与体内不同, 而且表面易受外界吸附原子和体内原子的作用而发生变化, 所以表面科学中首先要回答表面原子在哪里, 它们又是如何运动的。STM 的出现为弄清上述问题提供了方便。下面以 Si(111)7 × 7 表面原子结构来说明。Si(111)7 × 7 再构早在

1959年就被 R. E. Schlier 等人用 LEED 首次观测到<sup>[4]</sup>, 近二十多年来, 人们提出空位、波纹、外加吸附原子等多种原子结构模型, 但一直众说纷云, 成为表面科学中有名的老大难问题。1982年 Binnig 等首先用 STM 观测到 Si(111)7 × 7 表面的原子象<sup>[5]</sup>, 揭开了这个谜底。他们以直观的方式准确地观察到, 7 × 7 菱形单位网格顶层有 12 个吸附原子“突起”; 菱角处原子“下陷”, 不存在吸附原子。还看到顶层原子下存在不均匀的波纹结构等。这篇不到四页的短文几乎被随后研究 Si(111)7 × 7 结构的文章都引用。在此基础上, Takayanagi<sup>[6]</sup> 等人根据透射电子衍射谱推算出二聚物-增原子-层错即 DAS (dimer ada-tom stacking-fault) 模型。此模型在 1986 年第十八届国际半导体化学和物理学术会议上初步为大家公认。DAS 模型具有最少的表面悬挂键数 (19 个), 单位网格内有 9 个二聚物和 12 个顶层吸附原子。12 个顶层原子分布在底对底的两个三角形上, 其中一个为正常晶格的终端(无层错), 另一个相对它沿垂直表面方向旋转了 180°, 形成层错层。这一结构与非自洽的理论计算的能量最小值相符, 尚待作自洽的理论计算。图 1 给出 Becker 等人测得

#### Si(111)7 × 7

原子象的最新结果<sup>[7]</sup>。图中可以清晰地看到台阶及平台的原子象, 再构正好延伸到台阶边, 每个台阶和与它相邻的上下层平台中 7 × 7 网格的菱边密合; 测得台阶高度为 31 nm, 此数值与 Si 的两个晶格间距 31.3 nm 相符甚佳; 7 × 7 再构本身也有非对称性, 无层错三角形高出有层错三角形的 2 nm, 菱角处的下陷也是一种台阶结构。据此, Becker 等推论, Si(111)7 × 7 再构本身可能取决于很短程的定域的相互作用, 而再构与台阶间有密切的关系。此外 STM 对确定 Au(100) 和 Au(110) 等再构的原子结构也发挥了重要作用。

**3. 研究表面电子结构** 凝聚态物理中, 研究对表面电子态是很重要的, 但用 PES 和 IPE 分别研究满的和空的电子态, 得到的是平均信息, 用

物理

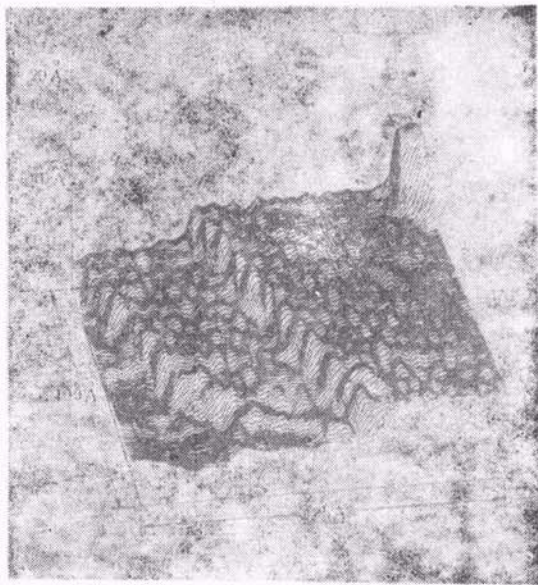


图 1

STM 则可获取定域表面电子态 (满态和空态) 及其在表面的分布, 即表面电子态显象。

隧道电流与针尖下表面定域电子态密度成正比。设探针尖曲率半径为 0.9 nm, 对

#### Au(110)2 × 1

和 Au(110)3 × 1 表面电子态密度的理论计算基本上与 STM 测量结果相符。下面介绍

#### Si(111)7 × 7

表面电导象、电导谱及层状化合物表面测得的 CDW'S。

(1) 观测电导象 使 STM 工作在隧道场发射模式, 即在直流电压上加一交流小讯号, 由锁相放大器检测同相信号, 这信号转变为亮度讯号后即可给出定域表面微分电导  $\left. \frac{dI}{dV} \right|_{V_0}$ , 其亮度反映表面超晶格内 LDOS 的大小。图 2(a) 和 2(b) 分别给出同时测得的 Si(111)7 × 7 表面原子象及电导象<sup>[8]</sup>。图 2(a) 中“×”和“○”分别表示有层错三角形 A 和无层错三角形 B 的中心。由图 2(b) 可见, A 区比 B 区亮, 表明有层错区具有更大的电导。此外, 图 2(a) 中的点缺陷在图 2(b) 中相应部分或明或暗, 说明 LDOS 的能量及强度随点缺陷位置不同而异。测量不同偏压下的电导, 可以得到表面 LDOS 的能量和强度分布, 称为定域电导谱或隧道谱 (TS,

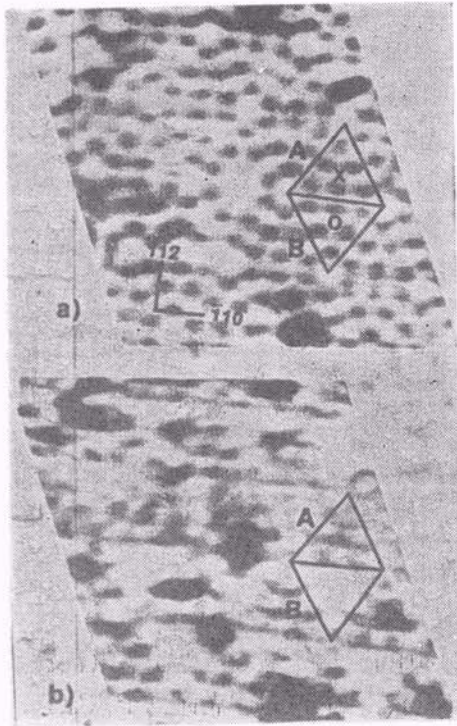


图 2

tunneling spectroscopy), 结合扫描可得扫描隧道谱 STS.

(2) 电导谱的测量 当半导体样品相对于探针加正偏压时, 探针表面的电子隧入半导体表面的空电子态. 当加负偏压时, 半导体表面近价带边的满态电子则隧入探针, 这种电子随偏压极性变化隧入、隧出的过程是可逆的. 这种可逆性便于重复演示, 也便于减少或消除探针表面电子态随偏压变化的影响. TS 测量的另一个优点是便于准确确定真空能级  $V_{ac}$  的位置, 这要比 PES 中常用费米能级  $E_F$  定标更有利, 因为半导体表面由于肖特基势垒造成能带弯曲, 必须对  $E_F$  进行修正.

Si(111)  $7 \times 7$  清洁表面不同处以及蒸上 0.8—1ml 的 Au 退火后形成  $Au/Si(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  表面不同处的电导谱, 分别如图 3(a), 3(b), 3(c), 3(d) 所示<sup>[9]</sup>. 图 3(a)和 3(b) 有一定差异, 反映清洁表面不同点定域电子态的不同. 4.5V 以下的谱来自表面, 4.5V 以上一系列特征峰归于场发射共振. 图 3(c) 和 3(d) 的谱与图 3(a), 3(b) 的谱有明显的差异.

在 1—1.3V 间出现不变的强峰, 它相应于新的表面态. 4.5 V 以上较强的共振峰表明电子的反射率比清洁表面大. 图 3(d) 显示出尖锐的谱峰, 它相应于 STM 中看到的近  $6 \times 6$  再构处, 其

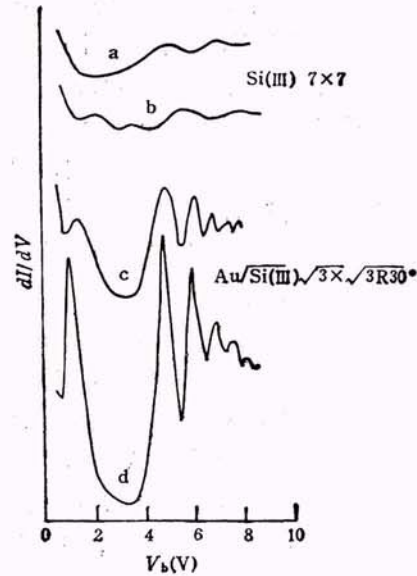


图 3

扫描方向与最近邻的  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  轴偏  $8^\circ$ . 这种  $6 \times 6$  再构, 当 Au 的覆盖度  $\theta > 1\text{mL}$  时已由 LEED 看到, STM 中看到  $6 \times 6$  说明定域的  $\theta$  可能大于  $1\text{mL}$ , 但当平均  $\theta < 1\text{mL}$  时, 用 LEED 是无法看到  $6 \times 6$  结构的. 这就又一次表明, STM 特别适用于观察缺陷或非广延的有序定域原子排列. 由于 TS 能同时获得满态和空态的信息, 所以它已用于与 IPE 一起研究空态. 对石星研究的新结果确认了 Selloni 等的理论. 此外, 对 Ni(100) 表面上小于 1 nm 氧化层的表面电导比清洁表面大三个数量级的这一新发现, 不同于某些光发射的结果. 初步认为, 这种高电导不是来自氧化镍的表面态. STM 和 STS 共同研究 Ni 表面的氧化物, 发现在 STM 看来平坦的表面上, 用 STS 看到氧化镍的岛.

4. 观测电荷密度波 Coleman 等<sup>[10]</sup> 在液氮温度下用 STM 直接观察到层状化合物  $1T\text{-TaS}_2$  解理面上的电荷密度波(如图 4 所示), 呈六角形阵列. 研究还表明, 电荷密度波(CDW)的形成伴随着原子移位 1—2.5 nm 的周期性结构畸

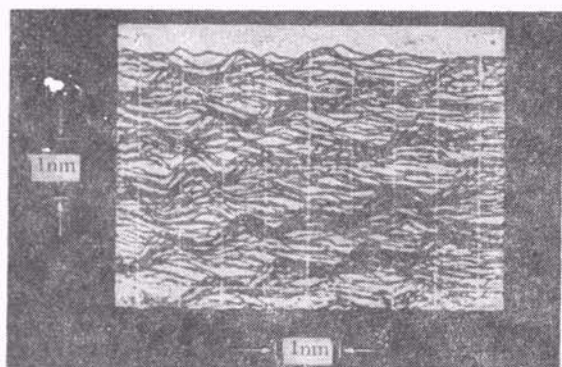


图 4

变。通过层状方向电阻率  $\rho$  温度关系的测量,发现在特定温度下(即 CDW 发生有公度与无公度间的相变时), $\rho$  有反常的突变。这是由于有大量导电电子凝聚进入 CDW 相而出现定域隧道态密度所致。奇怪的是,层状化合物  $2H-TaSe_2$  则看不到清楚的 CDW 和反常的  $\rho$  突变。初步研究表明,CDW 的形成与材料的原子结构密切相关。STM 可研究 CDW 的细节和 CDW 凝聚如何对定域隧道态密度起作用的微观模型。

**5. 动力学研究** 为解释固体表面的物理和化学性质,除需要表面形貌和电子结构的信息外,往往还要知道表面动力学的信息,特别是在表面动力学与表面结构密切相关时更是如此。Binnig 等人<sup>[4]</sup>用 STM 对氧在  $Ni(110)2 \times 1$  表面的扩散做了第一个动力学研究。对此弱键系统测量了氧的吸附位置、定域扩散长度、激活能及吸附原子密度等。研究表明,氧不仅占优势地吸附在  $2 \times 1$  最大值之间(以前已测得),而且吸附在它的畴界上。这一点是令人惊奇的,原因尚不明。对比  $Ni(110)$  和  $Ni(100)$  上的结果表明,吸附动力学随表面结构不同而异。在催化机理研究方面也取得新结果:当  $Pt(100)$  暴露在热的乙烯蒸气中时,起初看到碳原子沉积在近台阶处,随着暴露量增加碳原子愈来愈远离台阶直到覆盖整个平台为止。动力学研究可望揭示多相催化和金属腐蚀等重要表面现象的微观机理,目前这方面的工作还在探索中。目前的研究受到 STM 工作速率的限制,仅能探测在表面停留时间长达  $1 \mu s$  的吸附物。

物理

**6. 大气中观测** 最近已有人在大气中观察了生物大分子脱氧核糖核酸 DNA 及病毒,得到较电镜更好的分辨率,操作方便,结果可靠。制样时只要把生物溶液滴在刚解理的石墨表面晾干即可,无须担心真空脱水这种无法控制的变化对样品的影响。随着仪器的商品化,不久的将来,STM 的操作不会比金相显微镜复杂多少。

就技术上讲,STM 已渐趋成熟,随着仪器商品化和广泛使用,其性能(分辨率、稳定性、速度、功能等)将有进一步提高,还会出现小型的普及型专用机。相比之下,STM 的理论基础远不能适应 STM 技术和研究工作迅速发展的需要。目前只有一些唯象的定性描述和计算,其最基本的问题,即如何把隧道象转变为反映未知结构的个别原子位置的图象的理论问题尚未真正解决。有的现象和结果尚无法解释。这些问题已经限制和影响了 STM 的应用和发展,因此需要理论工作者为 STM 提供坚实的理论基础,并且,在此基础上提取原子世界的丰富信息,来扩展 STM 的功能。

目前 STM 正处在大发展的前夜,估计其势头要超过当年的电镜和各种表面分析仪器。我国 STM 的研制已经起步,应抓紧时机迎头赶上。

衷心感谢希德教授的热情指导。

### 参 考 文 献

- [1] Ch. Gerber et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **57**(1986), 221.
- [2] 戴道宣,物理 **14**(1985), 235;汪世才,物理, **16**(1987), 321.
- [3] R. Young et al., *Rev. Sci. Instr.*, **43**(1972), 990.
- [4] H. J. Scheel et al., *J. Crystal Growth*, **60**(1982), 199.
- [5] G. Binnig et al., *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 120.
- [6] K. Takayanagi et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3-3**(1985), 1502.
- [7] R. S. Becker et al., *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 2028.
- [8] R. S. Becker et al., *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 2032.
- [9] A. Baratoff et al., *Surf. Sci.*, **168**(1986), 734.
- [10] R. V. Coleman et al., *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 394.
- [11] G. Binnig et al., *Surf. Sci.*, **169**(1986), L 295.