

扫描隧道显微镜

汪世才

(陕西师范大学物理系)

十七世纪末期, Leeuwenhoek 发明光学显微镜, 用来观察单细胞和细菌. 虽然现代光学显微镜已达到了高度发展, 但由于它本身的物理局限性(平均可见光的波长比单个原子尺度大两千倍), 不可能用于探测原子结构的秘密.

电子显微镜是一种高分辨率、用途广泛的物质分析工具, 它非常成功地提供了晶体材料的体特性. 但是, 除了特殊的条件外, 用电子显微镜分析表面原子结构是困难的.

离子显微镜是一种结构简单, 对表面特别灵敏, 能直接观察表面单个原子的表面分析工具. 三十多年来, 场离子显微镜已成功地提供了各种耐熔金属和某些半导体单晶材料表面原子结构, 以及表面吸附原子的扩散和相互作用等重要信息. 但是, 场离子显微镜要求样品必须做成只有几到几十 nm 曲率半径的针尖, 并具有高导电性和能承受高电场. 这就极大地限制了它的应用范围.

近十几年来, 科学家们作了各种尝试, 企图利用金属针尖场发射电流作为探针, 来研究表面原子结构. 1972年, 美国国家标准局的 Russell Young 和他的合作者, 十分精巧地设计了利用场发射电流扫描方法, 绘制出金属表面形貌图^[1]. 但由于场发射电流的发散效应, 以及周围震动影响等技术问题的限制, 这种仪器的横向分辨率在 100nm 以上, 远远达不到原子分辨率的要求. 直到几年前, IBM Zürich Research Laboratory 的 G. Binnig 和 H. Rohrer 等人, 成功地把探针放到离样品表面距离小于 1nm 的位置, 也就是说, 用隧道电流代替场发射电流, 并采用超真空和有效消除震动影响, 把分辨率提高到 0.1nm 的数量级. 这就是扫描隧道

显微镜 (STM)^[2].

在短短四、五年时间内, STM 已度过了它的幼年阶段, 日趋成熟. 它的仪器设备已从“艺术”转变成技术, 它的理论也已基本上为人们所理解, 它的初步应用已取得了相当的成功. STM 从它的独特优点和广泛应用的潜力, 引起全世界物理、化学和生物学家的极大兴趣和工业界的重视, 各种新的设计和改进不断出现. 目前欧美大约有几十台已投入使用, 更多的还在设计和建造之中. 相应的理论研究工作也相当活跃.

STM 的主要特点有:

(1) 在真实空间中直接给出表面三维图象, 纵向分辨率已达到 0.005nm, 横向分辨率已达到 0.2nm;

(2) 和场离子显微镜一样, 不需要任何光学透镜或电子透镜;

(3) 在样品表面的电子能量和电场分别为 mV 和 10^6 V/cm 范围, 对表面没有破坏性;

(4) 既可以作表面结构分析(包括有序结构和无序结构), 又可作表面电子态和化学分析;

(5) 可以用于金属半导体、绝缘体和有机物表面研究;

(6) 可以在超高真空中工作, 在可在大气或液体中工作; 可以单独使用, 也可以与电子显微镜、低能电子衍射等其它分析技术配合使用.

一、基本原理

STM 的基本原理是电子隧道效应. 由于电子具有波动性, 在金属中的电子, 并不是仅存

在于表面边界以内。换句话说，电子密度并不是在表面边界突然降为零，而是在表面以外呈指数衰减，衰减长度约 1nm，也是电子逸出表面势垒的量度。如果两块金属互相靠得非常近（小于 1nm），它们的表面电子云就可能发生重叠[见图 1(a)和图 1(b)]。图 1 中的 P_x, P_y, P_z 为压电探针驱动器，S 为样品，L 为粗调驱动器 (Louse)。如果在这两个金属电极之间加一微小电压，就可能观察到它们之间的电流，即隧道电流。隧道电流 J_T 是电子波函数重叠的量度，它与两金属电极之间的距离 s 以及平均势垒衰减常数 κ_0 的关系为

$$J_T \propto \exp(-A\kappa_0 s), \quad (1)$$

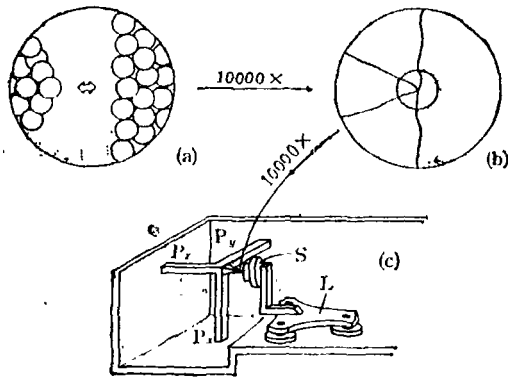


图 1 STM 原理

- (a) 探针和样品表面电子云(放大 10^4 倍);
- (b) 探针与表面;
- (c) STM 简图

对两块均匀金属表面， $\kappa_0 \approx \sqrt{\frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2)}$ ， ϕ_1 和 ϕ_2 分别为两金属的功函数。也就是说， κ_0 反映平均势垒高度， A 是常数。

从(1)式可见，隧道电流 J_T 对两金属之间的距离 s 十分敏感，这是 STM 的基本出发点。如果把其中一块已知功函数的电极做成针尖状，作为探针，在另一电极(样品)表面(相距 1nm)扫描[图 1(c)]，则隧道电流

$$J_T \propto V_T \exp(-A\phi^{1/2}s), \quad (2)$$

式中 V_T 是探针-样品表面之间所加的电压， ϕ 是样品表面平均势垒高度，如 s 以 0.1nm 为单

位，则 $A = 1$ 。 ϕ 一般为几个 eV，所以当 s 改变 0.1nm 时，引起 J_T 成数量级变化。

假设样品表面功函数是恒定值(一般金属单晶清洁表面满足这个条件)，让探针在平行表面方向($x-y$)扫描时保持隧道电流 J_T 恒定，则探针尖在垂直表面方向(z)会随着表面的“高低”而变动。也就是说，对不同的(x, y)位置， z 的值不同，即 z 为(x, y)的函数，从而可以得到三维表面图象。横向分辨率 $\delta \approx \sqrt{R}$ ， R 为探针尖的曲率半径。显然，在保持 V_T 和 J_T 不变的扫描过程中，如果表面位置不同的功函数不是恒定值，也同样会引起 z 的变化。也就是说，表面功函数的偏差 $\Delta\phi$ 与探针-表面隙的变化 Δs 是等效的。采用适当的调制频率，可以把功函数偏差引起的效应与真正的表面结构变化区分开来。也正因为 J_T 对表面电子态和化学特性(反映在功函数的偏差上)的敏感性，调节外加电压 V_T 和探测位置，保持 J_T 不变，可以得到表面电子态和化学特性的有关信息，即所谓隧道谱仪。

二、设计

STM 的原理虽然简单，但设计和制作工艺却比较困难和细致。它的主要技术问题有：

(1) 消除外界震动和内部机械振动的影响，使探针-表面隙保持稳定；

(2) 采用特殊的技巧和方法，把探针放到离表面只有 1nm 的地方，又不与样品表面相碰；

(3) 制作稳定而又能保证原子分辨率，即尖端只有一个或少数几个原子的探针尖；

(4) 在把内部机械振动的影响减少到最小值的频率极限之内时，保证具有足够的扫描速度和扫描范围；

(5) 尽可能消除或减少热漂移的影响。

经过这几年的实践，这些技术难题在很大程度上都已经得到解决，设计上得到不断的改进和完善。现已投入使用的 STM，从设计上来讲，可以分为 IBM Zürich 模式和简单模式两

种。下面分别作简要介绍。

1. IBM Zürich 模式 STM

1981年, G. Binnig 和 H. Rohrer 等人在 IBM Zürich Research Laboratory 成功地设计出第一台 STM。现在, 这个实验室的 STM 已进入第四代。第一代 STM 采用超导磁悬浮消震, 结构相当复杂, 在《物理》上已有过介绍^[2]。第二代改为双台弹簧悬挂和磁场涡流, 结构简单得多。第三代与第二代类似, 只是把平台材料由陶磁换成石英和 Pyrex 玻璃, 同时把磁铁安放在离样品和探针远些的位置上, 以便和 LEED、俄歇等分析技术配合使用, 防止磁场可能产生的影响。第四代 STM 是所谓“袖诊式”, 把它放入扫描电镜 (SEM) 内。它的消震措施只用氟橡胶 (Viton), 探针-表面间隙的稳定性在大气中可达 1 \AA , 在 SEM 内可达 0.1 \AA ^[3]。第二代与第三代是比较实用的, 也是许多人仿造的模式, 下面着重介绍它的消震措施以及几个主要结构的设计和制作。

(1) 消震措施

整架仪器的框架是由两个石英和 Pyrex 玻璃平台——内平台以及两个不锈钢三角架——内支架和外支架组成。样品、探针和扫描系统固定在内平台上, 内平台用三根弹簧悬挂在内支架上。内支架固定在外平台上, 外平台用三根弹簧悬挂在外支架上。外支架三根不锈钢柱的下端都有磁铁。外平台的下端有三个铜块, 每个铜块套在磁铁中。任何外界震动都会引起外平台的震动, 引起铜块在磁场中振动, 从而在铜块中产生涡流电流。涡流电流与磁场的相互作用, 可以防止铜块震动, 使平台保持稳定。整个系统底部垫上多层氟橡胶, 可放入超高真空 (UHV) 中。氟橡胶的蒸气压为 10^{-10} Torr , 对 UHV 影响不大。

(2) 扫描系统

样品 S 固定在一个叫做“虱子” (Louse) 的粗调驱动器 L 上 [见图 1(c)]。“虱子”是由压电材料块 (PP) 和三只金属脚 (MF) 组成 (见图 2)。将 MF 底板镀一层高绝缘薄膜, 使其与水平金属台板 (GP) 高度绝缘。在 MF 和 GP

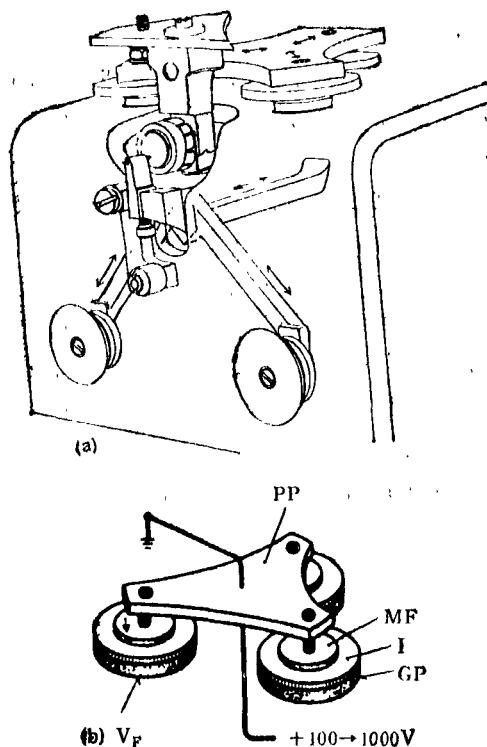


图2 STM 扫描系统和粗调驱动器

之间加上电压, MF 就被吸在 GP 上。如果把一只 MF 固定在 GP 上, 同时在 PP 上加一电压, 使 PP 收缩, 则另外两只未固定的 MF 就会作微小移动。再把这两只 MF 固定而放松第一只 MF, 同时去掉 PP 上的电压, PP 恢复原状。这一循环的结果是“虱子”爬行了一步。适当控制加在 PP 上和 MF 上的电压和频率, 可以使“虱子”在 GP 上沿任意方向一步一步爬行。每一步在 10 nm 至 $1 \mu \text{ m}$ 之间, 每秒钟可爬行 30 步。用这个方法可以把样品移动到与探针适当的距离和位置, 也可以把样品从探针处移开, 以便作清洁处理和其它测量。

扫描探针固定在由三根 5 cm 长的互相垂直的压电材料三角架 (P_x, P_y, P_z) 即探针驱动器上 [见图 1(c) 和图 2]。在任何一个脚上加上电压, 这个脚就会伸长或收缩, 驱使探针朝这个方向移动。每 0.1 V 电压可使探针移动 0.1 nm , 移动范围可达 1000 nm 。在平行于表面的方向, 即 P_x 和 P_y 方向上加一三角形电压, 可以达到

10nm/s 的扫描速度,在几分钟内可完成($10 \times 10\text{nm}^2$) 面积的扫描。

P_x 和 P_y 在平行表面扫描的同时, 通过累加反馈系统把输出反馈电压 V_z 加在 P_z 上, 从而调整探针-表面间隙, 以保证恒定隧道电流。 V_z 随探针位置(x, y) 的变化, 实际上反映了 P_z 的运动状态, 亦即反映表面的“高低”轮廓。因为压电材料在每伏电压下产生多少埃的伸缩距离是已知的, 因此, P_z 上的电压 V_z 和 P_x, P_y 上电压的函数关系就是表面的图象。由于压电材料的精确度相当高, 垂直方向(z) 上的分辨率, 即探针-表面间隙的稳定性, 实际上只受到震动影响的限制。如果防震措施较好, 可达 0.005nm。

(3) 探针尖的制作

决定横向分辨率的关键是探针尖的大小和稳定性。 $\delta \approx \sqrt{R}$, R 为探针曲率半径。也就是说, 针尖端参与隧道效应, 即对隧道电流有贡献的原子数目越少, 则 STM 的分辨率越高。当然, 一个原子是最理想的。通常的场发射针尖是用 0.03mm 的钨丝或钼丝经电化学腐蚀后而成, 针尖曲率半径为几到几十 nm。这种细长的针尖还往往会引起横向振动, 影响稳定性。STM 探针用 1mm 钨丝或钼丝经电化学腐蚀成约 $90^\circ / 1\mu\text{m}$ 曲率半径的针尖。把针尖移到几乎碰到样品表面的位置, 同时加上适当的电压。在电场的作用下, 或者从样品上跳上一两个原子, 沾在针尖顶, 或者从针尖上“拔”出一两个原子。有时, 在电化学腐蚀过程中, 针尖顶上有可能出现一两个较为突出的原子。这些方法在很大程度上是靠碰运气。有人提出用场离子显微镜的场蒸发, 在尖顶上只留下一个原子。还有人提出用高能离子轰击出只有一两个原子尖端的设想。这些看来比较容易控制的方法, 至少在理论上是可行的。

除了探针的大小和稳定性外, STM 的横向分辨率还受到探针驱动器内部的机械振动的影响。如果采用低频扫描, 即扫描频率低于驱动器机械振动频率, 则可以把这种影响减小到最低限度。显然, 这是以降低扫描速度为代价。换

句话说, 扫描速度和横向分辨率是相互制约的, 好的设计是既保证分辨率又有较高的扫描速度。

2. 简单模式 STM

最近, IBM T. J. Watson 研究中心的 J. E. Demuth 及其合作者, 把 IBM Zürich 的 STM 和可压隧道显微镜 (Squeeze Tunneling Microscope)^[4] 结合起来, 创造了一种简单模式 STM^[5]。图 3 是这种 STM 的结构原理图。图 3 中 A 为探针压电驱动器 (P_x, P_y, P_z) 的固定基座, B 为显微镜底座, C 为一对滑架, D 为止动器, E 为滑轨套筒, F 为连臂, G 为样品及样品架, H 为卡子, I 为支点, J 为探针和探针套管(固定在压电驱动器上)。由三根相互垂直的压电元件 P_x, P_y, P_z 组成的探针驱动器固定在 A 上, A 与 B 相连。B 的上方有一对滑架 C, 每个滑架在一对滑轨套筒(下面一个滑轨套

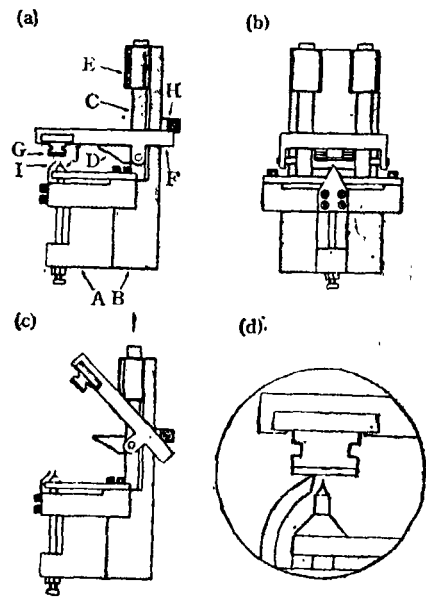


图 3 简单模式 STM 结构原理

(a) 侧视图; (b) 正视图; (c) 移开样品示意图; (d) 探针组件

筒图中未画出)内上下滑动, 由微调螺旋控制。连臂 F 用销钉与 C 相连, 可以绕销钉自由转动, 样品组件固定在 F 的一端。F 和 C 之间由弹簧迫使 F 反时针紧靠在 D 上。当 C 向上滑动时,

卡子H顶住F的另一端,迫使F顺时针转动,使样品远离探针。当C向下滑动时,F反时针转动。如C向下转动太多,则F停靠在D上,以防样品与探针发生碰撞。通过微调螺旋,小心地向下滑动C,使样品与探针组件上的支点I相接触。探针尖固定在套筒J上,比I低约0.1至0.02mm。探针组件尽可能小而轻,使其固有机械振动频率达到最大值(约3—7kHz),以提高扫描速度。当样品与支点I相接触后,继续滑动C,引起F绕I转动,从而可以精确控制探针-表面间隙。支点I与探针相距0.5mm,样品与销钉相距38mm,则C滑动距离与探针-表面间隙变化为70:1。微调螺旋为1.5转/mm,因此,微调螺旋每转1度,引起探针-表面间隙变化25nm。支点I与样品表面直接接触是一个缺点,它可能碰伤样品或引起表面污染。但如果支点与样品是同种材料,且接触点非常小,可以减少这些不良影响。

底座B固定在不锈钢平台上,中间垫六层4mm厚不锈钢片,每两层之间都垫有氟橡胶。整个平台悬挂在22.3cm直径的法兰盘上。微调螺旋固定在法兰盘的另一侧,通过馈入装置控制C的上下滑动。真空室圆筒长40cm,直径15.5cm,离子泵抽速220 l/s。整个装置固定在空气支撑的防震台上。

扫描系统以及隧道电流反馈(Z)向驱动电子技术与IBM Zurich模式相似。压电驱动偏压用Kepco BOP-1000程序电源,用IBM PC-XT程序控制X-Y压电驱动扫描电压和记录数据。

这里顺便提一下,由P. K. Hansma及其合作者设计的,能在空气或液体中工作的STM,与筒模式有许多共同之处,有兴趣的读者可参阅文献[6]。

三、应用

STM一出现,就显示出它的独特优点和广泛应用的潜力,很快成为表面物理强有力分析手段之一,并引起化学、生物等其它领域的极大

兴趣。短短三、四年来,STM已在下列几方面研究工作中取得可喜的成果。

1. 表面原子结构的研究

衍射分析方法已经证实,在许多情况下,表面形成超晶格结构可使表面自由能达到最小值。但是,由于表面原子结构的复杂性和精细性,以及衍射方法本身的极限性,不可能达到完全确定表面原子结构的目的。STM能直接在真实空间中给出表面三维图象,并具有原子分辨率,为较精确确定表面原子结构提供了一种有力工具。

在恒定外加电压和隧道电流的情况下,清洁金属表面的STM表面扫描图象,至少可以定性地视为表面原子结构。STM在Au(110)^[3,7], Au(100)^[8]和Pt(110)^[9]等表面的实验结果,与局部隧道效应理论^[10,11]相符合,这里仅以Au(110)表面重结构为例。

Au(110)表面重结构现象,从理论和实验两方面都有大量的研究,但还远远没有弄清楚。已经发现,在Au(110)表面,存在着从大周期结构到最外层六角结构的许多不同类型的超结构。其中(1×2)结构特别引人兴趣,现已提出的各种理论模型都不能满意解释。

图4是分辨率很高的扫描图,标尺刻度为0.5nm。图4中的平行直线是表示一层平台的参考线,线以下部分表示失去原子列。数字表示皱纹峰值间距,即 $[1\bar{1}0]$ 方向原子列间距,单位是体内晶格常数。上图是AB区域模型。这些非常精细的实验结果,可以用缺列模型解释:在 $[1\bar{1}0]$ 方向上,失去两个原子列的(1×2)沟道内暴露出两个(111)晶面,每个(111)晶面包含两个原子列,从而形成(1×2)结构;失去三个原子列的(1×3)沟道内暴露出两个(111)晶面,每个(111)晶面包含三个原子列,形成(1×3)重结构;包含两个原子列的(111)晶面和包含三个原子列的(111)晶面的组合,或者形成其它类型重结构,或者形成无序结构。

Si(111)表面存在着7×7超晶格结构,即超晶格原胞在每个方向都比体内Si(111)平面晶格大七倍。尽管采用了各种表面分析技术,这

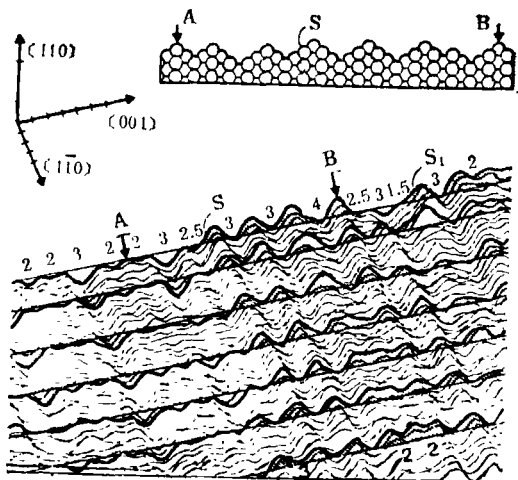


图4 Au(110)表面结构

这个问题25年来仍然没有解决。近年来, G. Binnig 和 H. Rohrer^[3,12], J. A. Golovchenko^[13], W. A. Thompson^[14] 和 J. E. Demuch^[2] 等分别用 STM 对 Si(111) 表面超晶格进行观察, 得到非常类似的结果, 使这个问题有了相当的突破。这是引起物理学界广泛重视的一项工作, 在《物理》上已有介绍^[2]。

图5是从 STM 实验结果得出的 Si(7 × 7) 结构的理论模型^[15], 菱形晶胞内最突出的12个原子用最大的粗线圆表示[图5(a)], 图5(b)是侧视图, 由图可见菱形晶胞长对角线上有四个最突出的原子, 而晶胞顶点缺几个原子。此外, STM 扫描图象中还提供了有关 Si(111) 平面上的平台和台阶的详细信息, 对理论分子

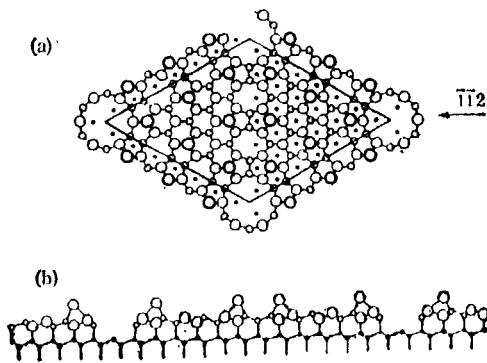


图5 Si 7×7 结构模型

束外延晶体生长过程是很有帮助的。

对氧在 Ni(110) 表面上的吸附的观察结果表明, STM 对表面电子态和化学特性是相当敏感的^[16]。Ni(110) 表面经过反复离子轰击和退火清洁处理后暴露于 1L (1×10^{-6} Torr · s) 氧气氛中, 用低能电子衍射 (LEED) 观察到 (2 × 1) 衍射花样, 再用 STM 观察后得出, 在 (110) 面 [1-10] 方向上存在着一系列 (2 × 1) 结构和未被氧覆盖的 Ni 密堆积原子列。氧原子座落在 Ni(110) 的桥位上。这个实验还提供了为什么 (2 × 1) 结构的饱和覆盖度 $\theta = 1/3$ 而不是 1/2 的线索。简单计算氧原子数, 对各种表面区域, 总是得到 $\theta = 0.35$ 。

2. 表面态的研究

表面电子态对隧道电流的贡献, 可以由调整外加电压和选择探测位置来确定。在由锁相放大器选择的相同频率下, 外加电压的微小变化量 δV 引起信号变化 ($\delta I / \delta V$), 正比于表面局部电子克密度 $N_s(\mathbf{r}, E = eV_T)$ 。固定探针 (x, y) 位置, 缓慢增加 V , 保持隧道电流 I_{DC} 不变, 则探针必然往后位移, 由此可得到隧道谱 ($\delta I / \delta V$)。

3. 其它方面的研究动向

至今, STM 的应用主要在于暴露金属和半导体表面原子结构, 对表面态的研究也才刚刚开始。但从有关报道可以看出, STM 的应用范围, 正在扩大到物理学的其它领域以及化学和生物学领域。例如, P. K. Hansman 及其合作者用 STM 直接观察 77K 时 TaS₂ 的电荷密度波^[17]; C. F. Quafe 和他的学生用 STM 测量 Nb₃Sn 超导能隙的变化; Jürgen Behn 和 Wolfgang Hösler 用 STM 研究 Pt 的表面催化; Markus Ringger 和 Gunderodit 开始用 STM 研究碳氢化合物薄膜; H. Gross 和 J. Sogo 开始用 STM 研究核酸 DNA; Arfuro Baro', Nicolas 和 Rodolfo Miranda 等人用 STM 绘出病毒 Phi 29 的颈环 (即头与尾的连接部分, 在感染过程中它起主要作用) 的三维图象 ($40 \times 30 \times 20 \text{nm}^3$), 与电子显微成象技术

(下转第 336 页)