

隧穿谱的研究进展

王 兰 萍

(北京大学物理系)

隧穿谱适宜于研究表面和界面的物理化学性质,它具有灵敏度高、谱范围宽和不受光学跃迁那样的选择定则限制等优点。本文介绍了隧穿谱的测量原理及其在探测分子的振动跃迁、电子跃迁,测量超导能隙和研究生物辐射损伤等方面的应用。对扫描隧穿显微镜 (STM) 的针尖-平面电极构成的隧道结构和金属-氧化物-金属平面型隧道结构作了比较,分析了它们用于测量隧穿谱时的优缺点,STM 将促进隧穿谱研究的进一步发展。

短短几年,震惊世界的扫描隧穿显微镜已成为市场上的商品,发展异常迅速。人们利用它获得了以前从未观测到的多种元素、化合物和生物分子材料的表面精确三维图象,观察到物质表面原子的几何状况,判断了表面原子的电子结构,开拓了新的研究领域。所有这些都利用了扫描隧穿显微镜的成象功能,而它的另一重要功能——测量扫描隧穿谱 (STS) 还不太为人们所知,本文将对此作一简单介绍。

一、历史的回顾

1960年, Ivar Giaever 首次在由金属-绝缘体-金属构成的隧道结构中观测到隧道效应。1966年, Jaklevic 和 Lambe 在由金属-氧化物-金属构成的隧道结构中发现了有机分子的非弹性电子隧穿谱^[1]。这种谱是利用隧道效应来观测和研究分子的电子态激发和振动态激发的。这种技术比较独特,用电学方法就可研究传统上认为需要光学方法研究的对象,特别适合研究吸附在表面和界面上的分子,所以很快得到人们的重视,并且发展十分迅速。

在隧穿显微镜出现之前,都是用特制的金属-氧化物-金属 (MIM) 式隧道结构来进行隧穿谱的研究工作^[2]。一般是先在清洁处理过的基底上蒸镀一层铝电极,然后对铝进行氧化处理,氧化层的厚度控制在 25 Å 左右,用液相或

气相方法把待测分子掺入氧化层表面,最后再蒸镀上一层金属电极就可制成 MIM 隧道结。这种隧道结构稳定性好,缺点是测量到的信息是样品平面的平均效果。此外,在镀顶电极时容易破坏氧化层和吸附分子层,可能造成谱线移位和增宽。如果用 STM 的针尖和平面电极所组成的隧道结构来代替平面型隧道结构,则由于针尖很细,有时可使单原子吸附在尖端处^[3],故可获得原子分子尺度点的信息,而不再是空间平均值。再者,由于 STM 的针尖一般不直接接触样品,避免了对样品的破坏,并且还可在真空、空气、或液体中工作。

二、非弹性电子隧穿谱的测量原理

先解释一下什么是非弹性电子隧穿谱。在量子力学中,粒子以一定几率穿过能量高于它的动能的势垒,这就是人们熟知的隧道效应。如果势垒很窄,窄到一定程度时,该效应就显得特别重要和有实用价值了。此时,如果改变加在隧道两侧的电压,则可发现电子隧穿的过程并不是单一的,而是包括两类过程:一类是弹性过程,电子的隧穿电流与加在势垒两端的电压成线性关系稳定增长;另一类是非弹性过程,隧穿电流只有在电压达到某一值时才开始出现,然后稳定增长。非弹性过程是由隧穿电子与势垒中的分子发生非弹性碰撞造成的,只有当电

子能量达到或者大于某一阈值 $h\nu$ 时才会发生 ($h\nu$ 为分子的某一激发能量),如图 1(a) 所示。

图 1 (b), (c) 分别为 $\frac{dI}{dV}-V$ 和 $\frac{d^2I}{dV^2}-V$ 曲线,

从其中可以看到,当某一非弹性电子隧穿过程发生时,在一次导数曲线上形成一个小台阶,而在二次导数曲线上则出现一个明显的尖峰。由于一种分子存在许多种跃迁方式,当外加电压变化时,可以在电压坐标(或者说电子的能量坐标)的许多位置出现尖峰^[4],如图 2 所示。每个

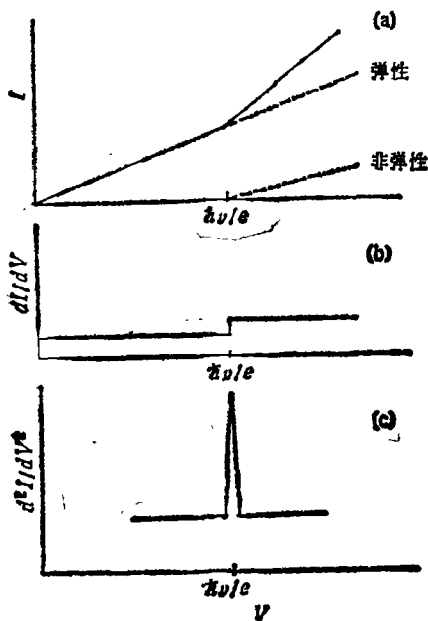


图 1 发生非弹性电子隧穿时的情况

- (a) 在 $I-V$ 曲线上出现一弯折;
- (b) 在 $\frac{dI}{dV}-V$ 曲线上出现台阶;
- (c) 在 $\frac{d^2I}{dV^2}-V$ 曲线上出现尖峰

尖峰相应于开放了一个非弹性电子隧穿通道,每个通道对应一个特殊的分子振动或电子跃迁,从形式上看,与光谱很相似,这就是非弹性电子隧穿谱,简称隧穿谱。所以,测量隧穿电子的 $\frac{d^2I}{dV^2}-V$ 曲线,就可以获得非弹性电子隧穿谱。改变隧穿电子的能量范围,可以测量分子的电子谱、振动谱,固体的声子谱和超导材料的能隙等。

物理

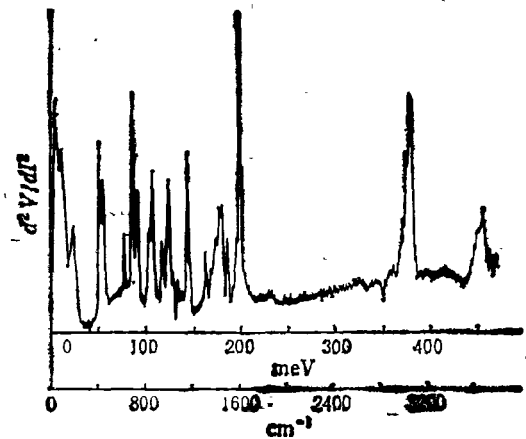


图 2 吸附在氧化铝上的苯酸的隧穿谱

三、非弹性电子隧穿谱的特点

非弹性电子隧穿谱的优点是灵敏度高。人们都很熟悉的分子振动光谱是鉴别分子及判断某一基团存在与否的有效手段,对它来说,红外光谱和喇曼光谱无疑是最为重要的技术。但是,当待测分子的数量少到一定程度或者分子层薄到接近单分子层时,红外光谱陷入困境,喇曼光谱也难以胜任。考虑到一个电子与分子振动的相互作用要远大于一个光子与分子振动的相互作用,所以用电子能量损失谱和非弹性电子隧穿谱可弥补红外与喇曼光谱技术的不足,而隧穿谱要比电子能量损失谱更适合于研究复杂分子。一般说来,隧穿谱能检测的样品中的最少分子数比光谱技术要低得多。由于 STM 的针尖可做到几个原子甚至单原子吸附,故其灵敏度极高。

与光谱相比较,隧穿谱除了具有可以测量少量分子和表面、界面上分子的优点之外,很重要的特点是它不受一般光学跃迁中那样的选择定则的限制,无论是红外活性还是喇曼活性的光谱都可在隧穿谱中出现。除此之外,在一般光谱学中,受禁戒的跃迁也可通过隧穿谱测量得到。更有意思的是它对方向有选择性,偶极振子垂直于表面时,与隧穿电子的耦合要比平行于表面时与隧穿电子的耦合更强^[5],因而可

获得有关分子取向的信息。

隧穿谱的谱范围很宽,包括所有分子的振动和电子跃迁的信息。但是,实际上短波要受绝缘层击穿电压的限制,一般只能在 $0-16000\text{ cm}^{-1}$ 的频率范围进行测量。 $400-4000\text{ cm}^{-1}$ 是它的最佳频率区域,正好是典型的红外光谱仪的光谱范围,测量结果很容易由红外光谱鉴别。频率在 4000 cm^{-1} 以上的隧穿谱可以用来研究电子跃迁。

隧穿谱的分辨率要受到调制加宽和热加宽的限制,前者与测量时所加的调制电压有关,如设调制电压的有效值为 ΔV ,则 δ 函数振动模被调制加宽后其半高全宽为 $1.7\Delta V$;后者与每个金属电极内电子的费米分布有关,如设测量工作温度为 T ,则 δ 函数振动模被热加宽后其半高全宽为 $5.4kT/e$ 。室温时热加宽的线宽高达 1000 cm^{-1} ,无法实用,必须在低温下测量。一般在液氮温度工作,它的分辨率足以研究多数分子。

隧道电阻的大小与两极间距成指数关系,间距的微小变化会极大地影响隧道电阻、电流的变化,对隧穿谱的测量很不利。所以隧穿谱对隧道电阻的稳定性有一定要求^[6]。一般地说,稳定度为 50% 时,可进行一些电子态谱的研究;当稳定度为 10% 时,可测超导能隙;1% 时,可测一些声子谱;0.1% 时,可测量大部分声子谱及一些振动谱;达到 0.01% 时,可获得很好的分子振动谱的细节。

由上可以看到,隧穿谱的弱点之一是必须在低温下工作,弱点之二是隧道宽度在几埃至几十埃量级时,要求测量有相当的稳定度。这两点都会给隧穿谱测量技术带来一定的难度。尽管这样,由于它具有其它技术无法替代的优点,所以人们仍是知难而上,努力开拓新的应用领域。

四、非弹性电子隧穿谱的应用

根据非弹性电子隧穿谱的特点,它很适宜研究表面和界面的物理、化学性质,如表面吸附

分子、催化以及表面和界面上分子取向等。由于灵敏度高,所以它又是痕量物质的一种很好的检测方法。它还可以对有机生物薄膜进行辐射损伤研究,涉及化学、生物、物理各学科。下面列举一些典型的应用。

1. 探测分子的振动跃迁

用 MIM 隧道结构已研究过多种分子的振动。图 2 表示吸附在氧化铝上的苯酸分子的振动谱。对于生物大分子,人们也作过许多研究,如甘氨酸、血红蛋白和脱氧核糖核酸的隧穿谱都清晰地给出了这些复杂分子的振动结构。图 3 给出了吸附在氧化铝表面上的 HCOOH 分子的隧穿谱,同时还给出了红外光谱和喇曼光谱。由图 3 可见,在三种谱图中的峰的位置基本上是一一对应的,借助红外光谱和喇曼光谱可比较容易地鉴别隧穿谱的每个峰的归属。由图 3 还可以看到,CH 振动模在隧穿谱中的强度要比它在喇曼光谱中的强度大,更比它在红外光谱中的强度大。

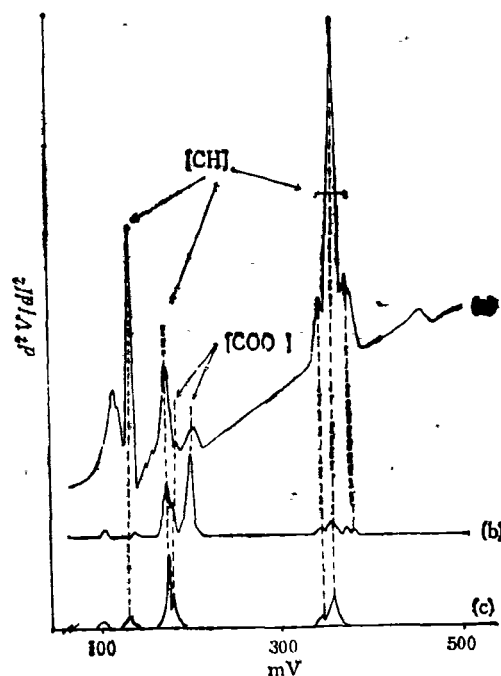


图 3

(a) 吸附在氧化铝表面上的 HCOOH 的隧穿谱;
(b) 红外光谱; (c) 喇曼光谱

2. 探测分子的电子跃迁

由于隧穿谱要受到隧道结击穿电压的限制(约 2~3V), 故只能选择能量较低电子跃迁作为研究对象。主要的工作是用隧穿谱来观测光学禁戒的跃迁。稀土氧化物的 4f-4f 电子跃迁是偶极禁戒的。用隧穿谱观测到了如图 4 所示的 Ho_2O_3 的 $^3I_3 \rightarrow ^3I_2$ 跃迁, 图中的 $\frac{1}{\sigma}$

$\frac{d\sigma}{dV} \left(\sigma - \frac{dI}{dV} \right)$ 是对数导数。对于一些复杂分

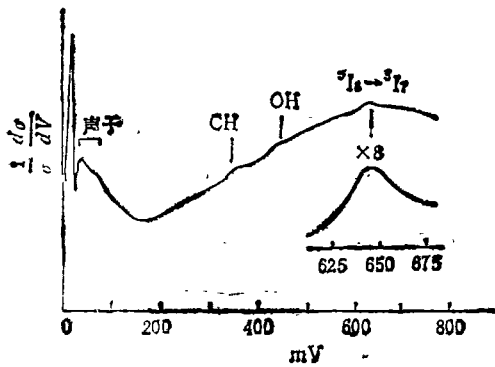


图 4 Ho_2O_3 的 $^3I_3 \rightarrow ^3I_2$ 跃迁

子, 观测到了偶极禁戒的单态与三重态之间的跃迁, 例如 β -胡萝卜素在 1.3eV 附近的 S_0-T_1 跃迁; 酞菁铜在 1.15eV 附近, 酞菁钴在 1.2eV 附近以及酞菁铁在 1.3eV 附近的 S_0-T_1 跃迁。在观测到光学禁戒跃迁的基础上, 还发现光学禁戒和光学允许的跃迁在隧穿谱中大致具有相同的强度, 比按偶极近似把振子强度代入计算得到的强度大得多。这对隧穿谱的理论研究是很有意义的。

3. 测量超导能隙

S.A. Elrod 等首次用 STM 测量超导体基态与激发态之间能隙^[7]。他们用沉积在蓝宝石衬底上的 Nb_3Sn 薄膜作为样品, 沉积后用离子轰击进行清洁处理, 测得能隙参数 $\Delta \sim 3.7$ eV, 和用其它方法测量的结果一致。已有不少关于利用 STM 测量超导能隙的报道^[8,9]。图 5 是 Kirtley 等人在低温 (5K) 下进行 STM 测量得到的隧穿电导-电压曲线。实验中采用 PtIr 针尖, 样品是高温超导体 Y-Ba-Cu-O 单晶, 针尖与超导体中的 CuO 平面垂直。图 5 中

实线是实验曲线, 虚线是用超导 BCS 态密度理论计算的结果 ($\Delta = 18\text{meV}$), 计算时采用平面的超导-绝缘体-正常态金属隧道结模型。

4. 辐射损伤研究

对生物有机分子受辐射损伤的限度和机理进行研究是很重要的课题。人们用隧穿谱对核苷酸及其衍生物已做过许多研究^[10]。图 6 是一

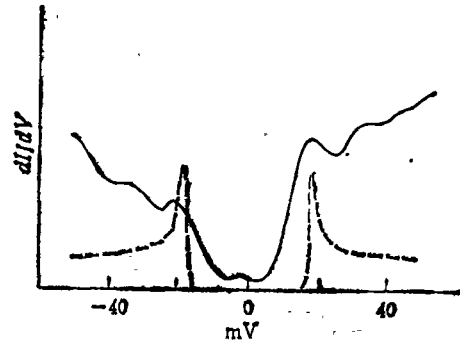


图 5 Y-Ba-Cu-O 单晶的超导能隙

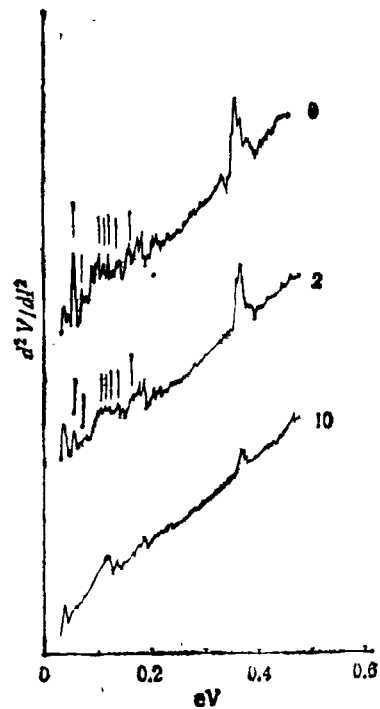


图 6 UMP 受到 0, 2, 10 min 紫外辐照后的隧穿谱

磷酸尿核苷 (UMP) 的研究结果。该实验是在超高真空系统 ($\sim 10^{-9}$ Torr) 中进行, 维持液氮温度, 用波长为 2100—4000 Å 的紫外光辐照隧道结, 给出了未辐照和辐照 2min 和 10min

后得到的隧穿谱。图 6 中的竖直线标志着与尿酸基有关的强的环模。由紫外辐照后强度很快下降,可以判断损伤是先从基环开始的。继续照射,CH 模也开始下降。非弹性电子隧穿谱很适宜于生物分子的研究,主要是因为它可以在液态下工作,避免了生物分子脱水。

5. 其它

隧穿谱的高灵敏度使它很适合于痕量检测。早在 1970 年, Klein 和 Leger 就用平面隧道结构的隧穿谱探测到了巴黎上空空气中的多种污染物质。痕量检测的方法很多,隧穿谱的优点是能检测水溶液中的痕量分子。对半导体和金属中电子与声子耦合亦作过许多研究^[11,12],近来还有人用低温 STM 研究声子谱^[13]。

总的说来,隧穿谱由于它具有的优点而得到广泛应用。采用 STM 的针尖-平面结构要比采用 MIM 结构的灵敏度高,可测量原子、分子尺度的表面信息,但从稳定性来说,由于针尖与极板之间的距离可调,因而和 MIM 平面结构相比要差得多。至今还未见有关用 STM 研究分子振动的报道,原因就在于稳定度不够。近年来,STM 不断更新换代,其重要方面之一是改进抗震措施,提高隧道电阻的稳定度。

关于隧穿谱的理论研究工作亦在不断发展。在计算隧穿电子与势垒中分子的相互作用时,采用了各种模型,以尽量与实验结果相符。例如为研究 MIM 的隧穿电子与分子振动相互作用,建立了长程模型^[14,15]和短程模型^[16]。又

如为解释单态到三重态的电子跃迁, S. de Cheveigne 等人^[17]认为可以粗浅地借用低能电子碰撞引起分子的电子跃迁的理论,其中交换作用项允许单态到三重态跃迁,虽然隧穿电子入射使情况变复杂了。对于 STM 的隧穿谱, Persson 和 Demuth 也作了初步理论分析^[18],至今都还不完善,尚待发展。

感谢王国文同志对本文提出了宝贵意见。

- [1] R. C. Jaklevic, J. Lambe, *Phys. Rev. Lett.*, 17(1966), 1139.
- [2] P. K. Hansma (ed.), *Tunneling Spectroscopy*, Plenum Press, (1982), 26—38.
- [3] Hans-Werner Fink, *IBM J. Res. Develop.*, 30(1986), 460.
- [4] T. Wolfram, *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*, Springer-Verlag, (1978).
- [5] P. K. Hansma, 14th Int. Conf. Low Temp. Phys. Otaniemi, 5(1975), 264.
- [6] P. K. Hansma, *IBM J. Res. Develop.*, 30(1986), 370.
- [7] S. A. Elrod et al., *Appl. Phys. Lett.*, 45(1984), 1240.
- [8] H. G. Le Due et al., *Appl. Phys. Lett.*, 50(1987), 1922.
- [9] J. R. Kirtley et al., *Phys. Rev. B*, 35(1987), 8846.
- [10] J. M. Clark and R. V. Coleman, *J. Chem. Phys.*, 73(1980), 2156.
- [11] E. L. Wolf et al., *Phys. Rev. B*, 22(1980), 1214.
- [12] E. L. Wolf et al., *J. Low Temp. Phys.*, 40(1980), 419.
- [13] Douglas P. E. Smith and G. Binnig, *Rev. Sci. Instrum.*, 57(1986), 2630.
- [14] D. J. Scalapino and S. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.*, 18(1967), 459.
- [15] J. Kirtley et al., *Phys. Rev. B*, 14(1976), 3177.
- [16] J. Kirtley and P. Soven, *Phys. Rev. B*, 19(1979), 1812.
- [17] S. de Cheveigne et al., *Phys. Rev. B*, 15(1977), 750.
- [18] B. N. J. Persson and J. E. Demuth, *Solid State Commun.*, 59(1986), 1769.

(上接第707页)

- 169.
- [3] V. I. Balykin et al., *Appl. Phys. B*, 48(1984), 149.
- [4] D. E. Pritchard et al., *Laser Spectroscopy IX*, Breton Woods USA, (to be published).
- [5] A. Ashin, *Phy. Rev. Lett.*, 25(1970), 1321.
- [6] V. S. Letol'kov et al., *Opt. Comm.*, 19(1979), 72.
- [7] A. Л. Казанцев, *ЖЭТФ*, 68(1974), 1599.
- [8] J. L. Picque et al., *Opt. Comm.*, 5 (1972), 402.
- [9] R. Schieder et al., *Opt. Comm.*, 5(1972), 337.
- [10] 王育竹等, *中国科学 A*, No. 5 (1984), 467.
- [11] 王育竹等, *中国激光*, 12(1985), 658. Y. Z. Wang et al., *Chinese Phys.*, 3(1986), 497.
- [12] L. Mandel, *Opt. Lett.*, 4(1979), 205.

- [13] R. J. Cook, *Opt. Comm.*, 35(1980), 347.
- [14] K. Rubin et al., *NBS Special Publication*, 653 (1983), 119.
- [15] 王育竹, *光学学报*, 6(1985), 505.
- [16] Y. Z. Wang et al., *Laser Spectroscopy VII*, Springer-Verlag, (1985), 283.
- [17] Y. Z. Wang et al., *Laser Materials and Laser Spectroscopy World Scientific*, (1988), 351.
- [18] Y. Z. Wang et al., *QLES'89 Baltimore USA*, (1989), 34.
- [19] Y. Z. Wang et al., *Opt. Comm.*, 70(1989), 462.
- [20] Y. Z. Wang et al., *Laser Spectroscopy IX*, Breton Woods USA, (to be published).