

# 扫描隧道显微学研究新进展<sup>1)</sup>

白春礼

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

本文介绍扫描隧道显微学的最新进展。在技术方面,着重扼要介绍在 STM 和 AFM 原理基础上近年来发展起来的各种扫描探针显微镜的原理和应用领域;在 STM 应用方面,着重介绍近几年在金属半导体表面结构、表面吸附和实用材料、生物样品和表面刻蚀与修饰方面的最新进展。

扫描隧道显微学是近几年发展起来的一个新的学科领域。它利用扫描隧道显微镜 (STM) 及其相关技术作为实验手段,配合扫描隧道谱 (STS),研究物质的表面结构和与表面电子行为有关的物理、化学和生命现象。

STM 的工作原理是基于量子隧道效应。将原子线度的极细针尖作为一个电极,样品表面作为另一个电极。当二者的距离小于  $10 \text{ \AA}$  时,在外加偏压下产生的 nA 级隧道电流对距离十分敏感。通过电子反馈线路控制针尖与样品间距离的守恒,则针尖在扫描时的运动轨迹就直接表征了样品表面形貌。而 STS 则是在扫描时同时监测各点电流与电压的关系,从而得到样品表面电子结构的信息。利用距离与电流的依赖关系还可测定样品表面的势垒变化图。

与其它表面分析仪器相比,STM 具有以下优点:(1)原子级分辨率;(2)可实时观测表面的三维图像;(3)可以得到最表面层的局部结构信息;(4)可在真空、大气、常温、低温甚至在水溶液下工作;(5)可得到表面电子结构的有关信息。所以 STM 在表面科学、材料科学、生命科学和微电子技术等领域都有着重要的意义和广阔的应用前景,被国际科学界人士认为是表面科学和表面现象研究技术的革命。

继 1982 年宾尼和罗雷尔发明了真空条件下工作的 STM 以来,扫描隧道显微技术及其应用得到了迅猛的发展。1984 年,STM 先后用于大气、低温、蒸馏水、盐水和电解液环境

下研究不同物质的表面结构。而后,在 STM 原理基础上又发明了一系列新型的显微镜。它们包括:原子力显微镜 (AFM)、激光力显微镜 (LFM)、摩擦力显微镜、磁力显微镜 (MFM)、静电力显微镜、扫描热显微镜、弹道电子发射显微镜 (BEEM)、扫描隧道电位仪 (STP)、扫描离子电导显微镜 (SICM) 等。

原子力显微镜 (AFM) 是 1986 年发明的,当时的横向分辨率仅为  $30 \text{ \AA}$ ,1987 年达到原子级分辨率。1988 年,中国科学院化学研究所自己研制的原子力显微镜达到原子级分辨率。用这台仪器研究的一种有机铁磁单晶,可以清晰地观察到分子在表面的规则排列。关于 AFM 的原理,请参阅作者在中国科学院院刊 1990 年第 4 期第 340 页上发表的《原子力显微镜的研制与应用》一文。

激光力显微镜的原理与 AFM 类似,所不同的是探测样品表面起伏的针尖距样品较远 ( $2 \sim 20 \text{ nm}$ ),靠保持在扫描时针尖与样品表面间产生的微弱吸引力的守恒来观察表面形貌。另外探针顶端装有一个压电能量转换器,使探针能以恰好高于其最低机械共振频率振动。样品表面与探针之间的吸引力会使探针的共振频率降低,探针尖端的振幅减少。这种振幅的变化可用激光传感器通过干涉测量法探测出来,

1) 本文于 1990 年 11 月 15 日收到,12 月 4 日收到修改稿,修改稿补充了作者领导的研究室取得的最新研究成果方面的内容。——编者注

据此可推出样品表面的起伏变化。LFM 的发明主要是为了适应微电子器件表面缺陷检测的要求,因为 AFM 的针尖要与样品接触,会给样品带来污染。

磁力显微镜与 LFM 十分相似,也是使用一种受迫振动的探针扫描样品表面。所不同的是这种探针是磁化了的镍探针或铁探针,探针振幅的改变是由于受到样品表面磁力的影响,因而可以用于磁性样品表面的磁畴和磁场边界的清晰度、均匀度和强度等研究。

静电力显微镜与上述 LFM 和 MFM 非常相似,所不同的是使用带有电荷的探针,这种探针也是在其共振频率附近受迫振动,因而当其在样品表面扫描时,其振动的振幅受样品中电荷所产生的静电力的影响。这种显微镜可用于研究微电路在极小尺度上的电特性,诸如硅片上掺杂原子的浓度等。

扫描热显微镜相当于一个微小的热探针,可测量出样品表面微小区域内小于万分之一的热量变化,因而可以通过表面热散失的情况获取表面起伏的信息。扫描离子电导显微镜(SICM)可测量表面的离子电导,主要应用于生物体系,通过检测表面离子电导的变化来观察生物样品的某些特性。由于篇幅所限,关于这些新型显微镜的原理不能一一详述,感兴趣的读者可参阅有关文献。这些新型显微镜的发明为探索物质表面或界面的特性,如表面不同部位的磁场、静电场、热量散失、离子流量、表面摩擦力以及在扩大可测样品范围方面提供了有力的工具。近几年来,在把 STM 与 AFM, FIM, LEED 等其它表面分析手段联用方面,也取得了可喜的进展。目前最小的 STM 探头仅为  $1000 \times 200 \times 8 \mu\text{m}^3$ ,最大的扫描范围可达  $100 \mu\text{m}$ 。迄今,已召开了五届 STM 国际会议,发表的有关扫描隧道显微学理论、技术及其应用方面的文章已达 1000 余篇。

STM 及其相关技术的应用大致可分为以下几个方面:

### 1. 金属和半导体的表面结构

金属和半导体的表面结构往往是十分复杂

的。衍射等常规分析方法要求待测样品具有长程有序结构,或者得到的是在较大范围和深度内的平均性质。因此,在其它技术的实验结果基础上建立的有些理论模型是互相矛盾的。例如,在氢化学吸附引起 Ni(110) 表面重构的研究中,由 LEED 等实验方法导出六种不同的表面重构模型。而用 STM 则令人信服地得出了表面存在有序和无序区,无序区有  $(2 \times 1)$  或  $(1 \times 2)$  结构碎片,有序区存在  $(5 \times 2)$  重构的结论。目前,已用 STM 观察到金、银、铜、镍、钴、硅和砷化镓等不同晶面的表面重构现象。STM 研究不仅有助于建立正确的理论模型,而且有助于了解在表面化学反应中起重要作用的台阶和台面的取向、气体对表面重构所起的诱导作用等微观机理。用隧道谱成像方法(CITS)对 Si(111)  $7 \times 7$  表面电子结构的研究还获得了原子位置、部分充满的  $sp^3$  轨道电子和与相邻原子成键的  $sp^3$  化学键空间位置等信息。

### 2. 表面吸附和实用材料

表面吸附问题在催化研究中占有特殊的地位。用 STM 已观测到原子簇化合物和有机金属化合物在不同晶体表面的吸附和扩散以及多晶催化剂表面形貌等。将有机分子沉积在导电载体上,也是观察有机分子结构的有效方法。对化学吸附在铈晶体表面的苯分子环结构的直接观察,是这方面研究的一个极好范例。

在实用材料的 STM 表面结构研究成果中,包括高温超导材料的表面原子排列和能隙的研究,分子电荷转移复合物和聚合物以及有机 L-B 膜等功能膜的表面结构的研究,金属卤化物的高分辨表面结构和某些层状化合物表面电荷密度波的研究。另外,STM 在电极表面电化学反应过程的观测、光盘、光栅和大规模集成电路质量监测方面也取得了一些有实用意义的成果。

新近发展起来的 BEEM,能够成功地用于金属/半导体和异质结界面电子性质的无损探测。具有纳米级分辨率的 BEEM 谱图为探索界面势垒和缺陷的形成以及制备工艺对界面的影响提供了强有力的工具。

### 3. 生物样品

由于 STM 和 AFM 方法不需要高能电子束在样品表面聚焦, 对样品呈非破坏性, 且实验可在大气下进行, 甚至样品表面可以覆盖一层水, 因此 STM 在生物学领域的应用有非常广阔的前景, 受到普遍的关注。尽管在这方面的研究在理论和实验技术的某些方面受到一些限制, 如样品较差的导电性和较大的柔性限制了仪器的分辨率等, 目前已取得不少很好的结果, 例如在真空、大气和水溶液下 DNA 的研究, 卵磷脂双层膜的波纹相结构和周期的测定, 细菌细胞鞘、球蛋白、噬菌体、RecA-DNA 复合物、胶原蛋白、红血球和血红纤维蛋白在滴加凝血酶后血红蛋白的凝聚过程等。

最近, 中国科学院化学研究所自行研制的 STM 直接观察了一种噬菌体 DNA (脱氧核糖核酸) 的变异结构。DNA 是生命活动的主要遗传物质, 因而 DNA 结构的研究有着十分重要的意义。经变性处理的 DNA 的 STM 观察发现三链辫状结构、双螺旋结构片断与三链辫状结构片断的衔接结构 (见图 1), 右手双螺旋与左手双螺旋结构片断的衔接结构等。这些 DNA

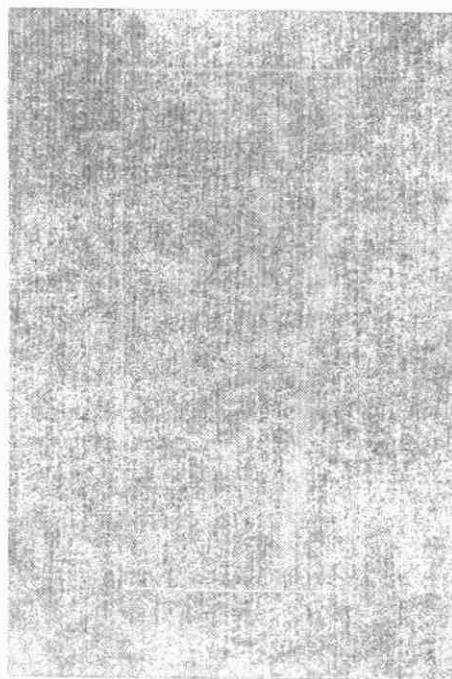


图 1 用扫描隧道显微镜得到的 DNA 变异结构

变异结构的直接观察, 丰富了人类对 DNA 结构的认识。图 2 是用同一台 STM 获得的石墨表面的三维图象, 从中可分辨出石墨表面原子的排布。

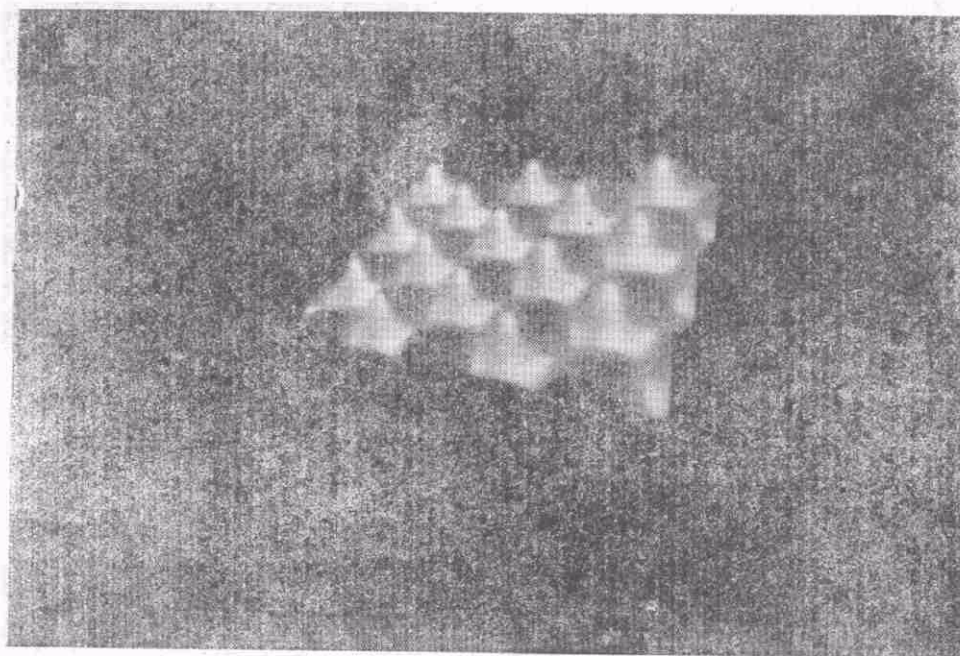


图 2 用扫描隧道显微镜得到的石墨表面的三维图像

#### 4. 表面刻蚀与修饰

在大规模集成电路制备工艺中,表面刻蚀技术占有举足轻重的地位。用X射线或电子束等常规方法获得的线条宽度约为 $1\mu\text{m}$ (实验室技术可达到零点几微米)。将STM技术用于表面刻蚀,已获得在衬底上 $100\text{\AA}$ 宽度的线条,并探索了在不同基底上的刻蚀和修饰方法。最

近,利用STM技术在表面上随心所欲地移动单个原子已成为可能,这为表面原子级修饰技术的应用展示了鼓舞人心的前景。

扫描隧道显微学尽管还是一个十分年轻的学科,但随着理论和实验技术的日臻完善,必将在基础科学研究中发挥越来越大的作用。

### 第五届全国原子分子物理学术会议简讯

受中国物理学会委托,由中国物理学会原子与分子专业委员会和成都科技大学高温高压与原子分子科学研究所主办的第五届全国原子分子物理学术会议于1990年8月19日到23日在成都科技大学召开。

第五届全国原子分子物理学术会议的组织机构进行了广泛的征文,经过评审后,收入论文集共235篇。大会报告共9篇论文。我国著名物理学家苟清泉教授首先向大会作了《重氢原子进入钪晶体以后可能引起核聚变的机理探讨》的报告,公布了他在1989年5月4日从原子分子及晶体物理出发所提出的室温核聚变机理,并报告了根据这个理论进行实验所观察到的冷核聚变的明显实验效应,引起与会者的极大兴趣;王忠烈教授作了《原子分子物理发展的若干前沿和我国发展原子分子物理的建议》的大会报告,对于学术讨论会起了很好促进作用。其他大会报告人及其报告有:汪端伟的《同步辐射光在原子分子物理中的应用》;王福恒的《分子光谱线增宽的理论计算及应用》;曾锡之的《激光抽运增强稀薄气体核磁共振信号的研究》;曾琴的《星际分子谱中的核四极超精细结构》;朱正和的《排列通道量子力学的发展》;缪克威的《快分子离子与固体相互作用及应用》和陈颀延的《高灵敏谱学及其应用》。

在分组报告会上,共报告约150篇文章。原子分子结构方面的文章最多,约占40%,例如高激发态原子与分子,电子相关与组态相互作用,以及许多有重要意义的原子分子结构的研究等。原子分子与外场或辐射相互作用方面的文章约20%,例如自电离态光谱,共振电离谱和激光抽运等。原子分子碰撞与势能函数

方面的文章约20%,例如电子-原子分子碰撞,原子-分子碰撞的振转激发,反应碰撞,M壳层、L壳层电离截面,以及原子分子与固体表面的碰撞。其他为原子分子物理的学科交叉与应用,例如,星际分子,新材料的原子分子设计以及受控核聚变和航天科学所需原子分子数据的研究。综观大会交流的文章,不仅在内容上覆盖了原子分子主要学科的各个方面,在数量上较前届会议增加约30%,而且论文的水平有所提高,其中有的论文水平比较高。

在举行原子分子物理学术会议的同时,在中国物理学会第二届原子分子物理专业委员会主任苟清泉教授的主持下,召开了原子分子物理专业委员会,改选出第三届原子分子物理专业委员会。同志们就第二届原子分子物理专业委员会和各位委员对促进发展原子分子物理学术方面所作的有益工作进行了充分肯定。

新选出的中国物理学会第三届原子分子物理专业委员会在专业委员会主任王忠烈教授主持下,召开了第一次会议,讨论了原子分子物理专业委员会的工作,同时确定请吉林大学原子分子物理研究所主办第六届全国原子分子物理学术会议,时间在1992年。

同时,国家自然科学基金委员会数理学部所组织的原子分子物理学科发展战略研究组,向参加这次学术会议的原子分子物理的老中青科技工作者广泛征求了对《原子分子物理学发展战略和政策建议书》的意见,并召开了工作会议。数理学部主任王鼎盛教授出席了会议,研究组副组长王忠烈教授和数理学部物理一处主任洪明苑教授主持了会议。圆满地完成了任务,并对学术交流,起到很好作用。

(成都科技大学原子分子工程研究所 朱正和)