

测手段,但这些困难和需求也正是对人们的挑战,推动我们去不断地探索,使得科学和技术在不断的探索中永远前进。

- [1] K. Konstantin Likharev and Tord Claesson, *Scientific American*, 266-6(1992), 50.
- [2] T. A. Fulton and G. J. Dolan, *Phys. Rev. Lett.*, 59 (1987), 109.
- [3] P. J. M. Van Bentum, R. T. M. Smokers and H. Van Kempen, *Phys. Rev. Lett.*, 60 (1988),

2543.

- [4] J. H. F. Scott Thomas, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 62(1989), 583.
- [5] 郑厚植,物理,21(1992),646.
- [6] K. Harmans, *Physics World*, 5-3(1992), 50.
- [7] R. Wilkins et al., *Phys. Rev. Lett.*, 63(1989), 801.
- [8] P. Delsing et al., *Phys. Rev. Lett.*, 63(1989), 1861.
- [9] C. Schönberger et al., *Physica Scripta*, in press.

## 扫描隧道显微学研究的最新进展

——STM '93 国际会议评述

高 凡 白春礼

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

第七届国际扫描隧道显微学大会(STM'93)于1993年8月9日至13日在北京召开。大会共接收了550多篇论文摘要,中外学者400多人出席了大会。

大会按照不同的学科性质将报告内容划分为11个领域,分别为:(1)理论和模拟;(2)金属;(3)针尖一样品相互作用;(4)电化学;(5)有机材料;(6)半导体;(7)力显微学;(8)仪器;(9)纳米科学与技术;(10)生物学;(11)特殊效应。在开幕式后,由诺贝尔奖获得者、瑞士苏黎世IBM实验室的Heinrich Rohrer作了题为《基于探针方法的挑战》的主题报告,回顾了自STM问世以来十余年间,扫描探针显微学所取得的巨大成就,展望了其广阔的前景和面临的新的挑战。另一位诺贝尔奖获得者、德国慕尼黑IBM实验室的Gerd Binnig作了题为《原子力显微术相对于扫描隧道显微术的局限和机遇》的主题报告,着重阐述了原子力显微镜(AFM)相对于扫描隧道显微镜而言,虽然存在分辨率上的不足,但其更为广阔的应用领域则是其巨大优势。目前的研究结果表明,AFM在分辨率上正在逐渐赶上STM,而且AFM能够提供STM所不及的丰富信息。此后,几位著名科学家又作了精采的特邀报告。D. W. Pohl以《扫描近场光学显微术》为题,H. J. Güntherodt以《原子力显微术》为题,P. Hansma以《原子力显微术在生物学中的应用》为题,

Ph. Avouris以《用STM研究原子及纳米尺度上样品表面的原子操纵及电学性质》为题,分别阐述了各自领域中的新进展及其开创性研究工作。从这些报告中,我们可以感受到当前国际上扫描探针显微学的最新成就和发展趋势,这在随后进行的200多篇口头报告和200多篇墙报宣传中,即得到了全面而具体的体现。

金属和半导体这两个STM的传统领域,由于其极具潜力的应用前景,一直是人们关注的焦点,这在所提交的论文摘要的数量上(超过总数的25%)即可得到体现。一方面,诸如表面结构、表面重构、超晶格和电荷密度波等传统课题的研究仍在稳步发展;另一方面,由于超高真空(UHV)的普遍应用使得STM这种表面分析仪器的的工作环境大为改善。当纯净的金属及半导体表面的高分辨图象的获得变得容易而可靠之后,人们进而希望对表面吸附、表面反应及晶体生长的动力学过程进行研究。F. Besenbacher和阮理科等人在金属的表面反应、表面化学吸附的模型建立方面做了一些很有价值的工作。D. T. Pierce和J. A. Stroscio等人研究了多种金属在铁表面的形核及生长情况,其中通过铬在Fe(001)面上的生长情况的STM研究,在实空间里探讨了磁性层状材料的交换耦合关联作用。T. Hashizume等人通过对Ag(110)表面吸附氧的结构及振动方面的研究,提出了Ag-O-Ag线性附加列模型,他

们所获得的与吸附覆盖率及温度有关的“高分辨电子能量损失谱”(HREELS)数据能够揭示出该情形下极为复杂的动力学行为。B. McIntyre 等人研究了 Pt(111) 面上 S/CO 的共吸附行为,讨论了导致该种共吸附系统有序的动力学原因,并论述了表面吸附物之间的侧向相互作用对其构形的重要影响。M. Lagally 和 Kazushi Miki 等人都在定量地研究半导体 Si(001) 上关于台阶、扭结点、空位及吸附原子的动力学行为。Y. Morita 等人首次提出了描述 Si(111) 面上氢脱附的动力学模型。J. Nogami 等人较详细地研究了金和银在 Si(001) 面上的生长情况,观察到了多种条件下的多种重构现象。C. K. Shih 等人通过对  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs$  异质结的层断面的观察,发现了一些有趣的现象。他们发现在该异质结上导带与价带偏置的比率为 55:45,而贯穿异质结的电子结构转变宽度 ( $<2\text{ nm}$ ) 远比以前用其他手段观测到的值小,且与理论值接近。此外,对一些新材料的研究也取得了令人瞩目的进展。J. Lindahl 等人发现在对 GaAs 和 InP 等样品进行 STM 研究时,在针尖一样品区域里有光子发射现象,他们把这种具有光谱分辨本领的发光现象称为“扫描隧道荧光(scanning tunneling luminescence, STL)。这种荧光光谱具有非常高的分辨率。由于 STL 传输的是低能电子,可以降低激发数额,相对于阴极荧光光谱来说,它可以更好地做以下工作:电势调谐发光、迁移扩散以及各种各样的施主、受主及缺陷状态的研究。近几年来,多孔硅的发光效应是一个很有趣的课题。Ph. Dumas 等人及 T. Yu 等人在这方面做了一些很有意义的工作。

在力显微术方面,由于不受样品导电性的影响,其研究对象几乎不受什么局限,因此扫描力显微镜得到了广泛的应用。从理论上讲,力显微镜所观察到的图象比 STM 像更易于解释,因为原子力的等高图比态密度的等高图更忠实于真实的表面形貌。Binnig 在研制出第一台原子力显微镜后,一直将其主要注意力放在 AFM 上,原因正在于此。但 AFM 的分辨

率往往不及 STM,因此有更多的工作需要去做。N. A. Burnham 等人认为 AFM 图中包含着样品表面力及其特性方面的丰富信息。他们阐述了如何从力曲线中提取出相关的信息,如粘着力和长程力的数量级,长程力相互作用的可能机制(斑块电荷模型),针尖一样品接触区域的情况,薄的和厚的膜的弹性性质,脱逸力与最大负荷之间的关系。R. Neumann 小组、C. Morant 小组和 T. Göddenhenrich 小组还报告了他们在测量纵向排斥(吸引)力时,利用同一根微悬臂来测量横向扭屈力和摩擦力的工作。T. Inoue 等人和 H. Yokoyama 等人还报道了他们对材料表面静电力(或称麦克斯韦应力)的研究情况,这也是个比较活跃的课题。

由于扫描探针显微术的研究领域越来越广,几乎每次国际 STM 大会都有大量的关于新型仪器和新测量模式的报道。P. S. Weiss 发展了一种可调谐的频率在微波波段的调频偏压交流 STM,并用该仪器测量了导体、半导体及绝缘体的形貌图和谱图。该仪器还能以流量模式测绝缘薄膜的导通背板(conducting back-plane)的形貌及谱图,以反射模式测绝缘块材的形貌及谱图。L. McDonnell 等人应用扫描力显微术发展了一种新的但还处于初级阶段的免疫检测系统。K. Uozumi 发展了一种超声探针显微镜(UTM)与 STM 的复合系统,除普通的 STM 成像外,还可以得到关于针尖一样品相互作用的动力学信息。F. Creuzet 等人和 H. Monobe 等人在扫描近场光学显微术(SNOM)方面做了一些很有意义的工作,在这方面处于领先水平。N. Nakatani 小组和 U. D. Schwarz 小组利用干涉效应来测量 SPM 信号。A. Takayanagi 小组则发展了一种扫描维纳条纹光学显微镜(Scanning Wiener fringe optical microscope, SWOM),它利用一束入射光及其反射光在样品表面处自相干涉的技术来探测样品表面的信息。此外,D. C. Turner 等人发展了一种可将样品重复定位的 SPM,每次将样品移到别处进行处理后,该重复定位系统可将样品上原来的感兴趣区重新调节到针尖

处,误差在  $10 \times 10\mu\text{m}^2$  以内。

STM 经过十多年的发展,其成像质量及分辨率已达到相当高的水平,但在其成像理论及针尖-样品相互作用对成像的影响等方面却很不成熟,迄今仍有许多不很清楚的地方。这个问题几乎受到所有从事 SPM 理论及应用研究的学者们的重视。这次大会的许多口头报告表明,对各种具体系统的理论分析及模拟正在不断深入,过去一些非常简化的理论处理逐渐被扬弃,代之以一些更符合实际的理论模型。正是在这些较为精确的理论计算和模拟中,新问题和现象被发现。在这方面的研究中, M. Tsukada 小组的工作相当活跃,相当出色。鉴于 Bardeen 的微扰论公式在大偏压下不适用,他们以局域密度函数方法得到了强电场下的隧道电流公式,预计这个模型将对“场发射”、“原子操纵”以及真空中的驻波激发等工作有所帮助。M. Sumetskii 发现了由二、三或四个原子所产生的共振隧道效应的一个新现象,这种新现象表现为在电导曲线上出现的呈指数率关系的窄峰。这种效应可以通过测量覆盖于导电基底上的若干 Å 厚度的绝缘膜而观察到。H. Gerecke 等人在研究碳化学吸附于 Al(111) 面这个系统时,采用密度函数理论计算了该系统的格林函数,得到了关于电子结构、能量及力等方面的一些信息,结果表明碳被键合于第一层铝和第二层铝之间的  $sp^3$  轨道上。S. N. Magonov 等人研究了层状过渡金属化合物的 STM 及 AFM 像,发现 AFM 像与其晶格结构相近,但 STM 则不然,最亮点并不就是最突出点。在参照了其部分电子密度  $\rho(\mathbf{r}_0, E_F)$  及总电子密度  $\rho(\mathbf{r}_0)$  之后,就可以很好地解释这些现象。N. A. Burnham 等人分析了扫描探针实验中由样品表面的液膜而导致的毛细管现象,发现两个特点:一个是力随距离的增加而单调下降,这种情况适用于聚合物液膜;另一个是力随距离增加而呈非单调性下降,这种情况适用于吸附在基底上的薄水膜。S. Gwo 等人发现在用 STM 扫描石墨时,当偏压加到 0.5V 以上,就可以产生真空隧道,此时针尖与样品之

间就没有弹性相互作用,反之则有。当形成真空隧道结时,图像上的亮点所对应的原子就会有两种情况,这与基于位置不对称性的“亮点对应 B 位原子”的现行解释相反,此时图像上的亮点是对应 A 位原子还是 B 位原子要由偏压极性决定,而在针尖与样品有弹性相互作用的情况下(偏压小于 0.5V),正负偏压对应着相同的情况。J. K. H. Hörber 等人研究了液晶分子的导电性和有序度与电场之间的关系,他们在距离 2—5 $\mu\text{m}$  的两个针尖上加了横向电场,结果发现这个横向电场对导电性没有影响。但当两针尖之间电压大于 5V 时,会破坏分子排列的有序性。L. Montelius 等人采用气溶胶沉积法在基底上沉积上一个由金属粒子排成的阵列,然后用离子腐蚀法对其进行修饰,进而制成一种特殊样品,即基底上形成排列成二维点阵的微针尖阵列。这种样品可以反过来用于观测针尖的形貌。他们把这种技术称为反转 AFM 模式,并称是首次报道。

STM 对于电化学的研究来说,是一种新颖而恰当的手段。由于电化学反应条件较易控制,加上 STM 的实时、实空间的成像特点,可以藉此来研究多种化学反应过程,而其原子级分辨率的图像又可以为我们提供有关固液界面的精细结构及表面形貌方面的丰富信息。或许是由于用于电化学研究的 STM 设备较复杂,开展这方面的工作难度较大,所以历次大会所提交的有关电化学方面的论文摘要都不太多。本次大会在电化学方面的论文摘要只占 3% 左右,但这方面工作的质量却较高,例如,较好地研究了 CsI 水溶液在 Au(110) 面上发生的电荷诱导相变,其结果有助于说明在金属-溶液界面上,电子结构的变化是如何触发相变的。由于他们是在改变电极偏压的同时进行记录的,所以在一幅图上往往能同时观察到几个相的情况,这就为研究相变及吸附的动力学过程提供了非常丰富的信息。

新材料的开发与研究是当前国际上非常热门的一大研究方向。有机材料由于其优良的性能和广泛的应用前景,越来越受到各行各业的

重视,故对有机材料进行研究是 SPM 的一个极富生命力的应用。历次大会在有机物方面的论文数逐年增加,说明人们对有机材料的热情有增无减。在本次大会上,对  $C_{60}$  的研究占有相当的比例。用 SPM 来研究  $C_{60}$  的结构及物理、化学性质是非常有力的,但同时也存在一些问题。由于  $C_{60}$  与大多数基底之间只有一种很弱的范德瓦耳斯力结合,室温下其转动自由度无法固定,故以往对  $C_{60}$  的 STM 或 AFM 观测结果不太理想,不但看不到  $C_{60}$  上的原子结构,连完整有序的二维  $C_{60}$  晶格结构也很难观察到。为克服这个困难,人们设计了多种不同的处理方案,意在“冷冻”住  $C_{60}$  在吸附位上的平移乃至转动自由度,并且取得了较为满意的效果。在本次大会上,潘庶亨等人报道了直接用低温来冷冻住  $C_{60}$ 。他们观察到 Au(111) 面上的  $C_{60}$  薄膜在以室温到 4.5K 的冷冻过程中,二维  $C_{60}$  晶格结构逐渐由松散、模糊变得紧密、清晰,直到最后能够分辨出一个  $C_{60}$  分子上的若干个原子,并据此分析了  $C_{60}$  在 Au(111) 面上的三种可能的吸附位形。Y. Kuk 等人采用外延生长的方法分别在 Au(001) 和 Pt(110) 面上进行  $C_{60}$  的单分子层生长,这种较强的化学吸附作用导致了由几个不同的相区构成的有序覆盖层,并观察到了由贵金属(或过渡金属)向  $C_{60}$  的电荷转移。E. I. Eltman 等人研究了  $C_{60}$  在 Au(111) 面和 Ag(111) 面上的吸附情况。在 Ag(111) 面上只观察到  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R 30^\circ$  结构,在 Au(111) 面上则观察到了  $38 \times 38$  和  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R 30^\circ$  两种吸附结构,并且发现  $C_{60}$  在 Au 上旋转得更快,由此证明  $C_{60}$  在 Ag 上有更强的相互作用。势垒高度及隧道谱的测量还表明,  $C_{60}$  与金属表面的键合源于从金属到  $C_{60}$  分子的电荷转移。

这次大会上报道了不少新效应和新现象,使人们对 SPM 及其所研究对象的认识不断深入。D. Anselmetti 等人制成了一种由金属基底-有机薄层-金属颗粒-STM 隧道间隙-STM 针尖构成的双势垒结,其隧道谱数据清楚地显示出库仑禁闭效应,这与单电子隧道的半经典

理论相符。M. Aono 小组在液晶畴上也实现了库仑禁闭 (Coulomb blockade)。这些研究有助于超高密数据存储的研究。H. Van Kempen 等人发现具有自旋分裂电子结构的材料,会表现出与自旋态相关的隧道电导。R. Weissenger 在原子尺度上观察磁铁矿的(001)面,并发现在室温下存在维格纳玻璃态 (Wigner glass)。S. Tsuji 等人则在用于磁性记录技术的 Co-Fe-Si-B 非晶合金磁头上观察到了亚微米尺度的 Matteucci 效应。这些对磁性材料的研究结果有助于深入解释宏观磁性(如铁磁性)的微观机制。

SPM 由于具有分辨率高,对样品需求量极少(不用长单晶),以及可在溶液中成像等优点,一直在生物领域中倍受青睐。本次大会体现出 SPM 在生物学应用中的一种持续而深入的发展趋势,概括起来有三点:(1)提高数据的可重复性,提高分辨率,也就是提高数据的可靠性。具体措施就是在样品制备上下功夫,克服生物分子的柔性和吸附不稳定性,采用各种方法使生物分子更好地固定在基底上,从而达到重复得到高分辨图像的目的;(2)在用力显微镜测量时,为减少探针对样品的破坏,尽量减小相互作用力,如采用非接触模式、轻敲模式或者作用力小于  $10^{-10}N$  的接触模式;(3)研究生物分子的活性,由过去的静态研究转向动态研究,如研究生物分子的激活,蛋白质与 DNA 的复合以及病毒和细胞的生物变化过程等。H.E. Gaub 等人在 20nm 分辨率水平上研究了血小板的激活情况。他们可以有选择地激活单个血小板细胞并连续记录其形貌变化。J. Barbet 等人在沉积于云母表面的生物大分子上再覆盖一层厚度不大于  $10 \text{ \AA}$  的导电膜,既增强导电性又可以固定住生物大分子。采用这种处理技术,他们可以研究抗体和抗原的复合体系,并可以研究抗体与抗体之间的相互作用。其缺点是分辨率有所降低。J. H. Hoh 等人发现某些细胞膜上存在着排列成规则阵列的蛋白质。

纳米科学和技术可以说是 SPM 领域近年来发展最快的一个分支。用 SPM 来观察新材

料的纳米级结构,研究结构与性质的关系,是非常合适的。白春礼等人研究了纳米硅的表面结构及性能,P. N. Luskinovich 等人研究了  $\text{SiW}_6$  和  $\alpha\text{-C:H}$  在纳米尺度上的记忆功能。M. E. Hawley 研究了用溅射法沉积的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  膜,测出了不同基底、压强、温度及氧含量与生长情况的关系曲线。目前,在基底表面上操纵原子的工作已达到了很高的水准。F. Grey 等人对  $\text{Si}(111) 7 \times 7$  表面施以电压脉冲进行刻蚀,同时用示波器对整个过程进行监测。其结果显示,原子的拔出是由电场导致的,而不是电流诱导的。H. Uchida 等人测量了  $\text{Si}(111) 7 \times 7$  面上吸附原子的拔出几率随吸附位置的关系。黄德欢等人不但能将单个硅原子拔出  $\text{Si}(111) 7 \times 7$  表面,还能将其再安装在原来的位置,其成功率为 20%。有些小组还用 SPM 探针来制作某种特殊结构。A. L. de Lozanne 等人用化学蒸气沉积法制作出一条纳米宽度的镍导线,用四引线法测出

其电阻率与镍块材的电阻率非常接近。庞世谨小组用金刚石制作成 STM 针尖,并用这种针尖进行纳米级表面机械加工。

综观这次大会,我们可以发现,国际上 SPM 领域的研究水平正在迅速提高,由几年以前简单的形貌观察,迅速走向系统而深入的研究阶段。各个研究方向都在由静态结构的观察发展到对动力学过程的研究;在应用 SPM 的几乎所有的相关学科里,人们都更加重视针尖与样品相互作用与成像之间的联系,更加关注 SPM 图像与真实系统之间的微观联系和细致差别,因为这将直接影响到人们对所获得的 SPM 数据的解释;人们在研究中普遍重视提高成像质量,提高分辨率,强调数据的可靠性和可重复性。所有这些趋势也正反映了 SPM 作为一门新兴的学科,正在走向成熟。

本届大会论文集待经过审查编辑后,将在 1994 年 J. Vac. Sci. Technol. B 的 5/6 月份合订本上发表。

## 中国物理学会第五届《物理》编辑委员会名单

**主 编** 王殖东\*(1991—1994)

**副主编** 聂玉昕\* 胡伯清\* 阎守胜\* 冯禄生\*(1991—1994)

**编 委** (以姓氏笔划为序)

(1991—1994)

王 迅 王新林 邓祖淦 白春礼\* 孙汉城 许振嘉 陈难先 陈润生 汪世清  
肖定全 宋菲君\* 李国栋 杨福家 吴自勤 杜祥琬 闵乃本 张元仲\* 张 泽  
周 清 周炳坤 赵忠贤 赵凯华 柳百新 姚凯伦 顾以藩

(1993—1996)

王 龙 羊国光 麦振洪 陈正豪 范希武 张 杰 张希成 钱祖文 黄 昀

(\*为常务编委)

**编辑部** 冯禄生 田淑琴 李世蓉 何凤杰

**编辑部地址** 中国科学院物理研究所

北京 603 邮政信箱(邮政编码 100080)