

扫描隧道显微镜对表面科学的巨大推动*

杨威生 盖 峰

(北京大学物理系, 北京 100871)

摘 要 扫描隧道显微镜问世于 80 年代初, 并以前所未有的直观性揭示了研究多年而未获答案的 Si(111)7×7 表面结构, 从而引起了包括表面科学家在内的科技界的极大兴趣. 在此之前, 用于表面科学研究的方法虽不计其数, 但能像扫描隧道显微镜那样可给出表面的原子分辨实空间像, 能对表面作局域、动态、多功能研究, 甚至可以兼作表面制备的方法却几乎没有. 文章通过我们近年来研究中的一些实例说明了扫描隧道显微镜对表面科学的巨大推动.

关键词 扫描隧道显微镜, 表面科学, 表面结构, 表面加工

Abstract The impact of scanning tunneling microscopy (STM) on surface science since its inception in the early eighties is discussed with reference to our own results. In particular, we review the role of STM in studies of single crystal surfaces with long range order, the kinetics of individual local features, and the local nanoscale modification of surfaces.

Key words scanning tunneling microscopy, surface science, surface structure, surface modification

生产实践是科学发展的原动力, 而科学的发展又会而且也应该反过来促进生产实践水平的提高. 人类从事的与表面有关的生产实践如催化、防腐、润滑、材料生长等自然就决定了表面科学的主要研究内容应该是与这些过程紧密相关的各种表面缺陷, 如台阶、折曲、增原子、空位、吸附物、在表面露头的位错及相关的应力场等等, 尽管作为这些缺陷存在和活动的“舞台”或衬底, 即无缺陷的表面也应该是它研究的对象. 但是, 在扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, 简称为 STM) 问世前的表面科学的发展都似乎是主次颠倒的^[1,2]. 这种颠倒清楚地表现在表面科学的样品 (即表面) 制备上: 在作任何研究之前, 先用离子轰击清洁表面, 然后加热 (退火) 使表面原子排列有序化, 这样重复多次, 直至用低能电子衍射 (LEED) 看到很好的衍射图为止, 即在很暗的背景上看到很明锐的衍射斑点, 这说明表面原子已排列成单一的二维点阵. 之后, 各种不同的表面灵敏测试方法被用来研究这样有很好的单一长程序

的表面的原子和电子结构等等^[3,4]. 当然, 即使在这样有很好长程序的表面上也不可避免地会有各种缺陷, 但它们似乎并不引起表面科学家的多大注意. 不过这种颠倒的责任并不在于表面科学家. 在 STM 问世前, 他们用来探测表面的手段是各种微观粒子束, 如电子、光子、离子和原子束, 而这些粒子束在最佳的情况下也不能聚焦成小于几十纳米的束斑, 从而不可能用来研究表面缺陷, 尤其是单个的原子尺度的缺陷. 正是因为这一颠倒, 使 STM 问世前的表面科学对有关的生产实践很少有什么指导作用.

STM 问世于 80 年代初, 并很快对科技产生了巨大的冲击, 其发明者 Binnig 和 Rohrer 因此获 1986 年诺贝尔物理奖^[1]. 其实 STM 的原理并不复杂^[2], 它是用一根缝衣服的针那么大小的针的尖在样品表面往复扫描来探测表面的, 很象盲人用指尖阅读盲文的样子, 所不同的

* 1995 年 10 月 6 日收到初稿, 1995 年 11 月 15 日收到修改稿.

是它的真正起作用的针尖往往只有1个或几个原子的大小,所以它可以用来检查表面的原子尺度的起伏,获得原子分辨的图像. STM的另一个与众不同之处是它的针尖并不与被观察的表面接触,而是有一两个原子大小的间隔. 当在针尖和样品之间加上一个电压(常称偏压),就会有很弱的电流穿过这个小小的间隔,这样的电流常称隧道电流,以区别于导体接触时产生的电流. 在偏压不变时,针尖离表面越远,隧道电流就越小,因而在样品表面来回扫描的针尖可以通过隧道电流来感知样品表面的小到原子尺度的起伏. STM这个名字就是这样来的. 图1是用我们自制的STM获得的金表面的一张原子分辨图像,其中每1个小凸起都是一个金原子的像. 有趣的是在这个表面上,金原子并不是排列在一个呆板的平面上,而是有着丰富的起伏变化. 另外,从图上我们还可以看到10来个特别亮的(也就是凸起的)原子,这些是吸附在金表面上的别种原子,也就是上面提到过的吸附物或统称缺陷. STM的这种既能揭示表面原子的长程有序排列,又能揭示表面上单个原子尺度缺陷的能力正是表面科学的其他分析手段所缺乏的.

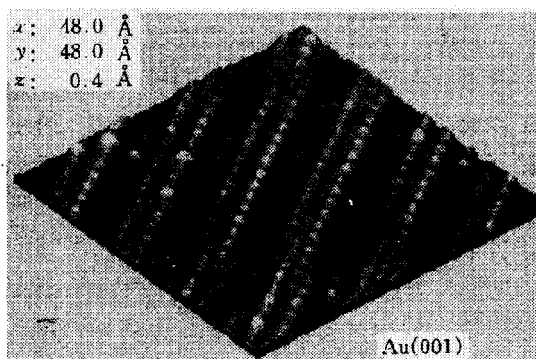


图1 Au(001)表面的STM像

(视野4.8nm×4.8nm,总高度起伏0.04nm)

前面已经说过,在STM问世之前,由于缺乏研究表面缺陷的有效手段,表面科学主要研究的是有很好长程序的表面. 所以,我们先来说说就是在表面科学的这个“传统”领域里,STM的出现也使研究变得更富有成效. 最明显的例子是STM在Si(111)7×7重构表面结构研究中所起的巨大作用. 硅表面由于在应用及

基础研究两方面的重要性而受到特别的重视,而Si(111)又是硅的几个最重要表面之一. 表面的原子为了降低能量往往不能取体内的位置,而要重新排列(重构)或移位(弛豫),使表面原子的周期性发生变化,在Si(111)表面,重构使表面晶格的周期在两个基本方向上都是体内周期的7倍. 也就是说,Si(111)7×7重构表面的元胞是体内元胞的49倍. 可以想象,在没有原子分辨像的情况下,要弄清这么复杂的重构表面的原子结构是多么困难. 难怪自从用LEED知道Si(111)表面要重构成7×7以后的20多年里,尽管用了全部可用的分析手段,直至十分昂贵的同步辐射,这个表面仍是一个谜,甚至都不清楚这个重构表面到底是像崇山峻岭还是像池中的涟漪. 1983年, Binnig和Rohrer等发表了第一张Si(111)7×7表面的原子分辨STM像^[5],揭示出它的每1个元胞里有12个山形凸起和1个深深的凹孔. 之后仅仅两年,这个表面的结构就被弄得清清楚楚了^[6].

那么为什么STM会使十分复杂的重构表面的研究变得富有成效呢? 首先,它能告诉我们表面的许多结构特征. 例如, Si(111)7×7的1个元胞有12个凸起和1个凹孔; Ge(111)4√3×4√3-In(这是由In原子在Ge(111)表面上形成的一种复杂重构)的1个元胞由3个小块构成,每1个小块里又有10个左右的原子成六角排列等特征^[7]. 而从LEED等其他方法是根本无法知道这些细节的,至少知道得不会这么具体而细致. 其次,在STM实验里,我们可以改变偏压的大小甚至极性来收集一系列的STM图,这些不同的STM图从不同的侧面向我们提供表面的信息^[8]. 此外,用这同一套STM装置,我们还可以获得其他不同而又有关联的图,如局域态密度图、功函数图和差分图等. 从中我们又可获得更丰富的关于表面的信息. 信息是认识的基础,虽然它们并不就是认识. 为了理解这些信息,我们就会更主动地将它们与用其他各种方法(包括理论研究)获得的信息和解释加以比较^[9],而用STM获得的这些信息又会刺激其他方法的研究,这就会全面地

促进对一个表面的研究和认识. 最后, 我们还要指出, 有的时候 LEED 等衍射方法甚至连表面的长程序也说不对. 这种情况虽不经常出现, 但我们已经不只一次见到. 例如从 STM 看到的 Ge(001) $c(8 \times 4) - \text{Pb}^{[8]}$ (见图 2(b) 的上半部分), 在 LEED 看来却是 4×1 . 又如从 STM 看到的 Ge(001) $c(10 \times 4) - \text{Pb}^{[8]}$, 在 LEED 看来则是 5×1 . 出现这种情形的原因是 STM 对表面的最上层十分敏感, 而 LEED 却对表面的较深层也敏感. 在上述两例中, 表面的绝大多数原子的确是像 LEED 看到的那样作 4×1 或 5×1 排列, 但最表层的那些原子的排列却像 STM 看到的那样^[8].

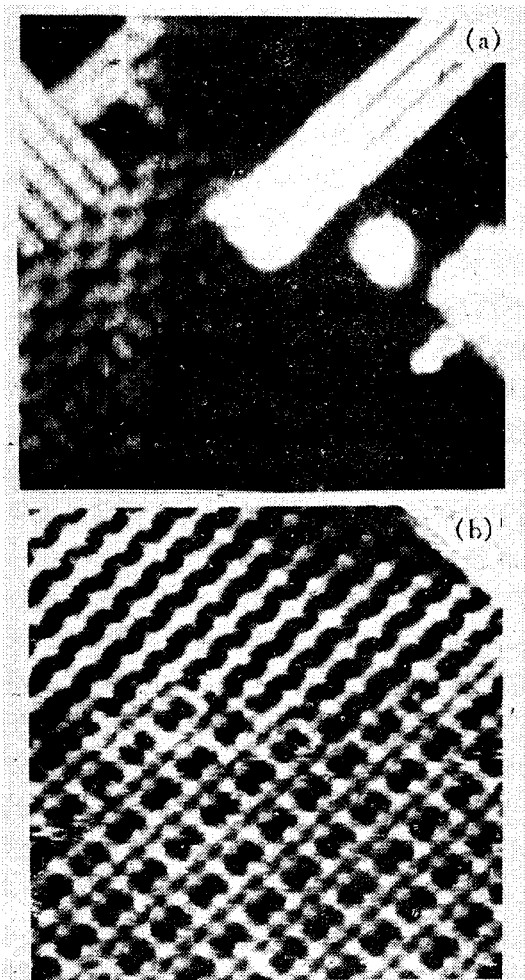


图 2 蒸镀有 Pb 的 Ge(001) 表面上获得的 STM 图
 (a) 约半个单层 Pb, 视野 $15\text{nm} \times 15\text{nm}$;
 (b) 约一个单层 Pb, 视野 $21.5\text{nm} \times 21.5\text{nm}$

现在我们回头来看看由于 STM 能以高分辨或原子分辨看到局部结构甚至单个表面缺陷而给表面科学带来的巨大变化. 正如我们在开头时就说过, 表面科学本应十分关心各种表面缺陷和局部结构的研究, 难怪它一旦找到了 STM 这样一个专门为了这种目的而研制的有效工具以后, 就以近乎疯狂的热情将自己设入这种研究之中^[9-17]. 这一点从近年来《Physical Review Letters》这一物理学界的首席刊物上的论文动向可以清楚地看出: 表面物理的论文以 STM 为主流, 而其中的 90% 以上又致力于缺陷或局域结构的研究. 实际的表面, 即使是能看到 LEED 图的表面也会比我们从事 STM 研究前所能想象的要复杂. 图 1 和图 2 就是很好的例子. 图 2 是从蒸镀有 Pb 原子的 Ge(001) 表面上获得的像^[8]. 图 2(a) 中部分区域 (大片较暗的地方) Ge(001) 表面未被 Pb 原子覆盖而仍裸露着, 所以仍可看到二聚体 (椭圆小斑) 构成的列. 右边最亮的结构以及左边类似的结构是 Pb 原子形成的 2×2 局域结构, 左边中间的链状结构则是 Pb 原子形成的另一种局域结构. 在图 2(b) 中可以同时看到两种不同的长程有序结构的共存, 在右上角还可以看到一角台阶. 从相继的 STM 图还可以知道这些共存的局域结构或长程有序结构还会互相转变, 甚至是在室温之下有时也会发生. 从缺陷的高分辨图、它们的共存、相对位置、互相转变等, 可以对它们有相当深入的了解^[7,8]. 但这些缺陷或局域结构却不能被 LEED 发现, 或顶多只能表现在 LEED 图的背景较高这一点上. 如果共存的两个或几个有长程序的结构都不是少数, 那么它们总的 LEED 图将是它们各自的 LEED 图的叠加, 从而会是十分复杂的有时甚至是很难辨认的. 有时表面虽然只有一种长程序结构, 但在整个表面上会有多种不同的取向, 即存在众多小畴, 这时也不能指望用 LEED 找出表面的结构. 也有时表面的结构虽处处相同, 但却没有严格的长程序. 对这种表面, LEED 显得完全无能为力, 但用 STM 却可以很好地找出表面结构的各种细节. 图 3 就是这样一例. 将少量钢蒸

镀到 Ge(111)表面上后,表面看起来如图 3(a)所示^[7].顺着上下的条纹看去,表面有周期性的结构;但从横向看,它虽然是由相同的单元构成,却有不同的宽窄.从 STM 研究我们确定这个表面上的原子排列如图 3(b)所示^[7].其中大圆表示锗增原子,中等的圆圈表示铟原子,最小的圆表示下面的锗原子,短黑线表示重构中所

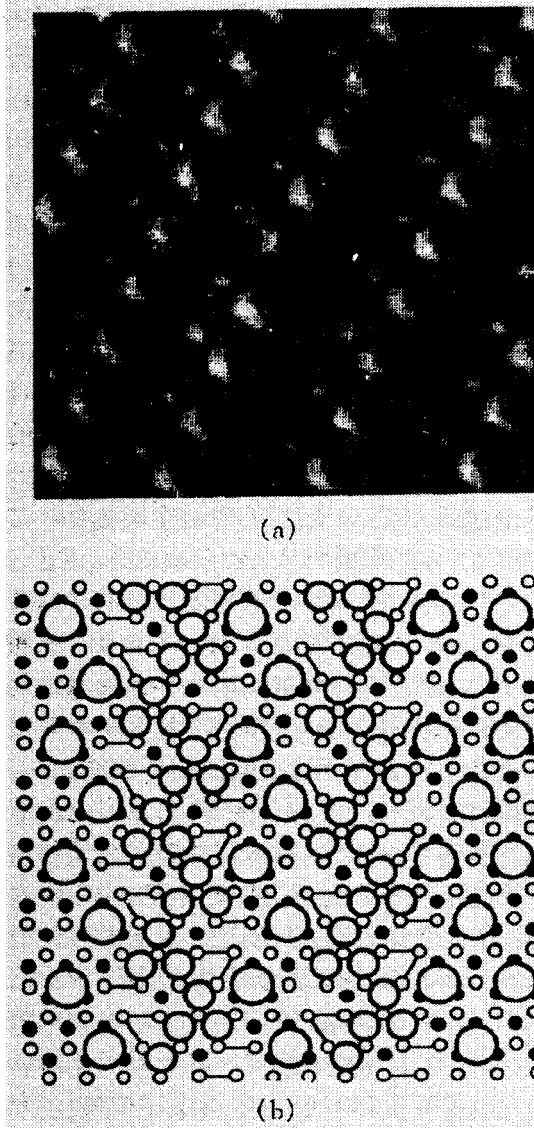


图 3

- (a) 蒸镀有约 0.4 个单层 In 的 Ge(111) 表面的 STM 像, 可见条状结构. 视野 $11\text{nm} \times 11\text{nm}$;
 (b) 条状结构的原子结构模型

出现的键. 不用 STM 要知道这么复杂的表面的结构是不大可能的. 至于单个缺陷, 如空位、位错及它们附近的局域应力场等, 那更是 STM 的用武之地了. 例如我们用 STM 发现清洁有序的 Ge(001) 2×1 重构表面上的二聚体空位喜欢结合成 3 个一组, 在这 3 个二聚体空位中间有 1 个二聚体将它们分割成二加一. 通过对这种由三个二聚体空位构成的复合体的仔细的观测, 结合已经确定的理论分析, 我们指出了这种复合体的成因以及内部的原子结构^[15]. 又例如我们不仅可以看到在 Au(001) 表面上露头的刃型位错段、它们的缓慢运动, 还可以通过对表面的摩尔条纹的测量以及模型计算, 推算出推动这些位错运动的微弱的应力场(或应变场). 这样的例子是大量的, 有兴趣的读者可以阅读《Physical Review Letters》等杂志.

用 STM 研究单个缺陷的动态过程是表面科学的又一个刚刚出现但却十分引人注目的新动向. 这一动向起源于两方面: 一方面物质和运动是不可分离的, 所以对物质世界的研究也就是对物质运动的研究, 不论所研究的是宏观、微观或介观世界; 另一方面, STM 恐怕是各种表面研究手段中 fastest 的一种了, 而且还在变得越来越快, 不久可望超过电影的速度. 当然, 每秒钟 20 幅图的电影速度对许多表面过程如金表面上单个原子甚至折曲或台阶的运动来说仍然是太慢了. 在这种情况下, 为了能一步步地观察上述这些过程, 要降低样品温度以使过程减慢. 但是, 若要想观察硅表面上单个原子、空穴、它们构成的小集团或甚至台阶的运动, 则需升高样品的温度, 以加速这些运动过程, 以便在不太长的时间里能看到足够多步数的运动来作统计处理. 这样变温 STM 就应运而生了. 另外, 变温测量能使我们测量热激活过程的激活能位垒等, 更深入了解过程的机理. 最近我们成功地观察到室温下 Ge(111) 的中温相表面上增原子的扩散. 我们发现, 即使在室温下, 在这个表面上成串成环的增原子会先后依次扩散到相邻的位置上去, 所有这些扩散运动的方向都是 $\langle 011 \rangle$, 而结果则是使增原子的排列发生变

化,从而使某些畴增大,某些缩小,某些则会移位^[16]. 图 4(a)和(b)分别是一串增原子(带有黑点的)运动前和后的 STM 像. 图 4(c)则是扩散运动的示意图,其中带断面线的大圆表示锗增原子,白色小圆代表衬底的锗原子. 白色大圆表示(a)中带黑点的增原子,在(b)中它们依次沿箭头的方向扩散到相邻的位置上去了. 由于篇幅所限,我们略去了中间过程的 STM 像. 除了能发现增原子的扩散运动外,我们还能从实验上测出增原子在一个位置上停留的平均寿命,由此我们测出了增原子扩散的激活能位垒

为 $0.83 \pm 0.02\text{eV}$, 与第一性原理的计算值 0.8eV 相符极佳. 另外,最近我们还发现覆盖有锗的 Ge(001)表面在 300°C 左右的温度下退火半小时后整个表面会变成山地似的起伏不平,而不再是原来的表面了^[17]. 这种现象称为小面化. 显然,平坦的表面全部小面化的过程必定是大量原子作相当远距离扩散的过程. 在半小时左右要完成这个过程,有关的原子扩散一定是非常快的. 为了观察这一壮观的原子“群众运动”,我们正在建造更新的高温高速 STM 系统,希望不久将能开始这一有趣的研究.

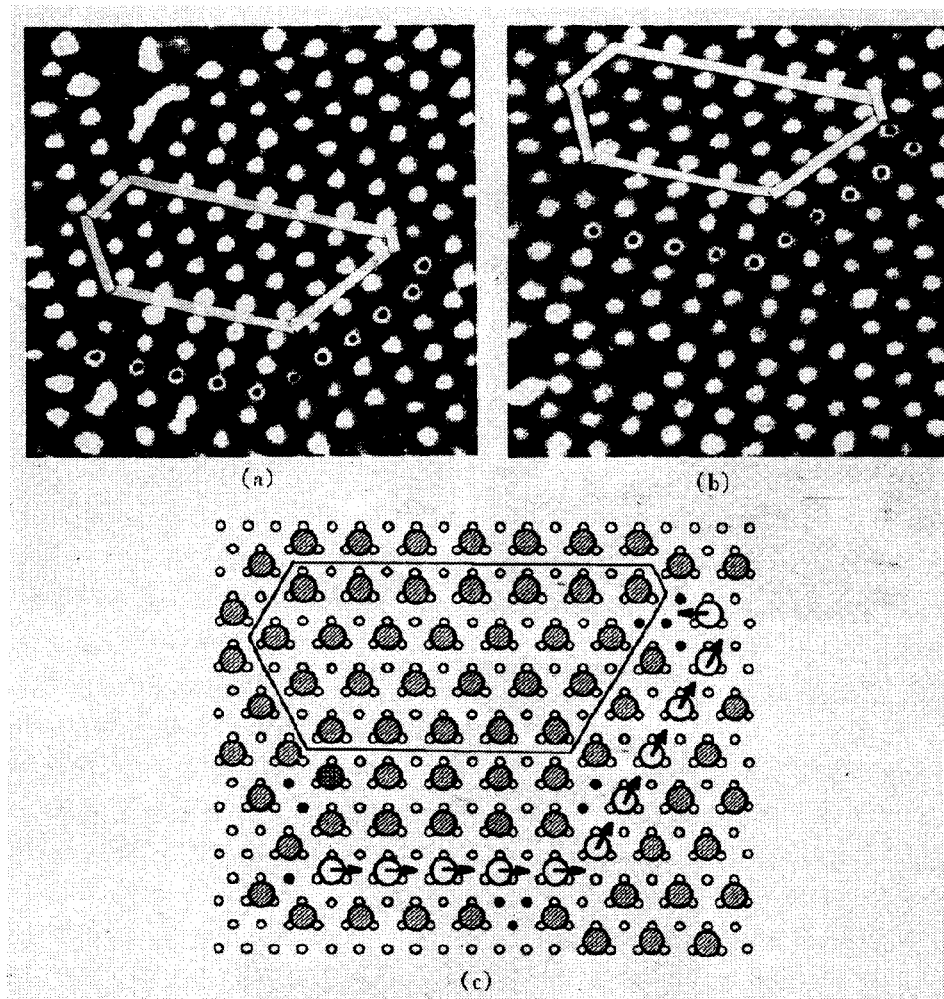


图 4

[(a)和(b)为先后两幅从 Ge(111)中温相表面上获得的 STM 像,视野 $8.6\text{nm} \times 8.6\text{nm}$, 图中白边框住的那个畴在两图中是相同的,白点都是锗增原子,带有黑点的增原子的位置在两幅图中由于扩散而发生了变化;(c)为(a)和(b)中增原子扩散的示意图]

上面谈到的 STM 的种种独特的性能及这些特性对表面科学的巨大推动已经是非常引人注目的了,但 STM 的更诱人之处恐怕还是它能对表面作纳米尺度局域加工的能力了. STM 之所以具有这个能力,不仅是由于它的针尖位置是高度可控的,还由于它的尖端是很尖的,所以在几伏特的偏压下,针尖附近的电场强度就可达到 10^8V/cm ,而电流密度则可达 10^5A/cm^2 .此外,当针尖与样品很近时,二者间还会有相当强的作用力.正是这个能力使 STM 在问世不久就引起纳米科技界的极大兴趣.如今它已被用来在样品表面上搬运单个吸附原子,让它们排列成预先计划好的图形;尝试构成单原子开关;在预定的地方摘除和植入单个原子或原子团簇等等.在这个方向上我们实

验室也作了不少尝试.例如,我们曾尝试用针尖去推动在石墨(HOPG)上的金岛.这些小金岛是通过将金蒸镀到 HOPG 衬底上而形成的,它们和衬底的相互作用很弱.为了推动这些金岛,我们采用较小的偏置电压和较大的隧道电流,以使针尖十分接近金岛的表面或者刚刚接触,然后有目的地移动针尖,针尖下的金岛就会被推动.移动以后再将偏压加大,隧道电流减小,针尖就会略为离开金岛,从而又可以用来扫描成像,以观察刚才操作的效果了.图 5 就是一组这样的 STM 图.在获得图 5(a)后,将针尖下压并沿箭头所示路径移动,其结果是有关的一个岛被拉到期望的位置上,即图 5(b)中的新位置上.然后再按图 5(b)中箭头推动同一岛,结果该岛又被推到预期的图 5(c)中新位置

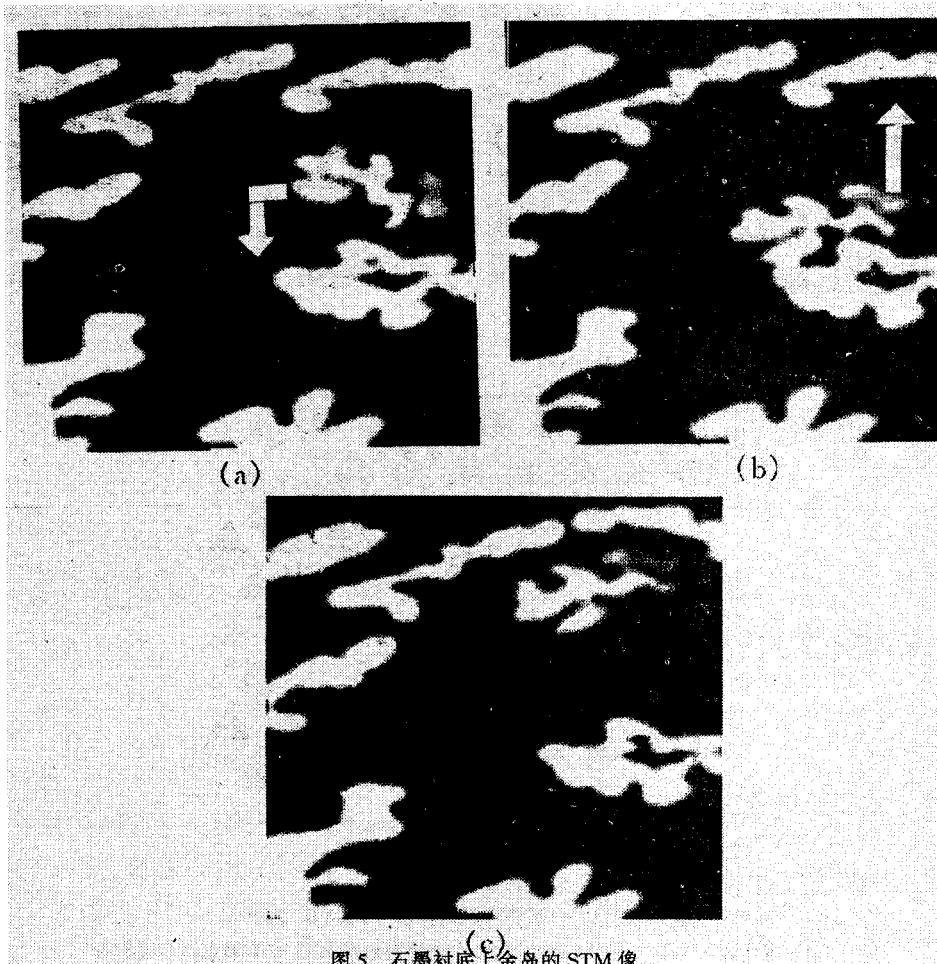


图 5 石墨衬底上金岛的 STM 像

(视野 $177.5 \text{nm} \times 177.5 \text{nm}$, 成像偏压 1500mV , 隧道电流 0.3nA)

上去了。这一成功的尝试预示着制作纳米尺度的器件的前景, 从而是十分有趣的。

与纳米技术密切相关的是介观物理, 它研究尺度和物性都介于宏观和微观系统之间的所谓介观系统或纳米系统。纳米尺度的点、线、环等都是介观物理研究的对象。可以想象, 要制造这种纳米尺度的小系统是不容易的, 所以至今介观物理的发展似乎都是理论走在实验前面。由于 STM 能在表面作纳米尺度的操作、修饰、加工, 自然在介观系统的制造上被寄予厚望。从理论上已经预期两个金属电极间的很小尺度的接触(由于传输电流的电子穿过它时不会发生散射而常称为弹道金属点接触)的电导应该不是象大面积接触中那样随接触面积增大而逐渐增大, 却应该是呈阶跃上升的, 即量子化的。可以想象, 让 STM 的金属针尖逐渐逼近、

接触直至刺入金属样品的过程就是这样一个点接触形成和面积逐渐加大的过程。若能将这个过程的偏压和电流测出, 从而测出电导的增长过程, 应该就能验证电导量子化的预言。事实上, 近年来已有不少报道, 但由于实验数据误差较大及对数据的理解上存在一些问题而未有令人信服的定论。最近我们也作了这样的尝试, 由于原始实验曲线较好[图 6(a)为几条典型原始曲线], 以及正确地采用了统计处理的方法, 获得了电导的频率分布曲线[见图 6(b)], 主峰都出现在电导的量子单位($2e^2/h$)的整倍数上, 从而第一次真正证实了弹道金属点接触的电导是量子化的^[18]。尤其值得注意的是我们的实验是在室温下做的, 并且预期在更高温度下应该仍能看到电导量子化。

说到这里, 或许有人会问, 纳米技术和介观

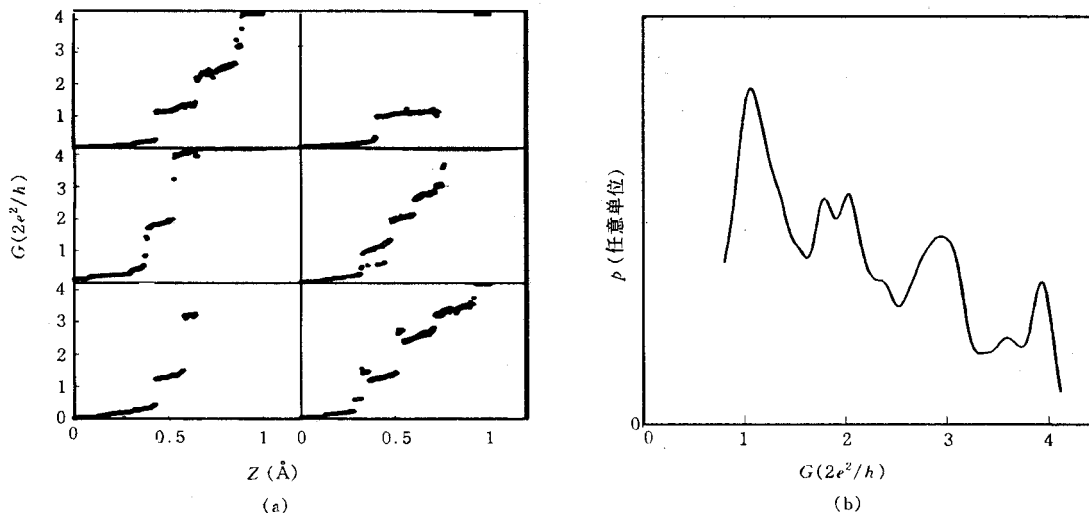


图 6

- (a) 在 STM 针尖逐渐压入样品表面时, 针尖和样品间的点接触的电导 G 随针尖下压距离 Z 的变化曲线;
 (b) 从 964 个电导值作出的几率分布曲线

物理并不属于表面科学, 为什么表面科学应该介入这些研究呢? 我们觉得笼统来说是的, 但是与表面有关的纳米技术和介观物理则显然是属于表面科学的研究范围。所以表面科学工作者应有的态度是不断扩大自己的研究范围, 而不是缩小, 尤其是不应该将蓬勃新生的科技领

域和问题推给其他学科而自己只做“传统的”表面科学工作。

综合上述, 我们觉得 STM 的问世已经并且还将继续推动表面科学的发展甚至给它带来革命性的变化。在这种形势面前, 国外的表面科学家已经以巨大的热情投入 STM 研究并获

得了喜人的成绩. 现在是我国表面科学家介入 STM 的时候了, 当然也是我国科技管理部门大力支持他们的时候了.

参 考 文 献

- [1] G. Binnig and H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.*, **59**(1987), 615.
- [2] L. E. C. van de Leemput and H. van Kempen, *Rep. Prog. Phys.*, **55**(1992), 1165.
- [3] J. F. Jia, R. G. Zhao, W. S. Yang, *Phys. Rev. B*, **48**(1993), 18101, 18109.
- [4] R. G. Zhao, J. F. Jia, W. S. Yang, *Phys. Rev. B*, **48**(1993), 5333;
R. G. Zhao, Yun Zhang, W. S. Yang, *Phys. Rev. B*, **48**(1993), 8462.
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et al., *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 120.
- [6] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**(1985), 1502.
- [7] Zheng Gai, R. G. Zhao, Yi He et al., *Phys. Rev. B* (已接受).
- [8] W. S. Yang, X.-D. Wang, K. Cho et al., *Phys. Rev. B*, **51**(1995), 7571.
- [9] Yanfang Li, Jianxun Mou, Junjue Yan et al., *Acta Physica Sinica* (Overseas edition), **2**(1993), 128, 139.
- [10] J. X. Mou, J. J. Yan, W. J. Sun et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**(1991), 1566.
- [11] Jianxun Mou and W. S. Yang, *Ultramicroscopy*, **42-44**(1992), 1025.
- [12] Hongbin Yu, Junjue Yan, Yanfang Li et al., *Surf. Sci.*, **286**(1993), 116.
- [13] Junjue Yan, Zhigang Li, Chuanyong Bai et al., *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 1390.
- [14] Junjue Yan, Honbing Yu, Zigang Li et al., *Chinese Sci. Bull.* (English edition), **39**(1994), 797.
- [15] W. S. Yang, X.-D. Wang, K. Cho et al., *Phys. Rev. B*, **50**(1994), 2406.
- [16] 盖峥、何谊、杨威生, 物理学报(已接受).
- [17] Zheng Gai, Hang Ji, Yi He et al., *Surf. Sci. Lett.*, **338**(1995), L851.
- [18] Zheng Gai, Yi He, Hongbin Yu et al., *Phys. Rev. B* (已接受).

探索生物大分子活动奥秘的光学手段*

唐 广 陈润生

(中国科学院生物物理研究所, 北京 100101)

唐 孝 威

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

摘 要 将先进的物理学技术, 尤其是光学技术应用于分子生物学, 进行生物大分子操纵、探测与成像, 会给生物学家们带来更强有力的实验武器. 文章主要介绍了光钳技术、近场光学技术和视频增强的光学显微术.

关键词 光钳, 近场光学, 近场扫描, 视频增强的光学显微术

Abstract An overview is presented of the application of state-of-the-art technology, in particular optical techniques, in molecular biology. The use of optical tweezers, near-field optics and video-enhanced light microscopy in the manipulation, detection and imaging of biological macromolecules is described.

Key words optical tweezer, near-field optics, near-field scanning, video-enhanced

* 1995年12月5日收到初稿, 1996年3月19日收到修改稿.