

扫描隧道显微镜功能化针尖对分子能级的选择成像*

邓智滔¹ 高利¹ 林晓¹ 程志海¹ 贺晓波¹ 路军岭¹ 季威¹ 时东霞¹
林海平² W. A. Hofer² 高鸿钧^{1, †}

(1 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

(2 Surface Science Research Centre, The University of Liverpool, Liverpool L69 3BX, United Kingdom)

摘要 文章提出了一种通过修饰 STM 针尖使其功能化,调节扫描隧道显微镜(STM)的扫描偏压范围,实现对分子能级的选择性成像的方法.二萘嵌苯分子在 Ag(110)表面上自组织形成的有序单层膜主要是通过分子的 π 电子态成像,而被二萘嵌苯分子修饰的 STM 针尖的能级失配于基底上吸附的分子的能级,从而只对分子的部分能级成像.这个结果为有机界面电子输运测量提供了一种更好的能级选择方法.

关键词 分子能级的选择性表征 扫描隧道显微成像 功能化 STM 针尖 二萘嵌苯

Selective analysis of molecular states by functionalized scanning tunneling microscope tips

DENG Zhi-Tao¹ GAO Li¹ LIN Xiao¹ CHENG Zhi-Hai¹ HE Xiao-Bo¹ LU Jun-Ling¹
JI Wei¹ SHI Dong-Xia¹ LIN Hai-Ping² HOFER W A² GAO Hong-Jun^{1, †}

(1 Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(2 Surface Science Research Centre, the University of Liverpool, Liverpool L69 3BX, UK)

Abstract Selective analysis of molecular states in scanning tunneling microscopy (STM) has so far been achieved in a few cases by tuning the bias range of the STM in high resolution measurements. Perylene adsorbed on Ag(110) is imaged mainly through the π -states of the molecule. By functionalizing the STM tip with a perylene molecule a mismatch is created between the energy levels of the STM tip and the molecule adsorbates, so that only the metal states of the underlying silver surface are imaged. This method opens a route for better energy selectivity in electron transport measurements through organic interfaces.

Keywords selectivity of molecular states, scanning tunneling microscopy imaging, functionalized STM tip, perylene

吸附在金属表面上的有机分子电学性质的研究在纳米科技、电化学、生物化学和异质催化等领域具有重要的意义,从而引起了广泛的兴趣^[1],例如酞菁与卟啉系列分子在研制光电二极管、场效应晶体管等方面有着广阔的应用前景,而二萘嵌苯分子更是在制备纳米光点材料、光电材料上有着重要的应用价值.自从1982年扫描隧道显微镜(STM)被发明以来,STM在表面科学领域里被广泛地应用,现已

经成为这个领域里最重要的工具之一. STM的分辨能力现已达到了纵向分辨率0.1 Å 横向分辨率1 Å 的水平,具备了研究纳米体系电学性质的能力.近期的一些工作报道了选择性地测量单个的分子能级或金属能级^[2],这些实验对分子电子学和研制纳米器

* 国家自然科学基金(批准号 90406022)资助项目

2006-06-14 收到初稿 2006-08-16 收到修改稿

† 通讯联系人. Email: hjgao@aphy.iphy.ac.cn

件有着重要意义^[3,4]。但是,金属表面、有机吸附物与金属针尖之间电子态的复杂耦合往往使 STM 不能对分子能级和金属能级选择性地成像。然而,被有机聚合物修饰的金属电极却表现出良好的能量选择性,这可以参考在电化学方面的一些工作^[5]。这种方法应该也可以用来制作对分子和基底能级敏感的功能化针尖。我们通过调节 STM 的扫描偏压范围,在高分辨的成像实验中,实现了对分子能级的选择性成像,所得结果发表在 *Physical Review Letters* 2006 96 :156102,现简要介绍如下。

在这篇文章里,我们使用低温扫描隧道显微镜(LT-STM)和密度泛函理论(DFT)证明了通过吸附一个二萘嵌苯分子改变针尖电子态结构,然后在连续地改变扫描条件(比如扫描偏压和隧穿电流)过程中,可以选择性地对二萘嵌苯的能级成像。这个过程为区分吸附物与金属基底各自的能态提供了一种新的方法。

实验是在超高真空分子束沉积与低温扫描隧道显微镜联合系统里进行的。系统真空度好于 3×10^{-10} mbar。在超高真空环境下,利用氦离子轰击(1keV,20min)和700K加热退火(20min)来清洁银表面,然后用 STM 来确认银表面的清洁程度。在395K下,二萘嵌苯分子被蒸发然后沉积到干净的 Ag(110)表面上。

已报道的低能电子衍射(LEED)实验表明,在 Ag(110)表面上,二萘嵌苯分子的吸附构型并不依赖于表面覆盖度^[6]。一个单分子层(ML)的覆盖度对应于每平方厘米 5.0×10^{13} 个分子。为了减弱分子间作用力的影响,我们选择 0.6ML 覆盖度,采用第一性原理来计算二萘嵌苯分子在 Ag(110)上的最优构型。我们一共分析了 20 种具有不同吸附位置和分子取向的吸附构型,发现当分子中间的苯环位于最顶层银原子正上方,而且分子长轴平行于银原子链时是最稳定的构型,如图 1(a)所示,分子中心位于 Ag(110)表面第二层银原子正上方,分子的长轴平行于 Ag(110)表面的 $[\bar{1}10]$ 方向。经计算,每个分子的吸附能是 -0.53eV ,这与以前的实验结果一致^[6]。当前情况下,分子与基底间如此弱的相互作用是由于费米面处分子能级与银基底能级的失配造成的。图 1(b)是吸附在 Ag(110)上的二萘嵌苯分子的电子态密度。

在小的覆盖度下,二萘嵌苯分子间距离都很远,钨针尖可以轻易地从银基底上拾起一个分子。因为

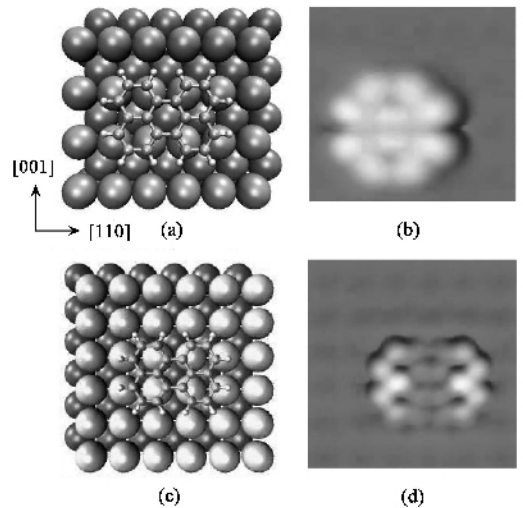


图 1 (a) 二萘嵌苯分子在 Ag(110)上最稳定吸附构型;(b) 吸附在 Ag(110)表面上的二萘嵌苯分子的电子态密度;(c) 二萘嵌苯分子在 W(100)表面上的吸附构型;(d) 吸附在钨表面的二萘嵌苯的电子态密度(相对于费米能级从 -0.7eV 到 $+0.7\text{eV}$)

钨的惰性不如银,所以二萘嵌苯在钨上的吸附能明显的更高。通过计算二萘嵌苯在 W(100)表面上的吸附能,可以得出单个分子在针尖上的吸附能高于 -8eV 。因此,在用大的隧穿电流亦即针尖与样品表面距离很近时扫描低覆盖度的样品,再考虑到针尖表面的凹凸不平,针尖可以很容易地吸附分子而功能化。实验中,在 STM 扫描初期,图像上的分子表现为表面上的突起。当我们在 STM 针尖上加一个电压脉冲来处理针尖后,STM 图像上的分子突起转变成了凹陷。很明显,后来的图像是由另一个不同的针尖得到的,我们推测是针尖拾起了一个二萘嵌苯分子而功能化形成特殊图像。

为了证明我们的推断,我们采用第一性原理计算了在 W(100)表面上二萘嵌苯分子(图 1(c))的电子态密度。如图 1(d)所示,二萘嵌苯分子的 π 轨道完全与钨金属基底的电子态耦合,极大地改变了干净钨针尖的电子态。在把图 1(c)所示结构作为针尖模型来模拟 STM 图像时,我们发现改变二萘嵌苯分子在钨针尖上的吸附构型,比如平行于表面旋转分子和改变分子中心苯环的吸附位置,并不影响 STM 模拟的结果。这说明大部分的隧穿电流都从吸附的二萘嵌苯分子通过,从而钨针尖构型的影响可以忽略不计。

图 2 包括了三种有着不同特征的 STM 图像,我们使用上面所说的 STM 针尖对 STM 图像进行了模

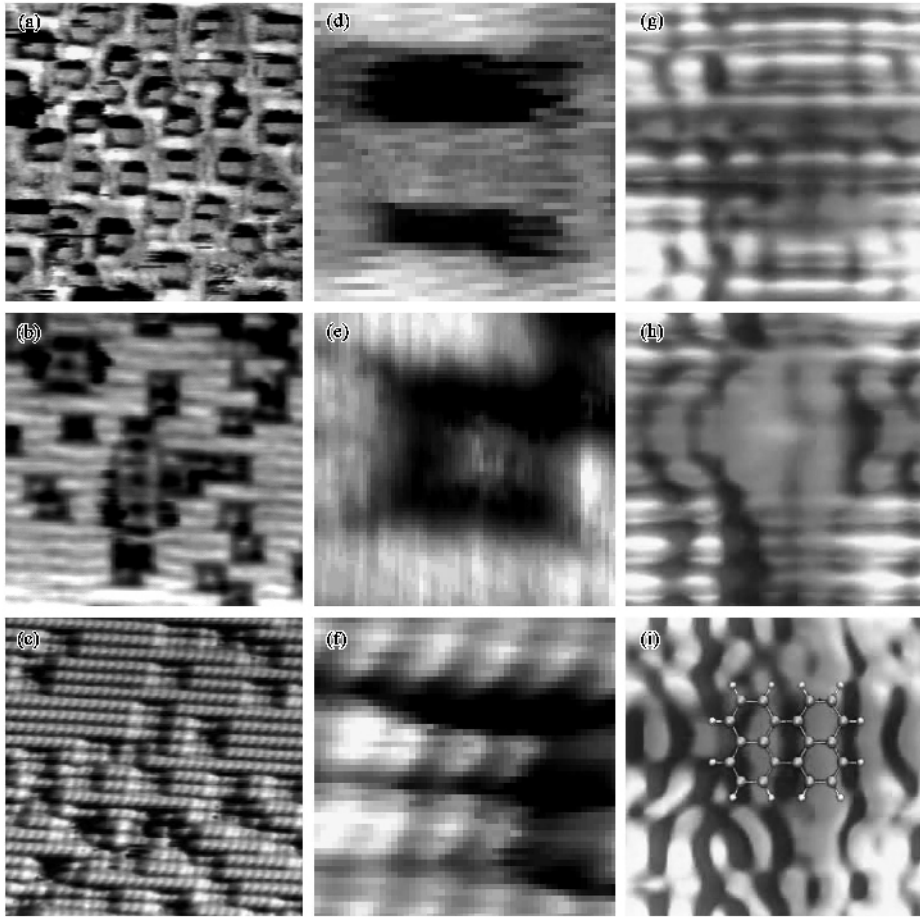


图2 (a)–(c)为吸附在Ag(110)表面上的二萘嵌苯分子的STM实验图像;(d)–(f)为(a)–(c)里的单个高分辨细节;(g)–(i)为采用功能化STM针尖模拟(d)–(f)的模拟STM图像(i)中还显示了二萘嵌苯分子在银(110)表面上的具体位置(扫描参数:(a)10 nm × 10 nm, 0.5 ML, $V = -0.8$ V, $I = 27.5$ pA;(b)7.9 nm × 7.9 nm, 0.6 ML, $V = -0.67$ V, $I = 161.5$ pA;(c)10 nm × 10 nm, 0.3 ML, $V = -1.5$ V, $I = 149$ pA)

拟,所得结果与实验图像符合得很好,这也证明了我们的推断是合理的.在图2(a)中(偏压 -0.8 V,电流 27.5 pA),分子周围的银表面看上去凸了出来而二萘嵌苯分子则镶嵌在基底中.图2(d)是图2(a)的高分辨细节.图2(g)是我们采用功能化针尖的STM模拟图像.把偏压略降为 -0.67 V,电流升高到 161.5 pA(图2(b)),我们看到了银表面上沿着 $[1\bar{1}0]$ 方向排列的银原子,银表面表现为按行排列的银原子线.与图2(a)相比,这两种图像有着相同的特征:分子都是嵌在表面中的.如果偏压继续增大为 -1.5 V,在 149 pA的电流下,得到了银表面的原子分辨而吸附的二萘嵌苯分子表现为凹陷(图2(c)),这时的图像可称为倒逆像(与通常分子在表面上是突起的图像相对).图2(h)和图2(i)是在图2(b)和图2(c)条件下的模拟图像.所有的特征都被采用二萘嵌苯修饰的针尖进行的STM模拟所重

复.图2(h)中分子的中心部分仍然可见,而在图2(i)里则完全消失.其原因在于银表面态d带的态密度在 -1.5 V附近达到最大.在 -1.5 V偏压下,分子中心的凸起消失而STM图像只显示了银原子.这清楚地证明了这个功能化的针尖来源于吸附的分子.当基底上分子的能级与针尖能级失配而没有隧穿电流通过分子时,Ag(110)表面的d带逐渐提供了主要的隧道电子.

综上所述,我们报道了利用被二萘嵌苯分子修饰的STM针尖可以很容易地将吸附在银基底上的二萘嵌苯的电子态与银基底的电子态分开.针尖上吸附二萘嵌苯分子使针尖功能化可以得到高分辨的银表面态的图像.在不同的偏压和电流下,功能化的针尖可以对分子能级有选择的成像,有机分子功能化的针尖在有机界面电子输运测量方面开创了一种更好的能级选择方法.扫描隧道显微镜(STM)的成像过程是复杂的物理、化学过程,有些图像甚至无法

直接给出表面电子结构的信息. 我们通过对 STM 针尖状态实行人工控制, 以表征过去用常规方法无法得到的表面电子态结构. 这项工作大大加深了人们对 STM 成像机制的理解和对固体表面电子结构的认识.

参 考 文 献

- [1] Rosei F, Schunack M, Naitoh Y *et al.* Prog. Surf. Sci., 2003, 71 : 95
- [2] Lemay S G *et al.* Nature, 2001, 412 : 617
- [3] Joachim C, Gimzewski J K, Aviram A. Nature (London), 2000, 408 : 541
- [4] Emberly E G, Kirczenow G. Phys. Rev. Lett., 2003, 91 : 188301
- [5] Rubinson J F, Mark H B Jr. Conductive Polymers and Polymer Electrolytes : From Biology to Photovoltaics ; ACS, Washington D C, 2002
- [6] Seidel C, Ellerbrake R, Gross L *et al.* Phys. Rev. B., 2001, 64 : 195418

· 物理新闻和动态 ·

双光子复合量子态的隐形传输

量子态的隐形传输借助于粒子对的纠缠, 它在量子通信和量子计算中有重要应用. 相互纠缠的粒子之间关联极强, 无论两粒子相隔多么遥远, 它们的状态只能用二者的联立行为描述, 而不可能被单独描述. 中国科学技术大学郭光灿教授曾用身处异国的母女来比喻纠缠关联: 身在美国的女儿生下了自己的孩子, 生活在中国的母亲, 其身份自然地变更为母亲兼外婆. 也就是说, 女儿的变化必然决定母亲的变化. 1997 年以来, 单光子极化态的隐形传输已经分别在实验室内和户外(长距离)被实现. 所谓“隐形”是指, 在量子态从一个粒子(x 光子)传给另一个粒子(b 光子)的过程中, 不必事先知道 x 光子的态. 信息的发送者 Alice 与信息的接收者 Bob 共同拥有纠缠光子对(a 和 b), Alice 要把自己一边的 x 光子的极化态传给 Bob 一方的 b 光子. Alice 首先对 a 光子和 c 光子进行所谓“ Bell 态联立测量”, 由于 a 和 b 纠缠, 这一测量使 b 光子自动获得了关于 x 光子极化态的信息. 然后, Alice 把测量结果通过经典通道(如长途电话)告诉 Bob, 而 Bob 只需据此对 b 光子做一次变换, 便可使 b 光子具有与 x 光子初始态全同的量子态. 此时, x 光子初始态已因“ Bell 态联立测量”而被破坏, 因此上述传态不违背“量子态不可克隆”的限制.

最近, 中国科学技术大学潘建伟小组在隐形传态领域又取得了突破性进展. 他们首次实现了双光子(x1 和 x2)复合量子态的隐形传输, 并且 x1 和 x2 的初始态可以相互关联. 在实验中 Alice 拥有的(a1 和 a2)与 Bob 拥有的(b1 和 b2)形成两个纠缠对, 起并行传输通道的作用. 最终, (x1 和 x2)复合量子态传给了(b1 和 b2). 实验者巧妙地解决了一个个技术难题, 其中包括同时操控六光子纠缠态.

(戴闻 编译自 Nature Phys. 2006 2 : 655-678)



北京欧普特科技有限公司

光学元件库—欧普特科技

欢迎访问:

www.goldway.com.cn

北京欧普特科技有限公司严格参照国际通常规格及技术指标, 备有完整系列的精密光学零部件(备有产品样本供参考)供国内各大专院校、科研机构、实验室随时选用, 我公司同时可为您的应用提供技术咨询. 我公司可以提供美国及欧洲产的优质红外光学材料, 如硒化锌、硫化锌、多光谱硫化锌等.



- 光学透镜: 平凸、双凸、平凹、双凹、消色差胶合透镜等.
- 光学棱镜: 各种规格直角棱镜及其他常用棱镜.
- 光学反射镜: 各种尺寸规格的镀铝、镀银、镀金及介质反射镜, 直径 5mm—200mm.
- 光学窗口: 各种尺寸规格、材料的光学平面窗口, 平晶, 直径 5mm—200mm.
- 各种有色玻璃滤光片: 规格为直径 5mm—200mm (紫外、可见、红外) 及窄带干涉滤片.
- 紫外石英光纤: 进口紫外石英光纤, SMA 接口光纤探头, 紫外石英聚焦探头.

地址 北京市海淀区知春路 49 号希格玛大厦 B 座 306 室

电话 010-88096218/88096217 传真 010-88096216 网址 www.goldway.com.cn

联系人 徐勇小姐 陈锵先生 施楠小姐

Email xuyong@goldway.com.cn kevinchen@goldway.com.cn shinan@goldway.com.cn