



扫描隧道显微镜在表面化学中的应用

白春礼

(中国科学院化学研究所 北京)

摘要 根据隧道效应原理制成的扫描隧道显微镜,是近几年发展起来的一种用于物质表面研究的新仪器。它能够实时地得到在实空间中表面原子排列的图象和有关电子性质,可应用于表面形貌和与表面电子行为有关的物理、化学和生命现象的研究。本文介绍扫描隧道显微镜的基本原理,并结合几个具体实例介绍其在表面化学中的应用。

引言

1982年,国际商业机器公司苏黎世实验室的葛·宾尼(Gerd Binnig)博士和海·罗雷尔(Heinrich Rohrer)博士共同研制成功了世界第一台新型的表面分析仪器——扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope,以下简称STM)。它的问世,使人类第一次能够实时地观察到原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质,对表面科学、材料科学、生命科学和微电子技术的有着重大的意义和广阔的应用前景,被科学界公认为是表面科学和表面现象分析技术的一次革命。为此,他们与电子显微镜的创制者恩·鲁斯卡(Ernst Ruska)教授一起,荣获1986年诺贝尔物理奖。

与其它表面分析技术相比,STM具有以下优点:

1. 具有原子级分辨率。平行和垂直于表面方向的分辨率分别可达 1 \AA 和 0.1 \AA ,即可以分辨出单个原子。
2. 可实时地得到在实空间中表面的三维图象,不需要用试差模体进行对比计算(如LEED等),因而可用于具有周期性或不具备周期性的表面结构。这种可以实时观测的性能非常有利于对表面反应、扩散等动态过程的研究。
3. 可以得到单原子层表面的局部结构,而不是对体相的平均性质。因此可以直接观测到局部的表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置,以及由吸附体引起的表面重构等。
4. 可在真空、大气、常温、低温等不同条件下工作,甚至样品可浸在水、电解液、液氮或液氨中。不需要特别的制样技术并且探测过程对样品无损伤。这些特点非常适用于研究生物样品和在不同实验条件下对样品表面的评价,例如对催化机理、超导材料的超导机制、电化学反应过程中电极表面变化的监测等。
5. 在获得样品表面形貌的同时,亦可得到扫描隧道谱(STS),可用它研究表面的电子结构,如表面价电子轨道状态、表面电子陷阱、电荷密度波、表面势垒的变化和能隙结构等。

基本原理

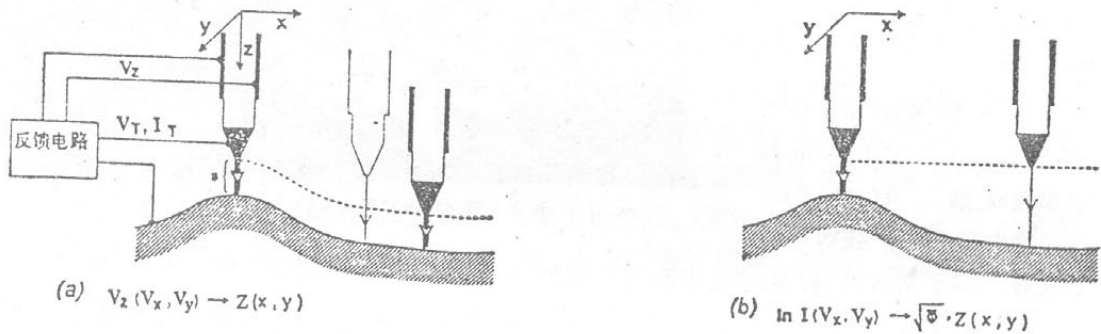
扫描隧道显微镜的基本原理是基于量子的隧道效应。将原子线度的极细针尖和被研究物

质的表面作为两个电极，当样品与针尖的距离非常接近时(通常小于1nm),在外加电场的作
用下，电子会穿过两个电极之间的绝缘层流向另一电极。这种现象称为隧道效应。隧道电流
 I 是电子波函数重叠的量度，与针尖与样品之间距 s 和平均功函数有关：

$$I \propto V_b \exp(-A\phi^{1/2}s) \quad (1)$$

V_b 是加在针尖和样品之间的偏置电压，平均功函数 $\phi \approx \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2)$ ， ϕ_1 和 ϕ_2 分别为
针尖和样品的功函数， A 为常数，在真空条件下约等于 1。

由上式可知，隧道电流强度对针尖与样品表面之间距非常敏感，如果距离减小 0.1nm，
 I 将增加一个数量级。因此，利用电子反馈线路控制隧道电流的恒定，并用压电陶瓷材料控
制针尖在样品表面的扫描，则探针在垂直于样品方向上高低的变化就反映出了样品表面的起
伏(图1a)。将针尖在样品表面扫描时运动的轨迹直接在荧光屏或记录纸上显示出来，就得
到了样品表面态密度的分布或原子排列的图象。对于起伏不大的样品表面，可以控制针尖高
度守恒扫描，通过记录隧道电流的变化亦可得到表面态密度的分布(图1b)。这种扫描方式
的特点是扫描速度快，能够减少噪音和热漂移对信号的影响。



(a) $V_z(V_x, V_y) \rightarrow Z(x, y)$

(b) $\ln I(V_x, V_y) \rightarrow \sqrt{\phi} \cdot Z(x, y)$

a) 守恒电流模式

图1 扫描模式示意

b) 守恒高度扫描模式

s 为针尖与样品之间的距离， I_T 、 V_T 为隧道电流和电压， V_z 为控制针尖在 Z 方向高度的反馈电压。

从(1)式可见，在 V_b 和 I 保持不变的扫描过程中，如果功函数随样品表面的位置而异，
也同样会引起探针高度(V_z)的变化。如样品表面原子种类不同，或样品表面吸附有原子、
分子时，由于不同种类的原子或分子团等具有不同的电子态密度和功函数，此时 STM 给出
的等电子态密度轮廓不再对应于样品表面原子的起伏，而是表面原子起伏与不同原子各自态
密度组合后的综合效果。STM 不能区分这两个因素，但用 STS 方法可将此两因素区分开来。
利用表面功函数、偏置电压 V_b 与隧道电流之间的关系，可以得到表面电子态和化学特性的
有关信息。

应 用

迄今为止，有关 STM 和 STS 的文章已发表六百余篇，涉及较多的应用实例。限于篇
幅，本文只介绍几个典型的例子。

1. 表面结构研究 物质的表面结构往往是十分复杂的，这是由于表面处于体相原子的
中止面上。这种特殊的状态造成表面几个原子层内原子的排列往往与体相不同。衍射分析方

法已经证实,在许多情况下,表面形成超晶格结构可使表面自由能达到最小值;即形成表面重构。Si(111)7×7重构是在30年前发现的,但原子重构后的空间排列细节一直没有定论。1983年初,宾尼发表了Si(111)7×7的STM象,得到了重构后表面原子排列的细节(图2)。7×7菱形单胞网格顶层有12个吸附原子“突起”;菱角处原子“下陷”,不存在吸附原子。STM象还揭示顶层原子下存在不均匀的波纹结构。

单晶的清洁表面由台面和台阶组成。现已查明台阶在表面化学反应中起着重要作用。STM象有助于我们对这些反应的认识。其后的STM研究观察到Si(111)7×7重构表面上有台阶,重构延伸到台阶的边缘,这是因为重构过程是从台阶处开始的。用其它分析技术都难以观察到关于表面台阶这种原子位置信息。

使用STM技术,IBM公司Watson研究中心的科学家还观察到Si(111)7×7表面的电子结构,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 化学键等信息。

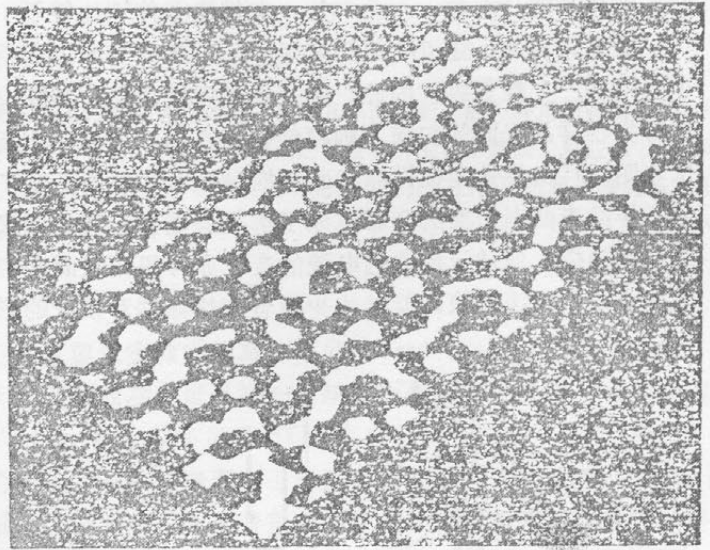


图2 硅(7×7)表面结构的STM象

科学家先后用STM研究了金、银、锗、铜、镍等金属不同晶面的形貌;石墨和一些金属卤化物的高分辨表面结构;砷化镓的表面原子排列并鉴别了砷和镓原子;由吸附体引起的镍表面重构;NH₃在硅表面化学键的形成;高温无机超导材料铌系和铋系的表面结构和能隙;原子簇化合物和有机金属化合物在晶体表面的吸附和扩散;有机导电材料TTF-TCNQ和(BEDT-TTF)₂Ag(SCN)₂晶体表面电子给体与受体的排布等等^①,为表面科学中首先要回答原子在哪里,它们又是如何运动的等最基本而且又是最难以回答的问题提供了解决的工具。

2. 生物样品 由于STM方法不需要高能电子束在样品表面聚焦,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,将STM用于生物样品的研究引起了生物学家的关注。但由于生物样品通常是极差的导体,加之生物膜表面的布朗运动,柔性链的存在使针尖与样品的相互作用是弹性的等复杂因素,限制STM象达不到较高的分辨率。尽管如此,STM对生物样品的研究也得到了一些较好的结果。已发表的文章包括在真空、大气和水溶液下DNA的研究,观察到丝状残基和环状结构,测定了双螺旋结构的周期。DMPC双层复型的波纹相结构和周期,细菌细胞鞘、球蛋白、噬菌体φ-29、Porin囊、RecA-DNA复合物^②、HPI天然二维蛋白晶体^③,骨胶原(形成三螺旋线状结构)等。

① TTF-TCNQ, tetrathiafulvalene tetracyanoquinodimethane
BEDT-TTF, bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene

② RecA-DNA, 一种蛋白与DNA的复合物

③ HPI, Hexagonally Packed Intermediate

中国科学院化学研究所用自行研制的 STM, 观察到了卵磷脂双层膜的表面结构, 首次观察到了磷脂头在膜表面的排列状态及间距, 并观察到了波纹相和岛状排列的周期。

3. 其它方面的研究动向 Munich 大学的 Behm 和 Hösler 等人用 STM 研究了在丁烯蒸气存在下铂表面的变化。他们选择铂表面的一个有很多台阶的区域。他们观察到在开始暴露于蒸气中时, 碳原子在台阶附近沉积, 然后逐渐扩散远离台阶, 直到它们完全覆盖了台面。这种细节在对催化反应的理解中是重要的。氧在 Ni(110) 表面上吸附的 STM 研究表明, 在 (110) 面和 $[1\bar{1}0]$ 方向上存在一系列 (2×1) 结构和未被氧覆盖的 Ni 原子密堆积排列。氧原子座落在 Ni(110) 的桥位上。实验结果还解释了 (2×1) 结构的饱和覆盖度 $\theta = 1/3$ 而不是 $1/2$ 的原因。

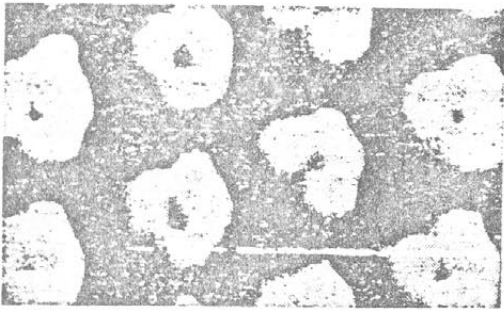


图3 苯分子的 STM 象

化学家使用六圆环模型解释苯分子的结构已几十年了, 但苯分子的真实面目一直未直接观察到。IBM 公司在硅谷的研究中心的科学家首次用 STM 观察到固定在铈晶体表面的苯分子, 苯分子的六圆环结构清晰可辨(图3)。

STS 的测量对于了解表面电荷密度波 (CDW)、表面局部态密度 (LDOS) 的能量和强度分布有重要意义。Coleman 等人在液氮温度下用 STM 直接观察到层状化合物 $1T-TaS_2$

解理面上的电荷密度波呈六角形排列。CDW 的形成伴随着原子位移 $\sim 2.5\text{nm}$ 的周期性结构畸变。STM 可研究 CDW 的细节和 CDW 凝聚如何对定域隧道密度起作用的微观模型。

有人用 STM 针尖对锗晶体表面进行原子尺度上的修饰。另外, 由于隧道电流是一种高度聚焦的低能电子束, 其能量又处在大部分化学反应的能量范围内, 因此, 通过隧道电流束亦可能引发某些特定化学反应的出现。

STM 的出现为人类认识微观世界的奥秘又提供了一个十分有用的工具, 随着 STM 理论和实验技术上的日臻完善, 它必将在表面化学的研究中起着愈来愈重要的作用。