

用扫描隧穿显微镜观测石墨的 原子分辨像

杨佳宇*

北京大学物理学院 学号: 1800011409

2020 年 9 月 23 日

本实验使用了扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope) 的恒定电流模式, 观测高定向热解石墨 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) 的表面形貌以及原子分辨像. 在了解高定向热解石墨的原子结构的同时, 也验证了量子隧穿效应的存在. 同时, 通过调节扫描隧道显微镜的隧穿电流、偏置电压、扫描时间等相关参数, 来获得最佳的原子分辨像, 并深入讨论了各个参数对扫描结果的影响. 最后根据所得的原子分辨像, 标定了扫描隧穿显微镜内部 x, y 陶瓷的压电系数.

关键词: 扫描隧穿显微镜, 高定向热解石墨, 原子分辨像, 量子隧穿效应

*1800011409@pku.edu.cn; Tel: (+86) 180 9268 9592

1 引言

20 世纪 80 年代初,IBM 苏黎世实验室的 Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 利用”电子隧道效应”来进行局域探测,发明了扫描隧穿显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, STM),他们也因此获得 1986 年诺贝尔物理学奖.

STM 具有很高的分辨本领,它平行于表面的(横向)分辨率为 0.1 nm ,而垂直于表面的(纵向)分辨率优于 0.1 nm .除此之外,STM 可以直接给出待测样品的实空间的形貌信息,相对于利用粒子束、电磁波进行衍射的分辨仪器所能得到的倒易空间的信息而言,STM 的观测结果更为直观且易于分析.由于 STM 利用的是量子隧穿效应,并不依赖衍射原理,所以即使是非周期性结构、局域结构也都可以被观测到.

除过这些优势,STM 还能给出样品表面的局域的电子态密度和局域功函数等信息,甚至还可以在微观尺度上对样品表面进行可控的加工并对所产生的纳米结构进行各种研究. STM 如此多的优势使得它成为表面科学、纳米技术、生物化学等领域的重要研究工具.^[1]

本实验中利用 STM 的恒定电流模式,对高定向热解石墨 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) 的原子结构进行观测.通过对 STM 的隧穿电流 I_t 、偏置电压 V_b 、扫描时间 Δt 的调节来寻找 HOPG 最清晰的原子分辨像,同时加深对 STM 内部结构和工作原理的理解.此外,基于实验得到的 HOPG 原子分辨像、HOPG 自身结构参数以及对 STM 内部结构的理解,可以计算出 STM 内部 x, y 压电陶瓷的压电系数.

2 理论

在量子力学中,粒子的定态波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 满足定态薛定谔方程(1).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

在经典力学中,粒子永远无法到达 $V(\mathbf{r}) > E$ 的区域.但是在量子力学中,对于有限的 $V(\mathbf{r})$,在 $V(\mathbf{r}) > E$ 的条件下薛定谔方程(1)的解 $\psi(\mathbf{r})$ 也并不一定为零,因此入射粒子要穿透 $V(\mathbf{r}) > E$ 的有限区域的几率是非 0 的.

在 STM 中有一个能在样品表面上扫描的针尖,针尖在接近样品时,针尖与样品之间存在一个势垒,如果在针尖和样品之间再加一偏置电压,这个势垒会变得很薄,就能够有观察到针尖与样品之间的隧穿电流.利用(1)计算得出,隧穿电流 I_t 和两电极间距离 S 之间的关系为

$$I_t \propto B \exp(-KS) \quad (2)$$

其中 $K = \sqrt{2m\phi}/h$, m 为自由电子质量, ϕ 为有效平均势垒高度, B 为与样品偏压 V_b 有关的系数. STM 针尖和样品表面之间的势垒间隙 $S \approx 1 \text{ nm}$, 粗略地讲, S 每改变 0.1 nm , 隧穿电流 I_t 就会改变一个量级, 所以隧穿电流几乎总是集中在间隔最小的区域内, 如图1所示, 也正是因此, STM 才具有比较高的分辨率.^[1]

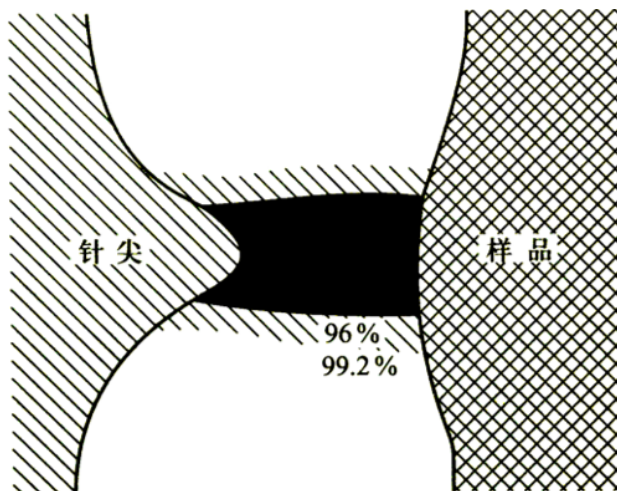


图 1. 计算得到的针尖附近的电流密度分布图^[1]

3 实验

3.1 实验装置介绍

本次实验采用 STM 的恒定电流模式, 实验装置如图2所示.^[2]

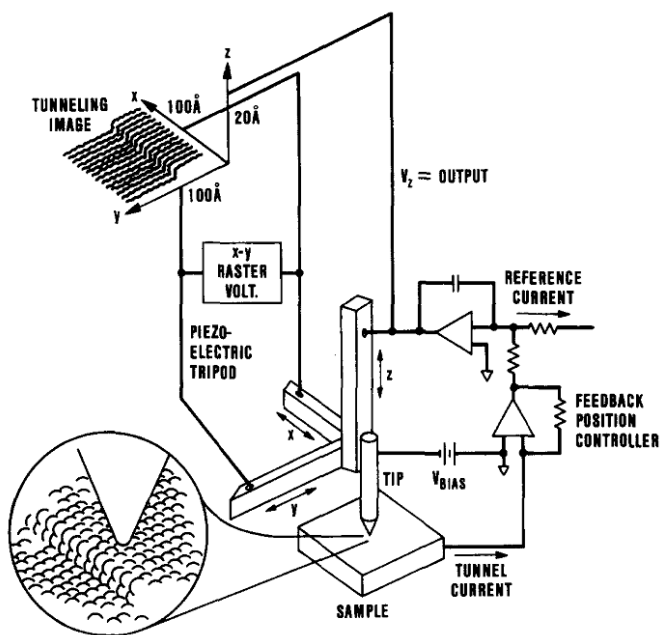


图 2. STM 恒定电流模式工作原理示意图

在图2中, z 方向压电陶瓷上外加的电压可以控制针尖与样品表面的位置, 在针尖与样品之间加上偏置电压 V_b 可以产生隧穿电流 I_t , 隧穿电流进入反馈回路, 来控制加在 z 方向压电陶瓷的电压, 从而调节针尖与样品表面的距离, 起到对隧穿电流的反馈调节作用, 保证隧穿电流的恒定, 从而使得针尖跟随着样片表面而起伏.

在这一恒定电流的工作模式下, 通过记录 z 方向压电陶瓷上的电压, 得到针尖的 z 方向的位置, 从而得到样品表面的起伏情况. 此外, 通过控制 x, y 方向压电陶瓷上的电压, 可以控制针尖在样品上的水平方向位置, 从而实现针尖在样品表面的扫描.

本实验中, 针尖的位置均是由压电陶瓷上的电压来测定的. 压电陶瓷两端电压与其形变量基本上满足线性关系, 如(3)所示.

$$\Delta l_i = \alpha_i V_i, \quad i = x, y, z \quad (3)$$

其中 Δl_i 为压电陶瓷的形变量, V_i 为压电陶瓷上的电压, α_i 为压电系数, 是不依赖与外加电压、只依赖于压电陶瓷本身性质的常量.

3.2 实验方法和条件

因为针尖制备过程相对复杂, 本实验对针尖有着很高的要求, 因此本实验提供了提前制备好的针尖以供使用. 同时, 样品 HOPG、针尖均已经安装完成, 整个系统处在真空环境中, 真空度为 0.06 MPa.

在正式扫描之前, 应当先进行粗逼近, 通过在样品表面进行较大范围的扫描, 使得针尖移动到样品表面比较平坦的区域中, 从而在这一区域对样品进行更为细致的扫描. 在粗逼近的过程中针尖不必距离样品过近, 只需要大致得到样品整体平坦的区域的位置即可.

自动进针之后再单步进针直至 Z 高压降低至 90 V 以内, 再进行 20 步单步退针, 此时针尖与样品距离正好合适. 在实验过程中还应注意 Z 高压不可升到 200 V, 否则需要重新进针.

完成进针之后开始粗逼近, 进行大范围 $200 \text{ V} \times 200 \text{ V}$ 的扫描之后将针尖起始点移至平坦区域之后, 缩小范围至 $100 \text{ V} \times 100 \text{ V}$ 进行扫描, 并不断利用此方法来缩小扫描范围, 同时也随之减小扫描时间. 最终缩小到 $6 \text{ V} \times 6 \text{ V}$ 、 $4 \text{ V} \times 4 \text{ V}$ 以及 $2 \text{ V} \times 2 \text{ V}$ 的平坦区域, 来调节隧穿电流 I_t 、偏置电压 V_b 、扫描时间 Δt 以及放大倍数 Amp 等相关参数, 得到清晰的 HOPG 原子分辨像.

4 结果与讨论

4.1 粗逼近的过程

初始调节隧穿电流 $I_t = 0.97 \text{ nA}$, 偏置电压 $V_b = 1000 \text{ mV}$. 在扫描范围为 $200 \text{ V} \times 200 \text{ V}$ 时扫描时间取 $\Delta t = 2000 \text{ ms}$, 在扫描范围为 $2 \text{ V} \times 2 \text{ V}$ 时扫描时间取 $\Delta t = 400 \text{ ms}$, 其余扫描范围对应的扫描时间按照线性内插法来粗略地估计. 放大倍数 Amp 在扫描范围为 $200 \text{ V} \times 200 \text{ V}$ 时为 20, 在随后根据实际情况进行调节.

粗逼近过程中扫描结果如图3所示. 每次扫描记录的参数如表1所示.

在一开始进行 $200 \text{ V} \times 200 \text{ V}$ 范围的扫描后, 选择左侧中上方区域进行进一步扫描. 而 $100 \text{ V} \times 100 \text{ V}$ 范围的扫描中心出现了小部分不平坦区域, 这是因为原子自身存在漂移. 此时仍然选择在同一起始位置进行扫描.

另一方面, 因为扫描范围在缩小, 扫描时间也随之减小, 也可以增大放大倍数 Amp, 同时调节 off-set 来进行 z 向电压的补偿, 使得所有扫描的电压点均落到量程范围内.

注意到扫描范围左侧有一部分为样品的边界区域, 因此在扫描图3(f)前将 x 方向原点略微增大, 使得视野内均为样品.

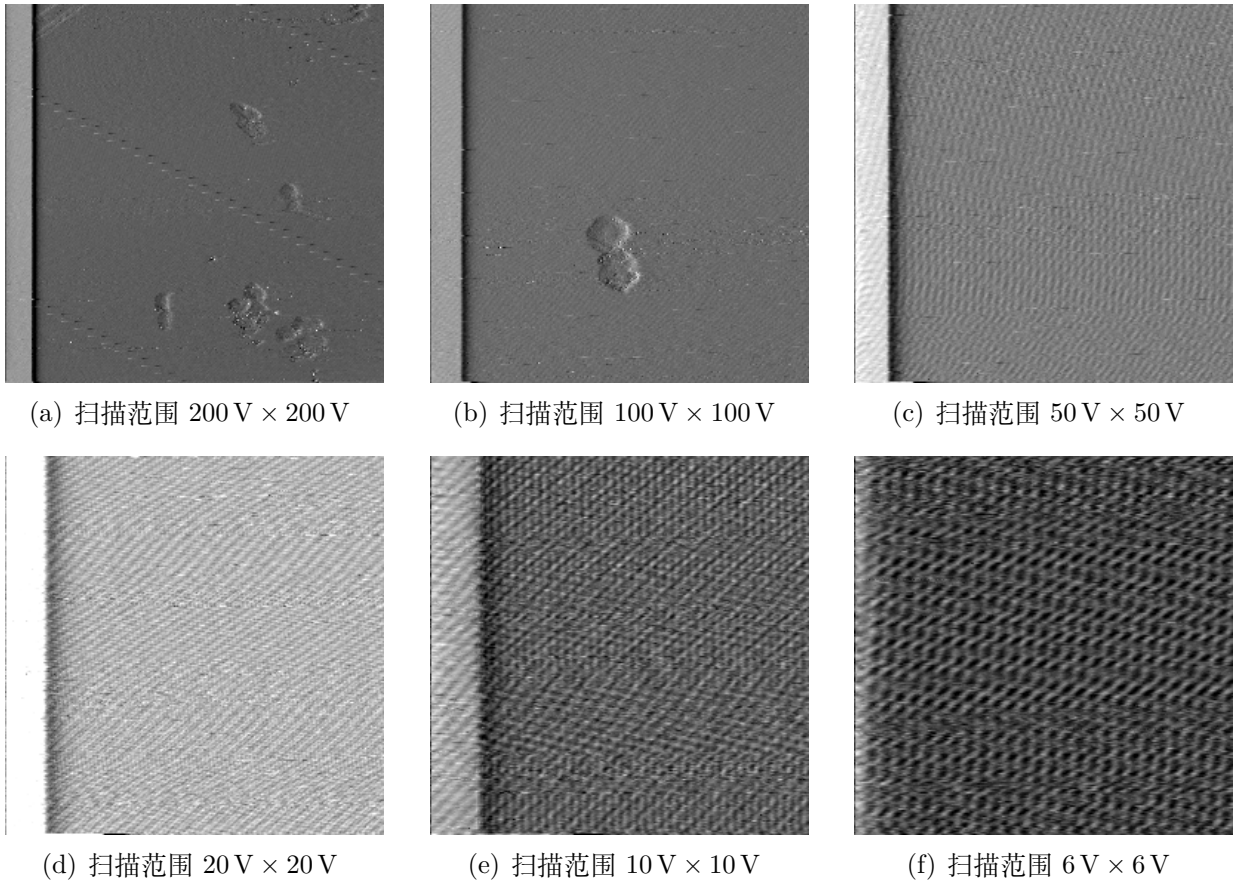


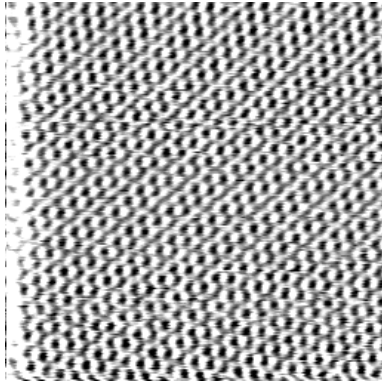
图 3. 粗逼近过程中扫描得到的原子分辨图像

表 1. 图3中各扫描对应的参数

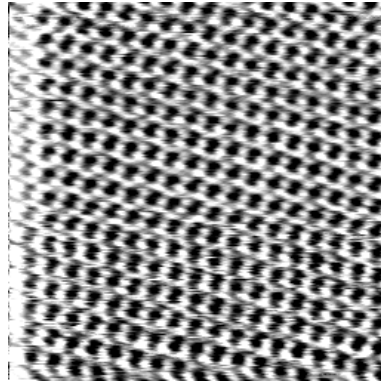
图像	V_x/V		V_y/V		I/nA	V_b/mV	T/ms	Amp
	起点	范围	起点	范围				
a	0	200	0	200	0.97	1000	2000	20
b	0	100	50	100	0.97	1000	1200	20
c	0	50	50	50	0.97	1000	800	50
d	0	20	50	20	0.97	1000	550	100
e	0	10	50	10	0.97	1000	460	100
f	10	6	50	6	0.97	1000	430	100

4.2 调整参数得到清晰原子分辨像

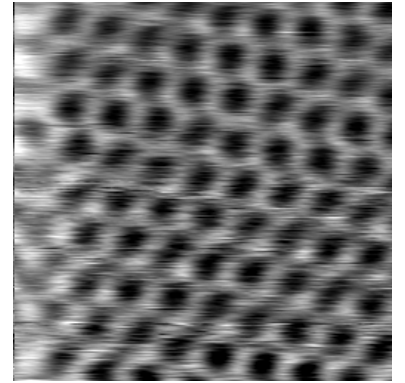
在完成粗逼近后, 开始调节调节隧穿电流 I_t 、偏置电压 V_b 、扫描时间 Δt 以及放大倍数 Amp, 使得 $6V \times 6V$ 、 $4V \times 4V$ 以及 $2V \times 2V$ 三种范围下得到清晰的原子分辨像. 得到的原子分辨像如图4所示. 每次扫描记录的参数如表2所示. 其中扫描范围为 $2V \times 2V$ 时拍下了三种扫描时间下的原子分辨像.



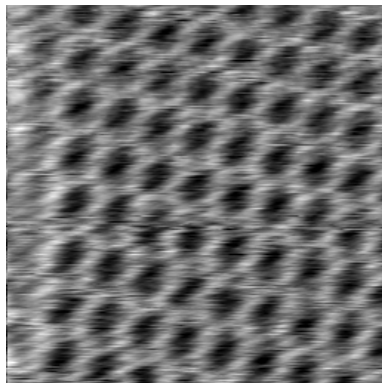
(a) 扫描范围 $6V \times 6V$



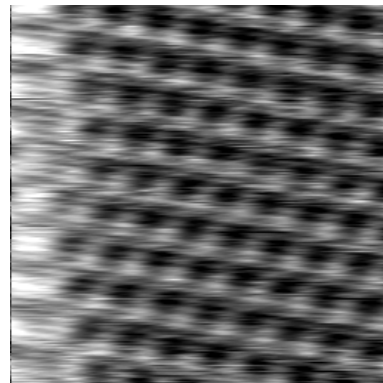
(b) 扫描范围 $4V \times 4V$



(c) $2V \times 2V, \Delta t = 150\text{ ms}$



(d) $2V \times 2V, \Delta t = 220\text{ ms}$



(e) $2V \times 2V, \Delta t = 100\text{ ms}$

图 4. 调节参数获得的最佳原子分辨图像

表 2. 图4中各扫描对应的参数

图像	V_x/V		V_y/V		I/nA	V_b/mV	T/ms	Amp
	起点	范围	起点	范围				
a	20	6	50	6	1.08	600	400	200
b	20	4	50	4	1.12	500	320	200
c	20	2	50	2	1.67	500	150	100
d	20	2	50	2	1.67	500	220	100
e	20	2	50	2	1.67	500	100	100

在寻找样品的最佳的原子分辨像的过程中, 可以注意到当减小 V_b 、增大 I_t 的时候, 会使得针尖靠近样品表面, 同时达到增大原子分辨像的分辨率的目的. 与此同时, 增大 Amp 的同时调节 off-set 旋钮也可以起到增大图像清晰度的效果, 但当针尖过于靠近样品表面时, Amp 的大小也会受到限制. 因此要综合考虑小 V_b 、 I_t 和 Amp 来进行调节. 与此同时, Δt 过大会使得原子漂移的影响更为显著, 是原图像发生畸变, 但是 Δt 过小会使得反馈电路反应时间不够, 导致图像分辨率下降, 因此调节的过程中也应该注意 Δt 取值的合理性.

最终选择图4中的图4(a)、图4(b)、图4(c)进行后期处理, 扣除本底以增大图像分辨率, 修正处理过后的原子分辨像如图5所示.

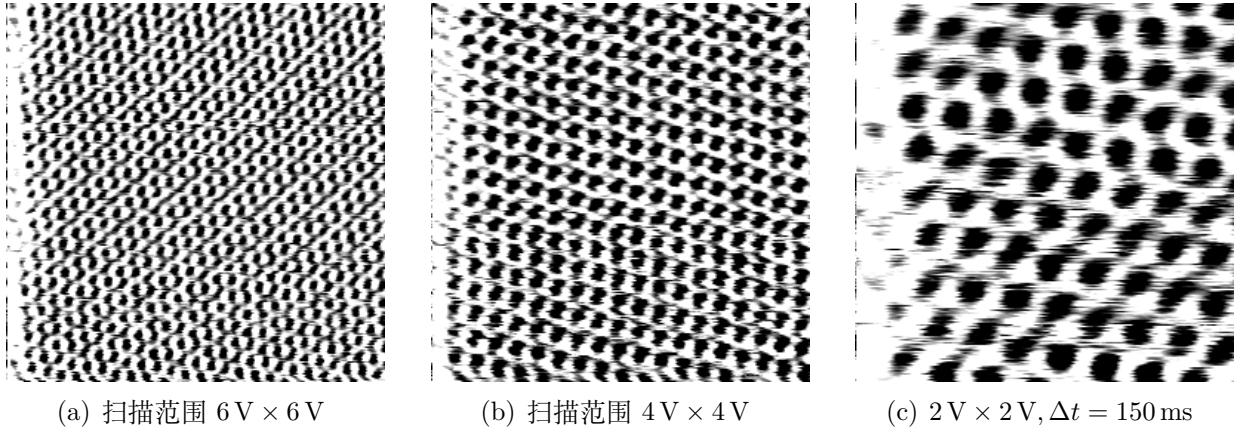


图 5. 后期处理后的最佳原子分辨图像

图5中的图5(a)、图5(b)、图5(c)分别对应图4中的图4(a)、图4(b)、图4(c), 参数选择如表2的前三行.

4.3 对原子分辨像的分析

首先, 可以观察到整体原子排布的周期性, 说明 HOPG 的周期性原子结构可以被 STM 扫描得到的原子分辨像反映出来, 但是也可以注意到, 整体图像并不是严格的六角晶格, 而是有一个明显的畸变. 这是因为原子自身在扫描过程存在漂移, 扫描时间的选择并没有完全

抵消原子自身漂移的效果, 使得原子的某一个点在漂移过程中被多次扫描到, 导致最终的原子分辨像发生畸变.

在调节参数的过程中, 已经对 Δt 进行过调节, 图5中的原子分辨像已经是在反复调节后得到的畸变影响相对最小的原子分辨图了. 但是还是可以看出畸变, 可能是在参数调节的过程中, 陷入了一个局部最优解而非全局最优解. 但是这一问题对我们对 HOPG 的原子分辨像整体样貌的观察影响并不显著, 而 x, y 方向压电陶瓷的压电系数也只是粗略地测量, 误差本身较大, 这一畸变对压电系数的计算而言带来的误差也是可以容忍的.

除此之外, 我们还可以发现, HOPG 的原子排列为六角密排 (无心的), 原子分辨像中的黑点确是有心的六角密排. 这一现象将在附录中进行详细解释.

4.4 x, y 压电陶瓷的压电系数的计算

从图5中可以看出, 原子分辨像中的黑点呈现出有心的六边形结构. 如图6所示.

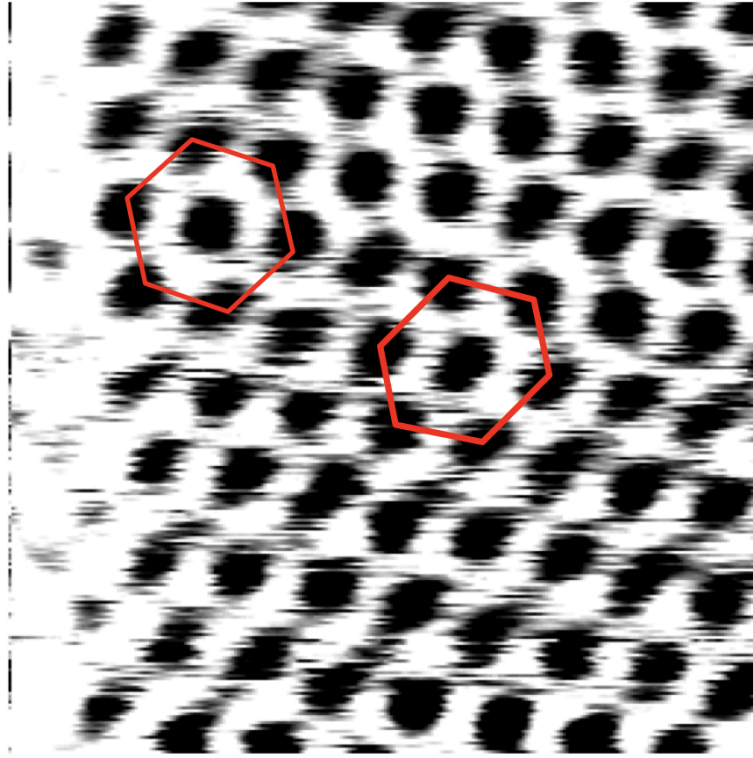


图 6. 图5(c)中的六边形结构

已知 HOPG 原子分辨像中两个原子之间的距离为 $a = 0.246 \text{ nm}$, 根据图5可以计算出实际图像中的两个黑点距离 d , 可以根据附录中的分析换算成实际图像中的两个原子距离 a' , 如(4)式所示.

$$a' = \frac{d}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

再测量整张图的整体尺度 L_x, L_y , 结合 x, y 方向的扫描电压 V_x, V_y 可以计算出压电系

数 α_x, α_y , 如(5)式所示.

$$\alpha_i = \frac{L_i}{V_i} \times \frac{a}{a'} \quad i = x, y \quad (5)$$

因为输出的扫描图大小是一定的, 因此对于图5而言, 测得 $L_x = L_y = 5.65 \text{ cm}$. 可见, 在该 STM 中 x, y 方向压电陶瓷具有相等的压电系数, $\alpha_x = \alpha_y = \alpha$.

测量图5中两个黑点之间的距离时, 为了减少相对误差, 一次测量 10 个黑点的间距, 取平均之后得到测量结果 d . 测量和计算结果如表3所示.

表 3. 压电系数的测量和计算结果

图像	扫描电压 (V)	黑点间距 d (cm)	α (nm/V)
a	6	0.250	1.605
b	4	0.400	1.504
c	2	0.750	1.605

对图5(a)、图5(b)、图5(c)的测量结果基本上相近, 其中图5(b)的测量结果存在一点偏差, 可能是由于图像本身畸变之后, 在后期测量导致的误差. 但总体而言, 对压电系数的测量结果是可以接受的. 对表3的结果取平均, 可得 $\bar{\alpha} = 1.571 \text{ nm/V}$.

5 结论

本次实验利用 STM 的恒定电流模式完成了对 HOPG 的表面扫描与观测. 在粗逼近的过程中找到了 HOPG 原子表面的平坦区域的寻找, 并通过参数调节找到了清晰的 HOPG 原子分辨像. 一方面验证了量子隧穿效应的真实性, 另一方面观察到了 HOPG 表面的原子排布情况, 同时还加深了对 STM 装置本身的理解. 经过测量, 得到 STM 中 x, y 方向压电陶瓷压电系数相同, 均为 $\alpha = 1.571 \text{ nm/V}$.

6 致谢

作为第一次近代物理实验, 首先要感谢季老师从实验预习、实验记录、实验报告书写三个方面对我的指导, 以及在这个实验过程中对我们的讲解与帮助, 在我们实验过程中遇到问题、一开始忘记调节 Amp 时对我们的指正以及在实验结束关闭仪器时先开后关的教诲. 经过季老师的指导, 之后的近代物理实验我也会更加细致严谨、注重细节.

还要感谢我的搭档孟子轩在整个实验中与我的配合, 最后帮助我们获得了理想的实验结果. 另外, 感谢我的同学宋飞彤在实验报告排版、 \LaTeX 使用上提供的建议、指导与帮助.

附录

这里我们将讨论4.3节中提出的问题,HOPG 的原子排列为六角密排 (无心的), 原子分辨像中的黑点确是有心的六角密排. 如图5(c)所示. 对于这一问题的讨论, 主要参考了文献 [3].

实际上,HOPG 的原子排布如图7所示. 第一层与第二层均为无心的六角密排, 但是两层原子相互交错, 第一层空心的地方正对着第二层蓝色原子的地方, 第一层的蓝色原子正对着第二层空心的地方. 第一层的红色原子代表着第一层、第二层均有原子的地方.

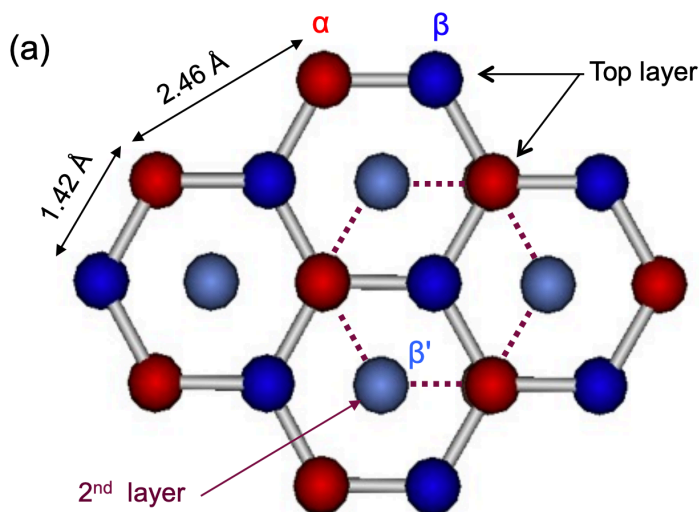


图 7. HOPG 的原子排布图 [3]

从图7可以看出, 第一层原子可以分为两类, 一类原子正下方第二层也有一个原子, 而另一类原子正下方是第二层的空心处, 没有原子. 因为下方有或者没有碳原子影响着碳原子附近的电子态密度, 因此下方为空心的碳原子相对而言表现得比下方有碳原子的碳原子更高一些.

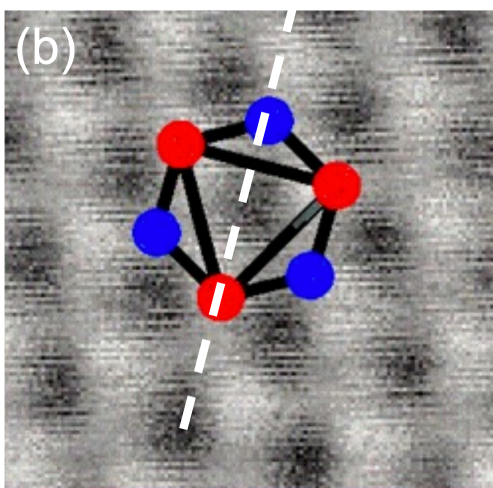


图 8. HOPG 原子分辨像与其原子分布图的对应关系 [3]

如图8, 在 STM 扫描得到的 HOPG 原子分辨像中, 颜色越深, 其表面越低. 而在图7中 HOPG 表面的高度从高到低依次为: 下方无碳原子的蓝色原子、下方有碳原子的红色原子、下方有碳原子的空洞. 它们依次对应原子分辨像中的白色区域、浅灰色区域、黑色区域.

因此我们看到的 STM 扫描的原子分辨像中的黑色区域并非原子的位置, 而是六角密排的空心的位置. 这既能够解释黑色点形成的是有心的六角密排这一现象, 又能给出(4)式这一关系.

参考文献

- [1] 吴思诚, 荀坤 2015 近代物理实验 (第 4 版)(北京: 高等教育出版社) P223-P229
- [2] Barimar Prabhava Sai Narayana 2017 *A Study of Electronic Structure and Thermal Stability of Engineered SOI Material* P29
- [3] Jeehoon Kim, Junwei Huang, Alex de Lozanne 2013 *Honeycomb Lattice of Graphite Probed by Scanning Tunneling Microscopy with a Carbon Nanotube Tip* P10-P11