

实验十 扫描隧道显微镜（STM）的原理及应用

一、引言

扫描电子显微镜（Scanning Tunneling Microscopy, 简称为 STM）是国际科学界公认的八十年代世界十大科技成就之一。它是由 IBM 公司的 Binnig 博士、Rohrer 博士及其同事于 1982 年研制成功的，Binnig 和 Rohrer 因此获得了 1986 年诺贝尔物理学奖。STM 技术的诞生使在纳米尺度范围探测材料的表面特性成为可能：这是因为 STM 能够一个原子一个原子地将表面的几何结构和电子结构联系起来，实时地观察单个原子在物质表面的排列状态以及与表面电子行为有关的物理、化学性质。

STM 技术的最大优势在于可获得原子级的高分辨率，通常它的分辨率在平行于表面的方向可达 0.1nm，而在垂直表面的方向可达 0.01nm；此外，STM 还可实时地获得材料表面实空间的三维图像；可以观察单个原子层的局部表面结构，而不是整个表面的平均性质；配合扫描隧道谱 STS 可以得到有关表面电子结构的信息，例如表面不同层次的态密度、表面电子势阱、表面势垒的变化和能隙结构等。但 STM 也有很明显的缺点：由于原子波函数的迭加，STM 在恒电流的工作模式下对样品表面的某些沟槽不能准确探测，与此相关的分辨率较差；另外，STM 所观察的样品必须具有一定的导电性，对于半导体，观测效果就差于导体，而对绝缘体则根本无法观察。不过，在 STM 之后衍生的原子力显微镜（Atomic Force Microscopy）、磁力显微镜（Magnetic Force Microscopy）、近场光学显微镜（Near Field optical Microscopy）等一系列新型非接触表面探针技术在很大程度上弥补了 STM 的不足，使探针显微技术日趋完善，并在纳米科技领域中得到越来越广泛的应用。

在本实验中，将主要学习 STM 技术的工作原理，了解 STM 的基本仪器结构，掌握 STM 探针的制作方法，并熟悉 STM 数据采集及分析。

二、实验原理

在经典理论中，动能只能取非负的值，因此一个粒子的势能 $V(r)$ 要大于它的总能量 E 是不可能的。可是在量子力学中，如果势能不是无限大，则在 $V(r) > E$ 的区域，Schrödinger 方程：

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

的解不一定为零，即一个入射粒子穿透一个 $V(r) > E$ 的有限区域的几率是非零的，这就是隧道效应。本质上，隧道效应是由微观粒子的波动性所产生的。利用图 1 可以简单说明隧道效应的物理意义。设图 1(a) 中 φ_0 为矩形势垒的高度， E 为粒子动能，如图 1(b) 所示，则该粒子穿透厚度为 Z 的势垒区的几率 P 可用下式表示：

$$P(z) \propto e^{-2kz} \quad (2)$$

其中 $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(\varphi_0 - E)}$ 。

扫描隧道显微技术就是建立在量子隧道效应基础之上的，它利用尖锐的金属针尖和导电样品之间的隧道电流来描述样品表面的局域信息。早在二十世纪六十年代后期，美国国家标准局就开发出了表面形貌仪，它的设计与 STM 十分相似，但一直受到针尖-样品间隙不稳定振动的困扰。导致 STM 发明的主要原因是作为局域探测技术的三个实验难题获得解决：维持只有几埃量级宽的缝隙稳定性技术、使探针在表面以亚埃的精度定位和扫描的压电传感技术、使样品从远离针尖到逼近针尖至 $\sim 5\text{\AA}$ 以内而不损坏针尖和样品表面的技术。这些关键技术

术是 STM 获得理想分辨率的保证。

STM 技术的核心就是一个能在表面上扫描并与样品间有一定偏置电压的针尖。具体的说,是将极细的探针和被研究物质的表面作为两个电极,当样品和探针的距离非常接近时(通常小于 1nm),它们之间的势垒变得很薄,在外加电场的作用下,电子就会穿过两个电极间的势垒从一个电极流向另一电极,通过记录隧道电流的变化就可以得到有关样品表面的形貌信息。而隧道电流 I 是电子波函数重叠的度量,与针尖-样品之间的距离 S 和平均功函数 Φ 有关:

$$I \propto V_b \exp(-A\Phi^{\frac{1}{2}}S) \quad (3)$$

其中, V_b 是加在针尖和样品之间的偏置电压,

平均功函数 $\Phi \approx \frac{1}{2} \cdot (\Phi_1 + \Phi_2)$, 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。扫描探针一般为直径小于 1mm 的细金属丝,如钨丝、铂丝等,被观测样品应具有一定的导电性才可以产生隧道电流。隧道电流强度对针尖与样品表面之间的间距非常敏感,粗略地说,如果距离 S 减小 0.1nm,隧道电流 I 将增加一个数量级。

基于隧道电流的这一特点,如何精确控制样品与针尖之间的距离成为 STM 技术的关键。通常在 STM 中,针尖是被固定在一个压电陶瓷制成的三维扫描架上,通过改变陶瓷上的电压,使陶瓷的长度发生微小的改变,从而使样品与针尖之间的距离 (Z 方向)以及针尖在样品表面的位置 (X 、 Y 方向)发生细微的改变。在进行针尖扫描的时候,根据隧道电流与 Z 方向陶瓷电压之间的反馈方式的不同,STM 针尖的工作方式可分为恒高和恒电流两种模式。

所谓的恒电流工作模式就是利用电子反馈电路保持隧道电流恒定,并将隧道电流反馈到 Z 陶瓷上,控制 Z 陶瓷上的电压从而调节针尖到样品表面的距离进行扫描,探针在垂直于样品表面方向上的高低变化就反映出样品表面的起伏,如图 2(a)。将针尖在样品表面扫描时的运动轨迹在计算机屏幕上显示出来就得到了样品表面态密度分布或原子排列的图像。这种恒电流扫描方式可用于观察表面起伏较大的样品,且可通过测量 z 方向驱动器上的电压值推算表面高度起伏的数值。对于表面起伏不大的样品,可以保持针尖高度恒定扫描,通过记录隧道电流的变化也可得到样品表面态密度的分布,如图 2(b)。这种恒高度扫描方式的特点是

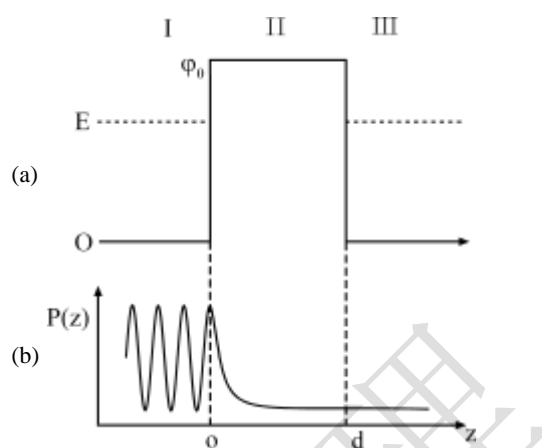


图1 (a) 高度为 Φ_0 的矩阵势垒; (b) 典型的矩形势垒的隧穿几率函数 $P(z)$ 。

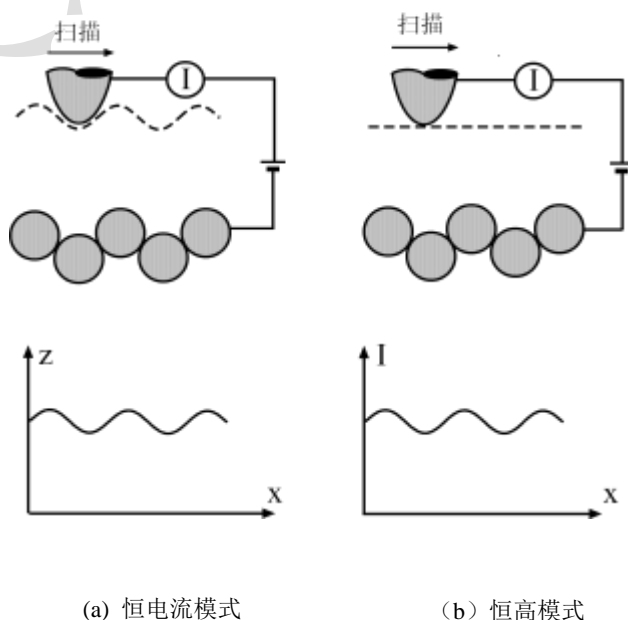


图2 STM 的扫描工作模式。

扫描速度快,能减少噪音和热漂移对信号的影响,但不能用于观察表面起伏大于 1nm 的样品,否则很容易使针尖碰坏。

三、实验仪器及针尖制作

1. STM 的仪器结构

通常,STM 主要是由减震系统、粗逼近、扫描架和电子反馈控制系统组成的。

(1) 减震系统

在 STM 中,隧道电流的大小对针尖和样品间距离极其敏感,因此一个好的 STM 系统必须具备稳定的机械减振系统,第一台 STM 之所以成功,一个重要的原因在于它采用的超导磁悬浮系统很好地隔离了外界震动对 STM 系统的影响。对于许多材料的表面,尤其是金属表面,用 STM 得到的原子分辨图的起伏一般是 0.1 埃或更小,这就要求在 STM 系统中,针尖-样品之间的振动的振幅要 $\leq 0.01\text{\AA}$ 。为了达到此要求,STM 必须排除以下几种干扰:振动、冲击和声波干扰。其中,振动是最主要的干扰,而且是连续的,其主要来源于 STM 所在建筑物的共振、机电构件、变压器以及噪声等方面,其频率一般在 1-100Hz 之间,幅度约为 0.5-150nm;冲击是能量在很短时间内传到系统上的瞬时作用。

本实验中,STM 系统配置的是有效而廉价的多级减震系统:

1) 用于隔离低频振动的是四根长的悬挂弹簧。弹簧具有低通滤波的特性,也就是说,当外界的振动频率远低于弹簧的固有共振频率时,其振动的传递比为 1,因此,弹簧对此频率范围内的振动没有阻隔作用;当振动频率与共振频率相当时,振动被显著地放大;当振动频率远大于共振频率时,振动被削弱,且阻尼越小,弹簧对振动的削弱越强。因此,为了隔离振动,所选用的弹簧应该具有尽可能低的共振频率,尽可能小的阻尼系数。本系统采用的弹簧长约 30cm,其共振频率约为 1Hz,即几赫兹以上的低频振动可以被比较好地削弱,是较理想的选择。

2) 用于隔离声波干扰的还有玻璃真空罩,由于声波不可在真空中传播,故可以有效隔离声波的干扰。

3) 在 STM 的底盘上还设有加氟橡胶条可使系统的减振性能进一步改善。几块大小不同的金属平板重叠在一起,平板间用橡胶条相隔,可减少多种频率的振动。

(2) 粗逼近

粗逼近装置是 STM 设计的关键,粗逼近的目的是把样品移动到能产生隧道效应的距离范围内,并且要求它在不工作时尽可能稳定地停在它的位置上,以减少振动的影响。因此粗逼近系统要求有精确的定位,较大的移动范围和牢固的结构。

本仪器所使用的粗逼近系统为蜗杆变速系统,它由传递系数很低的高精度蜗轮蜗杆减速箱带动一根很坚固的丝杠向前推动样品。粗逼近的动作是通过计算机控制步进电机来自动完成的,电流探测回路随时测量针尖和样品间的隧道电流,并把信号传输给计算机。计算机在确认电流信号为零时控制电机带动蜗轮蜗杆前进;一旦探测到设定的隧道电流,电机立即止步,并发出警报。

这种设计的粗逼近范围约为 0.5cm,步幅为 25nm/步。

(3) 扫描架

本仪器的扫描架是由一对压电陶瓷杆（X、Y 方向）和一根陶瓷管（Z 方向）支撑的牢固结构组成。两根 X、Y 方向的压电陶瓷杆的材料、压电系数和长度都一样，用于控制探针在 X、Y 方向的扫描；Z 方向上的管状陶瓷具有较大的压电系数和较高的固有频率，使扫描架可以具有较大的动态范围。

(4) STM 的电子控制单元

STM 的电子控制系统由一台 PC 机与电子学单元组成，它们之间通过一块 8255 接口卡连接，电子单元又分为工作电源和隧道电流反馈控制与采集两部分。前一部分提供 X、Y 扫描电压和 Z 高压；后一部分则包括样品偏压、马达驱动、隧道电流的控制与采集的模数转换等。出于安全考虑，STM 反馈回路由纯电子学器件组成的而不让计算机介入。

2. 用电化学腐蚀法制作 STM 针尖

如果针尖上只有 1 个或 1-2 个原子的突出，原则上就能获得原子级分辨，因为隧穿几率随着间距是迅速衰减的，所以针尖的锐度、形状、和化学纯度直接影响着 STM 图象的质量和分辨率。通常针尖是用金属材料制成，但根据材料性质的不同，制作针尖的方法也不同，比如，Pt/Ir 针尖常用机械挤压或研磨的方法，而钨针尖则用电化学腐蚀的方法获得，另外还可以通过电子束沉积或场致蒸发等材料制备技术，在金属丝的晶面上通过人工控制生长出稳定的单原子针尖。

本实验所用的针尖是用直径为 0.5 毫米钨丝经电化学腐蚀方法制得的。如图 3 中左图所示。U 形管中装有 NaOH 水溶液，U 形管一端插入要溶解的钨丝作为阳极，另一端插入阴极，材料也是钨丝。当在阳极上加约 5-40 mA 的电流时，阴极便有气泡放出，其化学反应式如下：

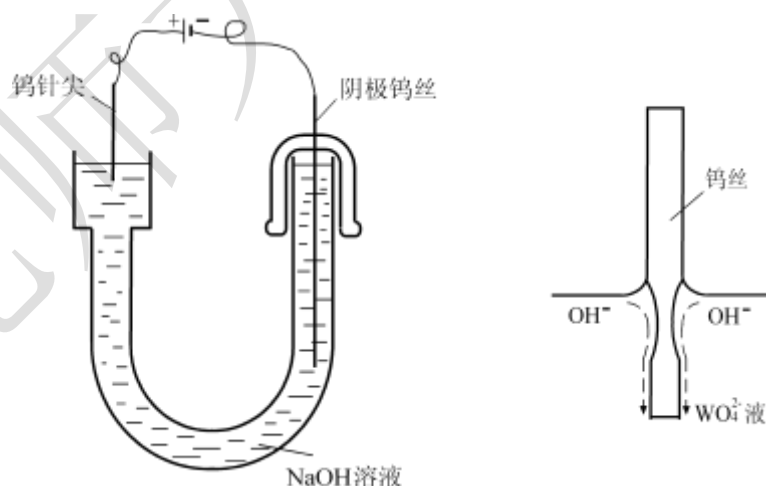
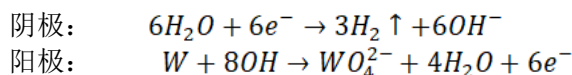


图 3 左图：钨针尖的电化学腐蚀。阳极和阴极均为钨丝；右图：针尖腐蚀机制示意图，钨酸根离子在溶液中沿钨丝向下“流动”。

此反应涉及到钨在阳极上氧化分解成可溶性的钨酸根离子（ WO_4^{2-} ），水在阴极上还原生成氢气和 OH^- 离子。当钨丝的一端插入到电解液中时，水溶液的表面张力使得钨丝周围形成

一个弯液面，弯液面处钨丝溶解较快，并逐步细化，最后溶断成为针尖，如图 3 中右图所示。弯液面的形状决定针尖的纵横比和整体形状。弯液面越短，纵横比越小。为了减小在扫描时针尖振动的影响，应使用小纵横比的针尖。在化学反应的进行过程中，钨丝截面的变化和溶液扰动等原因均可能引起弯液面位置的变化，为避免形成畸形针尖，应时刻注意液面的变化。

钨丝在溶液中的长度也直接影响着针尖的质量，如果溶液中的残端太长，在重力的作用下，残端掉落得快，这样的针尖的曲率半径大，也就是针尖的纵横比大，影响针尖的稳定性；反之，则残端掉落得慢，很容易引起针尖变钝。实验结果表明，插入溶液的钨丝长度以 1-3mm 为宜。影响腐蚀过程的其他因素还有电解液的浓度、纯净度以及溶液的温度。本实验采用 1-5M 的 NaOH 溶液，现制现用，不得隔夜使用，反应温度为 20-25℃ 左右为宜。

四、实验内容

1. 制备样品及针尖

本实验采用的样品是高定向热解石墨（HOPG）。样品用导电银胶固定在金属样品台上。由于 HOPG 是层状结构，易解理，因此在实验前可用透明胶带解理，以便获得清洁、平整的表面。

依实验操作细则制作准备 3-4 根钨针尖。

2. 装针尖

在装新的针尖之前，先装一个旧的针尖来调节实验中所需的针尖高度，反复调节直到针尖与样品间距离在 0.5-1mm 之间，然后以此为参考，装好新的针尖后，需检测针尖与样品是否短路、系统反馈是否良好。装针尖时，一定要关闭电子学系统的电源，而且动作要轻巧，避免引起大幅晃动而造成扫描架和针尖的损坏。

3. 控制和处理软件

打开计算机和 STM 电子控制系统，运行 STM 控制程序和图像处理程序，通过菜单了解各种功能。

4. 获取石墨的原子分辨像

设置合适的隧道电流和样品偏压，根据菜单提示进行粗逼近。计算机蜂鸣报警提示系统进入隧道状态，之后退出粗逼近，输入各个参数进行扫描、记录数据，得到全范围的图像，通过改变扫描参数得到更清晰的原子分辨像。在获得扫描图象后，应对所得图象进行判断，比如调整扫描范围，看其周期是否变化，以排除假信号。

采集图象完成之后，在粗逼近菜单中选择退针，退 0.5-1mm 后停止，关闭电子控制系统。

5. 图像处理

对所得的图象进行处理，比如去除噪音干扰、图象的对比度处理等。对石墨的 STM 扫描图象进行分析，根据石墨的晶格参数，计算系统的 X、Y 方向压电陶瓷的电压灵敏度。

五、思考题

1. 在用电化学方法制作钨针尖时，哪些因素会影响针尖的质量？你会采取什么措施来提高针尖的质量以及成功率？
2. 在针尖粗逼近时，该如何选择隧道电流和针尖偏压，以避免损坏针尖？若想获得高质量的原子分辨图像，又该如何选择隧道电流和针尖偏压？

3. 由于电磁干扰的存在, 在所获得的扫描图像中, 往往存在周期性的干扰信号, 此时该如何调整扫描参数, 以区分真实的原子表面信息和干扰信号?
4. 在实验中获得 HOPG 原子分辨图像中, 其原子图像通常不是圆形, 而是三角、方形或者其它不规则的形状, 其六角排列结构通常也不是正六边型而是畸变的六边型, 这是为什么?

参考文献

- [1] G.Binning and H.Rohrer, Rev.Mod.Phys, 1987. 59. 615
- [2] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1992
- [3] 吴思诚, 王祖铨主编. 近代物理实验 (第三版). 北京: 高等教育出版社, 2005
- [4] E.利弗森主编. 材料的特征检测. 北京: 科学出版社, 1998