



STM 研究的新进展

白春礼

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

1991年5月18日收到

STM ACTIVITY AT THE INSTITUTE OF CHEMISTRY, CAS

Bai Chunli

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract

We have built a scanning tunneling microscope (STM) and an atomic force microscope (AFM). So far we have studied the surface topographs of organic conductors (BEDT-TTF) $\text{Ag}_x(\text{SCN})_2$, Polyaniline film, high T_c superconductors, HgCl_2 and Pc_2Lu adsorbed on the surfaces of HOPG, rutile, organic ferromagnetic single crystal, phosphatidylcholine bilayers, insulin and denatured DNA, etc.

The development of STMs for operation in ultra-high vacuum and low temperature is well under way.

STM 是 80 年代初期发明的一种用于表面结构研究的新技术^[1] (注:扫描隧道显微技术和扫描隧道显微镜的英文缩写都是 STM), 它能观察物质表面原子的几何排列和表面形貌, 配合扫描隧道谱学 (scanning tunneling spectroscopy) 原理, 还能够获取表面价键、能隙等电子结构信息。利用 STM 的功函数测量技术, 还可以研究与表面吸附有关的物理和化学现象。近几年来, 在 STM 原理基础上又发展了一系列新型扫描探针显微镜, 构成了一个 STM 家族, 为探索物质表面或界面的性质提供了有力的工具^[2]。

由于 STM 具有其它表面分析仪器所不具备的许多优点^[3], 例如原子级高分辨率、可实时观察最表面层的局域结构和可在空气、真空、常温、低温甚至水溶液覆盖下使用等特点, 自 1981 年问世以后, STM 的研究得到了迅速的发展, 应用领域也不断拓宽^[2]。

本文着重介绍我们研制的 STM 和 AFM (原子力显微镜) 的仪器结构、功能及应用方面的最新研究概况。

1 仪器的研制

1.1 扫描隧道显微镜 (STM)

我们于 1988 年年初研制成功计算机控制的 STM^[4,5] (图 1)。仪器由 STM 主体、控制电路、计算机、高分辨图形显示终端等部分组成。它具有守恒高度、守恒电流两种扫描模式, 提供有 STM、 $I-V$ 数据采集、AFM 控制等功能; 配备不同用途的探头, 可在大气、低温、溶液等环境下工

作;仪器水平分辨率 $<0.1\text{nm}$,垂直分辨率 $<0.01\text{nm}$,扫描范围 $1\text{nm}\times 1\text{nm}\sim 1.5\mu\text{m}\times 1.5\mu\text{m}$ 。

探头设计包括手动探头调节机构(双螺杆调节、单杆单螺纹差动、双杆单螺纹差动)、自动调节机构(步进电机调节、惯性移动调节)等。机械振动和电噪音的屏蔽对STM信号稳定十分重要,我们采取的措施有:弹簧减振、多层减振垫、涡流阻尼、增加针尖与样品间隙的刚性和使用屏蔽罩等。

仪器控制电路由前置放大、反馈单元、驱动单元、信号增益单元、多路显示单元、自动控制单元等部分组成。仪器操作可选用计算机控制和手动控制两种形式,STM图像可由计算机显示或由存储示波器显示。

计算机控制系统^[6]包括主机(IBM PC/AT及其兼容机)、高分辨图形显示卡及显示终端、高速高精度A/D卡、D/A卡、以及其他外部设备。

配备STM的计算机软件包有两个功能:(1)STM扫描控制、数据采集、快速存储和图像实时显示;(2)图像显示、处理与分析。各种功能和参数的选择采用菜单形式,可由键盘或鼠标器控制。

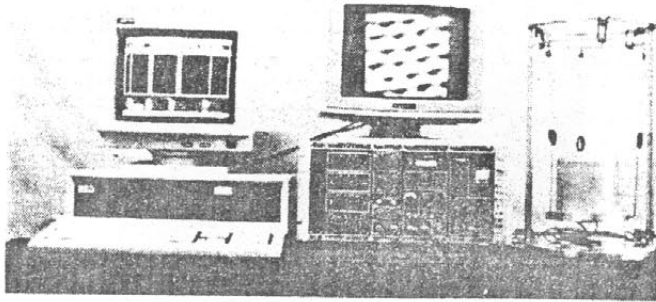


图1 STM仪器

1.1.1 STM扫描控制

有两种扫描方式:快速扫描和慢速扫描。在慢速扫描方式下,两个数据点采集之间有延时,以配合线路的反应速度。这两种扫描方式均既可以用于等高度扫描,又可以用于等电流扫描模式。还可以选择X或Y方向扫描,这可以在一定程度上区分针尖的各向异性。数据存储时,软件自动按顺序生成文件名并存盘。

1.1.2 图像显示、处理与分析

1.1.2.1 图像显示:可以在高分辨图形显示终端或VGA终端上实时显示平面灰度像,非实时显示假三维线扫描消隐图像和三维立体像。图像亦可在打印机或绘图仪上输出。

1.1.2.2 图像处理:最小二乘平面减除法扣除由于针尖不垂直于样品表面而引起的背底;傅立叶滤波法消除高、低频噪音;移动窗口平滑法减弱随机噪音的影响。此外,利用该软件还可以对由于压电陶瓷扫描控制器X-Y方向的非正交性而引起的图形畸变进行校正。

1.1.2.3 图像分析

- (a) 取感兴趣区域进行放大、插值和平滑,并可存盘;
- (b) 图像反转和增强;
- (c) 在所显示的图像上画一个石墨的标准网格;
- (d) 灰度统计分布显示;
- (e) 光标的十字叉丝显示,并同时在屏幕上显示出该光标所在点的 X 、 Y 及 Z 值,屏幕上任意两点间的距离及两光标连线的横切线,并可对之进行插值、平滑和存储;
- (f) 多窗口显示,将多组数据在屏幕上分区显示出来。

1.2 原子力显微镜(AFM)

1986年,诺贝尔奖金获得者 G. Binnig 等人发明了 AFM。这种新型的表面分析仪器是靠探测针尖与样品表面微弱的原子间作用力来观察表面结构的。它不仅可以观察导体和半导体的表面形貌,而且可以观察非导体的表面形貌,弥补了 STM 只能观察导体和半导体之不足。由于许多实用的材料或感兴趣的样品是不导电的,因此 AFM 的出现也引起了科学界的普遍重视。当时 Binnig 等人研究的第一台 AFM 的横向分辨率仅为 3nm,1987年斯坦福大学的 Quate 等人报导他们的 AFM 达到了原子级分辨率。我们研制的 AFM 于 1988年底首次达到原子级分辨率⁽⁷⁾。1989年初又得到了金红石的表面图像,观察到表面原子级台阶和有规律的起伏。今年年初,我们又用经过改进的 AFM 首次观察到一种有机铁磁体的表面结构。

AFM 的数据采集和图像处理等软件具有与 STM 相同的功能。

另外,在低温环境工作的 STM 的研制最近也取得了进展,已获得在液氮温度下的原子级分辨率图像。真空 STM 系统已设计加工完成。

2 应用研究

2.1 生物样品

2.1.1 DNA 结构的 STM 研究

DNA 是生命活动最主要的遗传物质,因此它的结构研究一直受到科学家的重视。尽管在 1953 年就提出了 DNA 的双螺旋结构模型并带动了分子生物学的发展,但 1989 年美国科学家首次用 STM 直接观察到 DNA 右手双螺旋结构仍引起了科学界的轰动,并被评为 1989 年美国百项科技成果的首项。在半保留复制过程中,DNA 的双螺旋必须解旋才能完成复制的使命,但对 DNA 解旋后的结构变化知之甚少,更没有直接观察的结果。我们通过变性处理方法使 DNA 解旋,然后用 STM 观察其结构变化,结果首次观察到一种三链构象、右手双螺旋和三链辫状的衔接结构以及左、右手双螺旋在一条链上同时存在等多种变异结构⁽⁸⁾。这些变性 DNA 的构象可能是十分罕见的,但在一定程度上丰富了对 DNA 构象变化的了解。

2.1.2 生物膜的研究

我们用 STM 方法研究了卵磷脂生物膜的结构⁽⁹⁾。结果表明,磷脂头形成平均直径大约为 21nm 的岛,岛之间的间隔约为 4nm。每个岛大约含有 170 个磷脂头,其直径约为 0.75nm,这与由标准键长键角计算得到的值相符。在某些区域发现磷脂头的有序排列。这一结果的分辨率比国外报道的同类样品结果高数倍。同时,我们还观察到一些波纹相。

2.1.3 胰岛素的 STM 研究

DNA、蛋白质和生物膜是生命科学研究的重要对象,除了上述对 DNA 和生物膜的研究外,我们还用 STM 研究了猪胰岛素。由 X 射线单晶衍射法对猪胰岛素晶体的研究表明,晶态样品

一般是六聚体。我们观察到胰岛素单体和二聚体的存在。图像达到氨基酸分辨率,并可看到 A_{12} - A_{16} 片段右手螺旋结构(螺距为 0.55nm),与 2Zn 晶体中单体结构相比较,STM 观察到的单体分子构象有所不同,分子中的 A_1 - A_7 片段向分子内部方向偏转。

2.2 新材料的表面结构

2.2.1 有机导体

主要研究了以 BEDT-TTF 为给体的电荷转移复合物。(BEDT-TTF) $Ag_2(SCN)_2$ 的表面结构研究表明,给体与受体 ($Ag_2(SCN)_2$) 在表面有序排列^[10](图 2),得到的高分辨率 STM 图象与用 X 射线晶体衍射法对体相的研究结果一致,说明表面无重构现象。这种对有机导体表面的直接观察不仅提供了材料表面结构的直观信息,为材料的合成和制备及性能的研究提供实验依据,而且拓宽了 STM 的应用范围。对有机超导体 (BEDT-TTF) $_2I_3$ 的 STM 研究亦取得一些结果,发现表面可能存在超结构,至于这种超结构是否与超导机制有关,还需进一步进行研究。

在 高分子 导电材料方面,我们主要研究了聚苯胺自支撑膜和在石墨表面上电化学聚合的聚苯胺膜,观察到十分有序的表面结构。

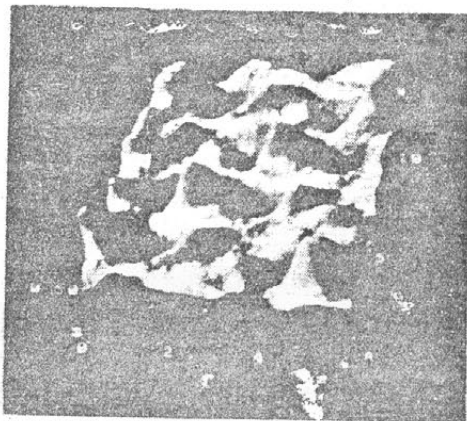


图 2 有机导体的 STM 三维图象(图中 1Å=0.1nm)

2.2.2 有机铁磁体

有机固体材料是近年来比较热门的研究方向,与无机材料相比在许多方面有它优良的性能。自从 1986 年苏联科学家首次报道了 Poly-BIPO 有机固体具有铁磁性以来,有机铁磁体的研究引起了化学界和物理界极大的兴趣。

在配备计算机系统的 AFM 研制成功之后,在观察了石墨和导电性很差的金红石^[11]的表面结构的基础上,我们又用其研究了一种有机铁磁体(Nitronyl Nitroxide, 4,4,5,5-四甲基-2-(对硝基)苯基-3-氧-咪唑-1-氧自由基)的表面结构(图 3)。从高分辨的原子力显微镜像中可以看到晶体表面氮氧自由基分子均匀的排列,分子的大小为 0.4nm×1nm,所得实验结果与晶体衍射数据基本吻合,并且表明表面亦可能存在铁磁性相互作用。高分辨率的原子力显微镜像不仅说明了我们的仪器有良好的性能,而且还为我们以后扩大原子力显微镜的应用范围奠定了基础。

2.2.3 高 T_c 超导体

Bi 系超导材料陶瓷的 STM 形貌研究表明^[12],表面并不平坦,存在周期性的起伏,两个最

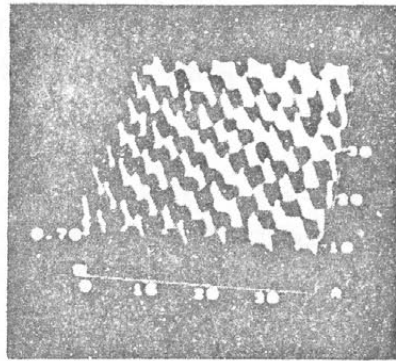


图3 有机铁磁体的AFM象(图中1A=0.1nm)

近距离的峰值对应于晶体结构中金属原子与氧原子键长。在b和c方向,邻近距离约为0.2~0.3nm和0.55nm,对应于X射线衍射数据。在大范围扫描可见调制结构。对Y系高 T_c 超导单晶(001)面的STM观察,发现表面存在原子级台阶,平台与突起高度差约1.2nm,与晶体结构的c方向间距(轴长)相当。台阶的存在起源于单晶生长过程。

2.3 表面吸附的研究

2.3.1 二氯化汞

为了研究分子在载体表面的吸附,寻找合适的基底材料是很重要的。我们首先用STM观察了一种用于X射线和中子衍射分析实验的裂解石墨单色器。在小范围扫描区域,可看到表面单个原子的排列。但在大范围扫描,观察到表面起伏不平^[13]。据此,我们选择具有原子级平坦的高定向石墨(HOPG)作为基底材料。HgCl₂/活性炭体系是一种催化剂,我们与北京大学化学系合作,研究活性组分HgCl₂在载体上的分散状态,基底选择HOPG。将不同浓度的HgCl₂稀溶液滴在石墨表面上,并用红外灯进行加热烘烤。STM研究表明HgCl₂分子以近乎单分子层形式均匀地分散在HOPG表面上,得到了浓度、温度对分散相的影响和分散相在表面的聚集方式^[14]。

2.3.2 双酞菁镱

为了研究不同基底对吸附物分子STM图像的影响,我们用STM研究了双酞菁镱分子在石墨和双酞菁镱层上的吸附^[15]。双酞菁镱分子由两个平行的酞菁环中间夹一个镱离子形成三明治结构,其中一个酞菁环平面性较好,而另一个环的平面性发生严重扭曲。吸附在HOPG上的双酞菁镱大环形STM图像清楚地显示出分子以酞菁环平面与基底平面相平行的方式吸附在HOPG表面上。而吸附在Pc₂Lu分子层上的单个双酞菁镱分子STM图像显示出四个瓣(异吡啉环)组成的环结构。这表明由于隧道效应所涉及的能级的不同,不同基底会对吸附物分子STM图像产生一定影响。这一结果有助于我们对STM成像机制的深入了解。

2.3.3 可溶性高分子

在对吸附在HOPG上的可溶性高分子(聚噻吩、四噻吩)的STM研究中,发现相邻的噻吩环共平面形成共轭大 π 键,因此具有一定的导电性。从吸附在HOPG上的噻吩的STM图像上可以看到许多平行排列的链状高分子,每个长链分子隔1.5~2nm就发生扭折,使得长链共轭性受到一定程度的破坏,这可能是这种高分子不能具有良好导电性的一个重要原因。

2.3.4 菁染料聚集态

光谱增感染料的聚集态结构一直受到感光学界的重视。我们与中科院感光所合作,用STM观察了硫碳菁染料在石墨表面的聚集态。在STM图像中,可以分辨出分子的排列状态,其长度和宽度与根据标准键长和键角的计算结果相一致。两种具有不同取代基的分子,其聚集态不同,滑移角分别为 30° 和 50° 。这说明在分子中心位置上取代基的大小影响聚集态的结构。

2.4 矿物表面结构与辐射损伤的研究

我们与中国地质大学合作,用STM研究了辉钼矿(MoS_2)、方铅矿(PbS)和黝锡矿($\text{Cu}_2\text{-FeSnS}_4$)的表面结构,得到原子级分辨率的图像,测定了表面原子间距。对于方铅矿,第一次用STM同时直接观察到硫和铅两种原子的位置,为直接研究矿物的表面原子结构奠定了基础。我们还与中科院高能所合作,用STM和AFM观察了重离子在聚碳酸酯膜和二硫化钼表面造成的辐射损伤,找到了入射离子的径迹坑。这些观察有助于对带电粒子对固体材料的损伤程度、范围和作用机制等的了解和认识。

STM技术本身和其应用研究,目前正处于一个飞速发展的时期。综上所述不难看出,尽管这一技术问世的时间不长,但在许多方面显示出其它技术不能替代的重要作用和广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch and Weibel E. Appl Phys Lett, 1981, 40, 178; Phys Rev Lett, 1982, 49, 57.
- 2 白春礼. 物理, 1991, 20(3): 132.
- 3 白春礼. 大学化学, 1989, 4(3): 1.
- 4 白春礼. 科学通报, 1989, 5: 399.
- 5 黄桂珍, 戴长春, 白春礼等. 物理, 1989, 18(6): 361.
- 6 白春礼, 戴长春等. 物理化学学报, 1989, 5(1): 3.
- 7 白春礼. 中国科学院院刊, 1990, 5(4): 340.
- 8 白春礼, 叶坚, 龚立三, 戴长春, 王大文等. 科学通报, 1990, 24: 1841.
- 9 罗常红, 白春礼等. J Vac Sci Technol, 1990, A8(1): 684.
- 10 白春礼, 戴长春等. J Vac Sci Technol, 1990, A8(1): 484.
- 11 阮理科, 白春礼等. 化学通报, 1989, 10: 42.
- 12 阮理科, 白春礼等. Progress in High Temperature Superconductivity, World Scientific, 1990, Vol. 22: 573.
- 13 阮理科, 黄桂珍, 白春礼. 真空科学与技术学报, 1990, 10(5): 316.
- 14 Xie Y, Xu Q, Tang Y, Bai C, Dai C. J Vac Sci Technol, 1990, A8: 610.
- 15 阮理科, 黄桂珍, 白春礼等. 科学通报, 1990, 21: 1649.