

# STM 在物质表面结构研究中的应用进展

白春礼 郭 军

(中国科学院化学研究所)

## 一、扫描隧道显微术的特点与进展

自从 1933 年德国 Ruska 和 Knoll 等人在柏林制成第一台电子显微镜后,几十年来,有许多用于表面结构分析的现代仪器先后问世,如透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、场电子显微镜(FEM)、场离子显微镜(FIM)、低能电子衍射(LEED)、俄歇谱仪(AES)、光电子能谱(ESCA)、电子探针等。这些技术在表面科学各领域的研究中起着重要的作用。但任何一种技术在应用中都会存在这样或那样的局限性:例如 LEED 及 X 射线衍射等方法要求样品具备周期性结构,光学显微镜和 SEM 的分辨率不足以分辨出表面原子,高分辨 TEM 主要用于薄层样品的体相和界面研究,FEM 和 FIM 只能探测在半径小于 100 nm 的针尖上的原子结构和二维几何性质,且制样技术复杂,可用来作为样品的研究对象十分有限;还有一些表面分析技术,如 X 射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)和能量损失谱(ELS)等只能提供空间平均的电子结构信息;有的技术只能获得间接结果,还需要用试差模型来拟合。此外,上述一些分析技术对测量环境还有特殊要求,例如要求真空条件等。

1982 年,IBM 公司苏黎世实验室的 Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 及其同事们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)<sup>[1]</sup>。它的出现,使人类第一次能够实时地观察单个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和化学性质,在表面科学、材料科学、生命科学等领域的研究中有着重大的意义和广阔的应用前景。1986 年,G. Binnig 和 H. Rohrer 被授予诺贝尔物理奖。

与其它表面分析技术相比,STM 所具有的独特优点可归纳为以下 5 条:

1. 具有原子级高分辨率。STM 在平行和垂直于样品表面方向的分辨率分别可达到 0.1 nm 和 0.01 nm,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像,可用于具有周期性或不具有周期性的

表面结构研究。这种可实时观测的性能可用于表面扩散等动态过程的研究。

3. 可以观察单个原子层的局部表面结构,而不是对体相或整个表面的平均性质。因而可直接观察到表面缺陷、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、常温等不同环境下工作,甚至可将样品浸在水和其它溶液中,不需要特别的制样技术,并且探测过程对样品无损伤。这些特点特别适用于研究生物样品和在不同实验条件下对样品表面进行评价,例如对于多相催化机理、超导机制、电化学反应过程中电极表面变化的监测等。

5. 配合扫描隧道谱 STS(scanning tunneling spectroscopy)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、表面电子阱、电荷密度波、表面势垒的变化和能隙结构等。

如前所述,STM 仪器本身具有的诸多优点使它在物质表面结构研究中成为很有效的实验工具。在 STM 问世之前,很多物质的表面结构只能用一些繁琐的、往往是破坏性的方法来进行观测。而 STM 则是对样品表面进行无损探测,避免了使样品发生变化,也无需使样品受破坏性的高能辐射作用。表 1 列出了 STM 与电镜、FIM 的几项综合性能指标,读者从这些性能指标对比中可体会 STM 仪器的特点和优点。

从 STM 的工作原理可知,在 STM 观测样品表面的过程中,扫描探针的结构所起的作用是很重要的。如针尖的曲率半径是影响横向分辨率的关键因素;针尖的尺寸、形状及化学同一性不仅影响到 STM 扫描样品的分辨率,而且还关系到电子结构的测量。因此,精确地观测和描述针尖的几何形状与电子特性对于实验质量的评估有重要的参考价值。FIM 能在原子级分辨率下观察金属针尖的顶端形貌,而成为 STM 针尖的有效观测工具。日本东北大学的樱井利夫等人利用了 FIM 的这一优势制成了 FIM-STM 联用装置(研究者称之为 FI-STM),以 STM 观察样品的广泛性弥补了 FIM 观察样品范围狭窄之不足;同时又通过 FIM 在原子级水平上来观测和制备 STM 扫描针尖,这使得人们能够在确知 STM 针尖状态的情况下进行实验,从而提高了使用 STM 仪器的有效率。

STM 在化学中的应用研究虽然只进行了几年,但涉及的范围已很广泛。因为 STM 的最早期研究工作是在超高真空中进行的,因此最直接的化学应用是观察和记录超高真空条件下金属原子在固体表面转移构造、电子态光谱和晶像学特征。在化学各学科的研究方向中,电化学可算是很活跃的领域,可能是因为电解池与 STM 装置的相似性所致。同

时对相界面结构的再认识也是电化学家们长期关注的课题。专用于电化学研究的 STM 装置已研制成功,并已商品化。

表 1 STM 与 EM、FIM 的各项性能指标比较

	分辨率	工作环境	样品环境温度	对样品破坏程度	检测深度
STM	原子级 (垂直 0.01 nm) (横向 0.1 nm)	实环境、大气、溶液、真空	室温	无	1~2 原子层
(S)TEM	点分辨 (0.3~0.5 nm) 晶格分辨 (0.1~0.2 nm)	高真空	室温	小	接近扫描电镜,但实际上为样品厚度所限,一般 <100 nm
SEM	6~10 nm	高真空	室温	小	长 10 mm(10 倍时) 1 $\mu$ m(10,000 倍时)
FIM	原子级	超高真空	30~80K	有	原子厚度

高分辨率的 STM 三维直观图像用以研究有机大分子结构更是极为有用的工具。该法已成功地观察到苯在 Rh(111)表面的单层吸附,并显示清晰的 Kekule 环状结构。在生物学领域,STM 已用来直接观察 DNA、重组 DNA 及 HPI-蛋白质等在载体表面吸附后的外形结构。

可以预测,对于许多溶液相的化学反应机理研究,如能移置到载体表面进行,STM 也不失为一个可以尝试的测试手段,通过它可观察到原子间转移的直接过程。对于膜表面的吸附和渗透过程,STM 方法可能描绘出较为详细的机理。这一方法在操作上和理解上简单直观,获得数据后无需作任何繁琐的后续数据处理就可直接显示或绘图,而且适用于很多介质,因此将会在其应用研究领域展现出广阔的前景。

近几年来,在把 STM 与 EM、FIM 以及 AFM、LEED 等其它表面分析手段联用方面,也取得了可喜的进展。目前最小的 STM 尺寸仅为 125  $\mu$ m,而最大的扫描范围可达 100  $\mu$ m。由于篇幅所限,本文将主要介绍 STM 在有关化学问题中的应用。有关 STM 在生物分子和纳米科技方面的应用,请参阅有关文献<sup>[2,3]</sup>。

## 二、STM 的应用

STM 的应用研究不仅仅是观察表面的物理性质,另一个重要方面是研究表面上发生的物理与化学过程。例如,观察金属膜与半导体硅化物形成的初始阶段,进而研究 Schottky 势垒的形成及晶体取向生长的性质;通过观察半导体样品表面的能隙状态来研究费米能级的钉扎;研究表面化学反应的原子级细节;对原子簇化合物进行深入研究,以寻求更新更多的特种催化剂;研究吸附质/载体系统,推断吸附分子的局域电子性质,为进一步深入探讨多相催化机理创造条件。

对于在分子吸附状态下研究电子从探针到表面的隧道效应过程,已有人提出了理论模型,且考虑到原子及分子在探针与表面之间的介入。这些同时发展起来的实验手段与理论模型,将会有效地应用于研究表面上的化学体系与过程。最先被用于 STM 研究的分子有吸附于金属表面上的苯及吡啶分子,吸附于裂解石墨表面上的卟啉及酞菁分子等。研究方向一般集中在诸如表面吸附质相互作用的性质、表面上的化学过程及吸附质波函数的结构等方面(范围从单个原子到大分子)。

### 1. 表面化学反应

利用 STM 在原子级细节上研究表面化学反应,现阶段主要是通过比较清洁的、有明显特征的表面与一定量的反应性气体接触前后的 STM 图像来进行的,其中尤以  $\text{NH}_3$  在 Si 表面解离的研究报道为多。已有的几例研究结果表明,STM 可作为一种有效的原位探测工具,在原子级水平上研究表面化学反应(化学吸附)。对表面化学反应的 STM 研究是以  $\text{NH}_3$  在 Si 表面的解离反应为最初研究对象的,IBM 公司的 Wolkow 等人<sup>[4]</sup>通过 Si(111)- $7\times 7$  与  $\text{NH}_3$  反应的 STM 观察,研究了 Si(111)- $7\times 7$  的悬键状态的反应活性,并且描述了悬键状态本身的一些性质。Si(111)- $7\times 7$  表面在一个表面单胞范围内包含有几个不同活性位的悬键(db),所以可以探测到局域环境对 db 态的性质及化学活性的影响。实验结果发现三个坐标轴上 Si(111)- $7\times 7$  单胞的不同活性位是化学不等价的,不同位之间的电荷传递强烈影响着活性。研究者们提出一个更离域化的图示来说明表面活性。在 Si(111)- $7\times 7$  与  $\text{NH}_3$  反应的表面上,Si 的未吸附原子比吸附原子活性大;在吸附原子当中,中心原子又比角落原子活性大。在清洁表面和  $\text{NH}_3$  吸附表面上探测 db 状态,即发现了 Si 吸附原子与其下方的 Si 原子的键相互作用,还有表面位之间的电荷传递和由表面反应引起的相互作用的变化。悬键状态的离域较大地影响了表面活性。

对  $\text{NH}_3$  在  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$  表面反应的 STM 研究, 不仅揭示了表面悬键态与表面反应性之间的关系, 而且还提供了有关 db 状态本身性质的新知识。STM 的谱学测量法使人们能够深入研究电荷转移、与反应有关的能级移动、局域电子结构与化学反应性之间的关系等问题。

Hamers 等人<sup>[5]</sup>研究了在表面化学键作用过程中, 化学吸附诱导引起的变化。用 STM 观察到了  $\text{NH}_3$  在  $\text{Si}(001)$  面上的解离吸附, 发现保持着  $(2\times 1)$  的局域对称性。STM 图像还揭示了占据电子态的空间分布的变化, 使得  $\text{Si}(001)$  参与反应的及未反应的二聚体能够被区分出来。以这个研究结果为基础, 提出了  $\text{NH}_3$  在  $\text{Si}(001)$  面上解离吸附的新模型。

以金属 Ni 为催化剂的加氢反应在有机合成及多相催化研究中占有重要地位, 对氢在 Ni 表面上的化学吸附状态研究长期以来是许多人努力的方向。许多晶体表面当覆盖有吸附质时, 为降低表面能常出现表面重构现象。氢在过渡金属表面的化学吸附, 因其特殊的催化应用价值而常被作为表面化学吸附和表面重构的研究对象。STM 出现后不久, 一些敏感的研究者们即很快地把这一新型仪器应用于 Ni-H 吸附体系的研究中。如荷兰 van de Walle 等人通过 STM 及 STS 方法在真空条件下观察了  $\text{Ni}(111)$  表面和原子台阶, 对 H 在  $(111)$  面的吸附进行了详细研究。H 在  $\text{Ni}(111)$  面吸附后, 表面结构形态为六边形, 其大小为单晶单胞的两倍; 表面的起伏为 0.1 nm, 在表面台阶处起伏增加。这表明, 在  $\text{H}_2$  的高分压诱导下, 形成了一个  $p(2\times 2)2\text{H}$  单层。经测量分析, 吸附位上的态密度有所增加。研究者提出, 局域态密度的变化可能显示着吸附诱导态的出现。

随后, Kuk 等人又研究了室温下  $\text{Ni}(110)\text{-H}$  表面的诱导重构现象, 观察到了沿  $(001)$  方向以较小的畴结构形式出现的  $\text{Ni}(5\times 2)$  重构。

关于 Ag 在 Si 表面的吸附、生长及相互作用, 也有人做过一些细致的研究工作。包括对 Ag 在  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$  表面富集的初始阶段的观察, 以 STM 及 STS 方法对 Ag 膜  $1/3$  单层在  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$  上的生长的研究等。许多金属当在  $\text{Si}(111)$  表面覆盖度不同时能够诱导各种表面重构, 以 Au 为例, 当覆盖度增加至两个单层时, 可以看到分别出现  $5\times 1$ ,  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ,  $6\times 6$  等重构相。一般情况下, 每一种金属诱导重构都有由特殊的金属原子密度决定的结构, 表面的平均金属密度变化受到相关的每一相变化的调节。在这种方式下, 表面上的不同相随着金属覆盖度的增加发生转变。

Au/Si(111)的  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  和  $6\times 6$  之间的相转变则显示出反常的行为。以前 LEED 研究提出  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  结构(以下简称  $\sqrt{3}$  结构)本身并不是一个完善的有序相, 而是反映



对  $\text{NH}_3$  在  $\text{Si}(111)-7\times 7$  表面反应的 STM 研究, 不仅揭示了表面悬键态与表面反应性之间的关系, 而且还提供了有关 db 状态本身性质的新知识。STM 的谱学测量法使人们能够深入研究电荷转移、与反应有关的能级移动、局域电子结构与化学反应性之间的关系等问题。

Hamers 等人<sup>[5]</sup>研究了在表面化学键作用过程中, 化学吸附诱导引起的变化。用 STM 观察到了  $\text{NH}_3$  在  $\text{Si}(001)$  面上的解离吸附, 发现保持着  $(2\times 1)$  的局域对称性。STM 图像还揭示了占据电子态的空间分布的变化, 使得  $\text{Si}(001)$  参与反应的及未反应的二聚体能够被区分出来。以这个研究结果为基础, 提出了  $\text{NH}_3$  在  $\text{Si}(001)$  面上解离吸附的新模型。

以金属 Ni 为催化剂的加氢反应在有机合成及多相催化研究中占有重要地位, 对氢在 Ni 表面上的化学吸附状态研究长期以来是许多人努力的方向。许多晶体表面当覆盖有吸附质时, 为降低表面能常出现表面重构现象。氢在过渡金属表面的化学吸附, 因其特殊的催化应用价值而常被作为表面化学吸附和表面重构的研究对象。STM 出现后不久, 一些敏感的研究者们即很快地把这一新型仪器应用于 Ni-H 吸附体系的研究中。如荷兰 van de Walle 等人通过 STM 及 STS 方法在真空条件下观察了 Ni(111) 表面和原子台阶, 对 H 在 (111) 面的吸附进行了详细研究。H 在 Ni(111) 面吸附后, 表面结构形态为六边形, 其大小为单晶单胞的两倍; 表面的起伏为 0.1 nm, 在表面台阶处起伏增加。这表明, 在  $\text{H}_2$  的高分压诱导下, 形成了一个  $p(2\times 2)2\text{H}$  单层。经测量分析, 吸附位上的态密度有所增加。研究者提出, 局域态密度的变化可能显示着吸附诱导态的出现。

随后, Kuk 等人又研究了室温下 Ni(110)-H 表面的诱导重构现象, 观察到了沿 (001) 方向以较小的畴结构形式出现的  $\text{Ni}(5\times 2)$  重构。

关于 Ag 在 Si 表面的吸附、生长及相互作用, 也有人做过一些细致的研究工作。包括对 Ag 在  $\text{Si}(111)-7\times 7$  表面富集的初始阶段的观察, 以 STM 及 STS 方法对 Ag 膜  $1/3$  单层在  $\text{Si}(111)-7\times 7$  上的生长的研究等。许多金属当在  $\text{Si}(111)$  表面覆盖度不同时能够诱导各种表面重构, 以 Au 为例, 当覆盖度增加至两个单层时, 可以看到分别出现  $5\times 1$ ,  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ,  $6\times 6$  等重构相。一般情况下, 每一种金属诱导重构都有由特殊的金属原子密度决定的结构, 表面的平均金属密度变化受到相关的每一相变化的调节。在这种方式下, 表面上的不同相随着金属覆盖度的增加发生转变。

Au/Si(111) 的  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  和  $6\times 6$  之间的相转变则显示出反常的行为。以前 LEED 研究提出  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  结构(以下简称  $\sqrt{3}$  结构)本身并不是一个完善的有序相, 而是反映

子态变化,这是以前的研究手段所不及而STM能够达到之处。多相催化剂的催化功能主要来自于最表面原子层的作用,而这正是STM能够有效观察到的区域。因此,多相催化剂成为STM深入观察的研究对象。

催化作用的目的是增加特定化学反应的反应速率。催化剂的作用大致可分为以下四方面:(1)提供活性位置;(2)利用吸附或吸收,起到浓缩作用并且为活性中间体提供储存库;(3)在氧化还原反应中提供电子储存库;(4)使每克催化剂的活性位置密度加大。

STM的优势正在于观测原子级的表面微观形貌以及探测表面电子结构,给出电子态密度分布及表面势垒变化信息,在上述催化作用的四个方面都有用武之地。目前对于催化剂自身表面结构的观察工作,多见于一些催化剂微观晶格结构的测定及观察催化剂表面的不完善性,如台阶、边缘、纽结、平台宽度等。从实验手段上讲,进行STM观察研究时,常常采用使催化剂样品沉积吸附于某一合适载体上的方法。从STM图像上可以获得以往同类实验仪器力不能及的更细致的观察结果。这对于研究催化剂表面活性位及表面吸附现象都有着重要的指导意义。

银、金等的晶体具有面心立方的密堆积结构,然而对于这些晶体的二维结构或微小粒子的知识却了解甚少。对于银、金等金属中的微晶,每个原子的局域环境可能都是独特的,因此有必要在原子水平上研究这些体系。通过STM观察HOPG表面上的单层金属岛状吸附的局域原子结构,发现晶格是长方形的,而不是密堆积,与体相的情形不同。使用HOPG作载体的好处是石墨极易提供一个大而平的,并且是化学惰性的表面,也没有缺陷。希望这样的载体对吸附原子的结构只产生极小的影响。在UHV系统中及环境温度下蒸发银或金到石墨表面,覆盖0.1%的石墨单层,获得沉积物的图像后,发现吸附的金属原子散布成许多平坦的岛状排列。研究者采用恒高度方式扫描样品表面,由于覆盖率很低,能够同时观察到岛吸附的边缘和邻近的石墨晶格结构。观察到的金属岛包含着由将近50个原子组成长方形晶格结构的有序区域,与载体的晶格结构是不匹配的,并且也不同于体相fcc排列的密堆积结构,银、金的吸附都是如此。在一系列扫描图像中,较短的晶格间距(长方形晶格结构的短轴)大致上维持在恒定值 $0.235 \pm 0.015$  nm,而较长的晶格间距(长方形晶格结构的长轴)则在10 min的扫描过程中,从 $0.405 \pm 0.01$  nm减小至 $0.35 \pm 0.01$  nm。对观察到的图像分析表明,吸附原子与载体之间相互作用力很弱。因为岛吸附结构既同载体晶格不相匹配,又不能以载体的晶格结构来校正,吸附的金微晶晶格中长轴的长度可随时间均匀地减小,即说明金-石墨之间耦合力是很弱的。关于长方形晶格结

构形成,研究者提出了几种可能的解释,如由吸附原子与载体的相互作用造成或是反映基态的热激发等。

不仅限于金属催化剂,对其它化合物如金属盐类催化剂的观察研究也时常见诸报道。例如北京大学化学系与中科院化学所合作研究了  $\text{HgCl}_2$  在 HOPG 表面的自发单层分散体系,从图像中看到了 HOPG 周期性结构上的  $\text{HgCl}_2$  分子的分布。

在实际应用中最常见的一类固体催化剂是负载型金属催化剂,即催化活性组分如贵金属之类的超细粒子(尺寸在 nm 级)扩散在负载材料表面上。在这些负载金属催化剂中,催化活性组分的尺寸和形状往往决定着催化行为,此谓“结构敏感性”现象。很久以来结构敏感性研究主要集中在粒子尺寸上,对形状的研究则很少见诸报道。其中部分原因是由于负载超细金属粒子的形状信息受到各种限制而难以获得。而在 STM 图像上,超细微粒的形状则可清晰地看到。

有人用 STM 观测了负载于真空沉积的碳膜或钛氧化物薄膜上的超细铂、金粉末的表面形貌图及势垒图。这些样品都是工业用负载金属催化剂的模型。胶态金微粒吸附在氧化钛薄膜上的形貌图中,出现了形状不同的椭圆形结构,直径 6~9 nm,长度 8~20 nm。

其后,研究者们又对真空扩散在碳膜上的铂超细微粒的结构作了进一步的研究,提出了可能的结构模型,与观察到的微粒形状比较吻合。

今后,在研究负载材料和制备过程对负载超细金属微粒的影响方面,可望利用 STM 开展更多的工作。借助于这种方法,可以从微粒形状的角度来研究结构敏感性。

#### (1) 观察金属原子簇化合物

在催化剂结构及催化机理研究中,金属原子簇化合物具有特殊的意义。金属原子簇化合物不仅常被作为一些有机合成反应的均相催化剂,而且还能作为研究非均相催化反应的理想模型物。多年来工业上一直大量应用的多相催化剂,通常大多是一些固状金属或金属氧化物,其成分非常复杂,因此迄今人们还未了解反应物在这类催化剂表面上实现催化转变的机理。然而,金属原子簇化合物却具有确切的结构和组成,显然,这对了解它们在均相条件下所发生的催化反应历程相对要容易得多。鉴于金属原子簇化合物可以近似地看作是在微观金属表面上化学吸附着反应底物的非均相催化剂,因此目前金属原子簇化合物已成为研究非均相催化反应的一种理想模型物。

以往的实验及理论分析指出:一个簇内含有 2 到 100 个原子的原子簇,会有某些其他



任何形式的固体所不具备的、很独特的体相性质和表面性质。例如当簇中原子数目从一个增加到几百个时,原子或分子的能级逐渐转变为能带,中等大小簇的能级图是在理论和实验上都令人感兴趣的课题。在建立吸附、催化活性与存在的台阶及有关位置之间的联系时可有两种类型的测量方法:其一即为测量原子簇在活性上的差别;另一种则是用表面谱学方法测定在单晶台阶表面上的反应和吸附。

科学工作者们利用 STM 已对金属原子簇的结构及性能进行了初步的研究。

原子簇化合物作为特殊催化剂,必须负载于适当载体上才可使用在催化环境中。载体对吸附原子簇的形貌和电子结构都会产生影响,会因此而改变体系的催化活性。所以需要负载原子簇的结构和性能开展深入研究。

诸如 Re 之类的金属羰基原子簇化合物具有某些特殊的催化活性。当负载于 Al 上且经热处理活化后,这些化合物能够催化 CO 与 H<sub>2</sub> 形成甲烷的反应。一种可能的催化机理是,羰基原子簇在热处理的基础上聚集为一个集合体,协同作用提高反应的催化性能。为了验证此假设,对催化剂进行了 STM 观测研究。Re 原子簇用丙酮溶液旋涂在经 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 阳极化处理的 Al 膜载体上,通过这种制样方式获得了较好的 STM 图像。从图像上观察到了两类周期性,其中 0.4 nm 周期大致对应于丙酮分子尺寸。以纯丙酮旋涂在新裂解的石墨表面得到的 STM 图像中,也观察到同样的周期性,证明是丙酮吸附分子的特性。随后再观察直接沉积在石墨上的未旋涂的 Re 原子簇化合物(含丙酮),看到了 1 nm 间隔的六边形凸块阵列,大小与 Re 原子簇分子相近;同时观察到了在石墨背底上的原子簇集合体。初步证实了协同作用的催化机理。

以上结果表明,某些催化反应体系可以在衬底上进行 STM 观察,亦可研究由溶剂和热处理引起的变化。

## (2) 吸附质/载体系统

对于催化剂载体上吸附质的描述,已知有两种截然不同的模型,即“表面分子”模型和“刚性能带”模型。据推断,真正的吸附质-固体相互作用总是一种折衷情况,然而至今在有关催化研究的文献中还没有看到采用这两种极端模型的折衷模型。使用 STM 观察催化剂载体上吸附质的表面吸附情况可以确定束缚位、取向以及化学吸附分子的同源性,有利于对吸附引起的表面重构、超晶格结构、吸附与表面化学键作用以及表面电子态之间关系获得更深入的认识,进一步建立吸附、催化活性与催化剂表面存在的台阶及有关位置的联系,并希望以此能够对两种表面吸附模型有所补充和改进。此处 CITS 技术对于研究吸附

分子的局域电子性质是较为有效的。

使用变温 STM,可以研究一些简单极性分子,如丙酮、DMSO 在石墨表面上的吸附和有序化过程,温度变化对吸附和有序化的影响等。把新裂解的石墨暴露于丙酮蒸气中,在 STM 图像中即显示出云状的丙酮块斑沿着石墨表面漂移,单个分子仍不可辨。随后又观察到有序的单层形成,具有三角对称性和与载体结构相关的  $2 \times 2$  周期性。在观察石墨表面的 DMSO 时也看到相似的结果,只是单层较多的呈密堆积状,与载体不匹配。为了制造石墨解理面上的活性位,把石墨解理面在室温下用硝酸处理 7~20 分钟,然后用水漂洗,结果产生了很多台阶及表面重构。这可能会使与石墨非解理面化学活性有关的研究工作能够深入进行。

对共吸附在 Rh(111)表面的  $C_6H_6$  及 CO 分子的观察表明,看到了有序的  $(3 \times 3)$  超晶格结构。单胞的组成为:一个平躺的  $C_6H_6$  分子与两个直立的 CO 分子,共同化学吸附在 hcp 型的三重空位上,CO 分子起着固定苯分子的作用。这种结构显示了与单个  $C_6H_6$  分子有关的有序三重环状阵列。在研究表面吸附现象时,有时仅靠分析表面形貌图得不到足够的信息,有必要同时测量出 STS 及具有空间分辨能力的表面势垒高度(功函数)谱。对几种谱图进行综合分析,才能获得较好的研究结果。

### (3)膜表面的 STM 研究

目前,在分子器件和有序分子组合体的制作中,应用得最广泛而又被人们寄予很大希望的技术是 Langmuir-Blodgett 技术。实验表明,STM 技术在表面膜的研究中是一种有力的分析工具。例如 Loo 等人观察了通过 LB 方法和简单沉积方法吸附在 HOPG 表面的 4-辛基-4'-(5-羧基-1,5-亚戊基氧)-偶氮苯薄膜(简称 ABD),获得了有序的分子结构图像,实验全部在空气环境中和室温下进行。简单沉积方法是直接把一定已知量的 ABD 沉积到 HOPG 表面上。与 LB 方法相比,简单沉积法起初形成的是无序膜,而后观察到了有序分子排列,这是由于扫描针尖对无序膜的作用产生的效果。两种方法制出的膜在分子排列上相似,但 LB 膜的分子结构比针尖诱导膜的分子结构较为紧凑。导致两类膜有所差别的原因还不十分清楚,可能来自膜结构中的固有差别(如单层对双层的差别),也可能仅与采集参数(如样品电压和隧道电流)的差别有关。

自 LB 技术出现 50 年以来,许多种分析测试手段被用于观察 LB 膜的微观结构,如光学显微镜、X 射线衍射、透射电子显微镜等。然而这些方法均不能够在实空间和环境条件下从分子水平观察膜表面结构,只有 STM 才具备这些应用优势。目前在观察 LB 膜的单

分子分辨率 STM 图像方面还存在一定的困难,如不能很好地确定实验参数。更深入的实验将能够提供膜图像中所包含的物理信息,获得有关膜的化学性质同沉积性质之间的联系和在 STM 观察作图过程中二者的稳定性等方面的知识。

### 3. 单原子操作

前面我们阐述了 STM 在表面形貌及电子结构研究方面的应用。实际上,STM 不仅可作为表面分析的一种手段用来研究表面性质,还可作为一种表面加工工具在纳米级尺度上对各种表面进行刻蚀与修饰,实现纳米加工。它还可以把吸附在表面上的吸附质如金属小颗粒、原子团或单个原子等从表面某处移向另一处,即对这些小粒子进行操作。STM 在这些方面的应用为用不同材料的微小粒子构造器件的研究计划提供了有用的工具。它还可用来研究粒子之间或粒子与衬底间的相互作用。用 STM 甚至有可能用一个个原子构造分子或者把分子分解成一个个原子。

表面上最简单的吸附质是单个原子,运用 STM 可以按照人们的意愿有目的地移动这些单个原子。STM 装置中针尖与样品间总是存在着一定的作用力,它由范德华力和静电力两部分组成。调节针尖的位置和偏压就有可能改变这个作用力的大小和方向,而沿着表面移动单个原子所需力比使该原子离开表面所需力小,这样通过调节针尖的位置与偏压就有可能运用它来移动吸附在表面上的原子,而不使它们从表面上解离。移动操作的最终结果必然可以使表面上吸附的原子按照一定的规律进行排列。

由 Eigler 和 Schweizer<sup>[6]</sup>首先完成了这项极有创造性的工作。他们所研究的体系为吸附在金属镍(110)面上的氙原子,为了移动某个 Xe 原子就必须增加针尖与它的作用力。当针尖扫描至该原子上面时,停止移动,然后增加参考电流的大小,这时 STM 的反馈控制系统必须要驱动针尖向 Xe 原子移动以增加隧道电流最后达到新的稳定状态。在此新的状态下,针尖与对应 Xe 原子的作用力增大了,此时再移动针尖,对应 Xe 原子将随之移动到新的位置;停止移动针尖并将其恢复到原来高度,由于作用力的降低,对应的 Xe 原子将停留在新的位置,而不会再随针尖移动,此后针尖就可移向别的 Xe 原子进行新的操作。这样就可用 STM 系统有目的地移动附在 Ni(110)面上的 Xe 原子。Eigler 和 Schweizer 就是用这个办法,通过将参考电流升至  $1\sim 6\times 10^{-8}\text{A}$ ,并以  $0.4\text{nm/s}$  的速度移动针尖,成功地移动了吸附在 Ni 表面上的 Xe 原子。在此基础上,他们在世界上首次用单个原子成功地排列出了 IBM 的图样。

运用同样的方法在表面上移动分子也是可能的。在移动 Ni 表面上吸附的 Xe 原子

后,Eigler 和 Schweizer 又成功地移动了吸附在铂表面上的 CO 分子,并用这些分子排列成一“人”形结构。实验发现,CO 分子是直立在表面上的,O 原子在上面,“人”形结构中的 CO 分子间距约为 0.5 nm,一氧化碳“人”形从头至脚高为 5 nm。移动分子同样是靠增加隧道电流从而减小分子与衬底间的结合力,增加针尖与分子间的作用力,使分子随针尖的移动而移动来实现的。当然,并不是任何吸附体系都可以用如上方法进行操作的,例如吸附在 Ni 上的 O 原子就很难被移动。

在移动 Ni 上吸附的 Xe 原子时发现,尽管所用针尖最尖端处原子的性质与结构并不清楚,但对一给定针尖和确定偏压,总是存在一临界高度,只有当针尖与 Xe 原子之间的间距小于此临界高度,即参考电流增加到一定程度时,Xe 原子才有可能被移动。初步的研究还发现,偏压的大小和方向对临界高度影响不大,这说明针尖与 Xe 原子之间的作用力可能主要是范德华力。

同理,也可对原子团进行操作。在用 STM 对吸附在表面上的原子团进行成像时,经常会遇到针尖引起的原子团移动的现象。从前面的讨论中可以看出,用 STM 进行表面加工有一很大的好处,这就是加工前后能实时地对表面进行成像,从而对实验结果给出迅速反馈。但在进行具体实验时一定要小心,因为成像本身可能会影响实验结果。

运用其它方式也可对单原子进行操作。日本科学家在室温下,已成功地运用加电场脉冲的方法在二硫化钼晶体表面上书写 Peace 91 字样,字体小于 1.5 nm。将距表面仅 0.3 nm 的 STM 针尖对准硫原子,然后加一强电场脉冲,电场将推开围绕该原子的电子使之离子化,离子化的硫原子会在晶体表面上消失掉,由这些消失掉原子的空位就可组成各种结构。该技术为研制高密度数据存储器提供了科学依据。

#### 4. 原子力显微镜(AFM)及其应用

由 STM 的工作原理可知,STM 工作时要监测针尖和样品之间隧道电流的变化,因此它只能直接观察导体和半导体的表面结构。但许多研究对象是不导电的,对于非导电材料,必须在其表面覆盖一层导电膜,导电膜的存在往往掩盖了表面的结构细节。即使对于导电样品,STM 观察到的是对应于表面费米能级处的态密度,当表面存在非单一电子态时,STM 得到的并不是真实的表面形貌,而是表面形貌和表面电子性质的综合结果。为了弥补 STM 的这一不足,1986 年 Binnig、Quate 和 Gerber 发明了第一台原子力显微镜(AFM)<sup>[7]</sup>。AFM 得到的是对应于表面总电子密度的形貌,因而对于导电样品,AFM 结果也是对 STM 数据所提供信息的一种补充。

AFM 的工作原理是,将一个对微弱力极敏感的微悬臂一端固定,另一端有一微小的针尖,针尖与样品表面轻轻接触。由于针尖尖端原子与样品表面原子间存在极微弱的排斥力( $10^{-8}\sim 10^{-6}\text{N/nm}$ ),通过在扫描时控制这种力的恒定,带有针尖的微悬臂将对应于针尖与样品表面原子间作用力的等位面而在垂直于样品的表面方向起伏运动。利用光学检测法或隧道电流检测法,可测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化,从而可以获得样品表面形貌的信息。

用 AFM 已经获得了包括绝缘体和导体在内的许多不同材料的原子级分辨率图像。首先获得的是层状化合物,例如石墨、二硫化钼和氮化硼。其后,又在大气和水覆盖下获得了在云母片上外延生长的金膜表面的原子图像。另外也得到了非导体氟化锂(大气环境)和氯化钠(超高真空环境)等离子晶体的原子级分辨率图像。

在用 AFM 对 DL-亮氨酸晶体表面的研究中,观察到表面分子有序排列,晶格间距与 X 射线衍射数据相符。与金属和半导体不同,这些氨基酸晶体的表面是体相结构的简单终止,无表面重构现象。

除了观察原子级平坦的表面结构之外,AFM 还成功地用于观察吸附在基底上的有机分子和生物样品,如山梨酸、DNA、红紫膜和蛋白质的表面。为了避免破坏吸附的分子,在成像时必须保持相互作用力低于  $10^{-8}\text{N}$ 。在 AE-TDA 分子[n-(2-氨基乙基)二十三碳-10,12-二炔酰胺]聚合物单层的 AFM 图像中,聚合的分子平行排列,间隔大约为 0.5 nm。获得这个图像所使用的力是  $10^{-8}\text{N}$ ,可以避免破坏单分子层。然而,尽管单分子层能够重复成像,但经过几十次成像后,单分子层最终仍会被损坏。由于在空气中样品表面普遍存在一层薄的水和碳氢化合物的膜,膜的毛细凝聚产生的弯液面力,使得在空气中很难保持作用力低于  $10^{-8}\text{N}$ 。解决这一问题的一个途径是将样品、针尖和微悬臂浸在水或乙酸等液体中进行 AFM 实验。

沸石是在原子或分子尺度上具有规则小孔或通道结构的结晶硅铝酸盐。各类沸石广泛应用于化学工业中,例如:酸性 Y 沸石催化剂被用于原油裂解;ZSM-5(高硅含量的沸石)用于将甲醇转化为石油的催化剂;A 沸石用于水质软化处理;斜发沸石在废水处理中用于除去铝和磷酸离子。用 AFM 可以实时观察中性分子和离子在沸石表面的吸附。

AFM 不仅可以观察在小范围内的精细结构,在大尺度物体的形貌观察中也起着重要的作用,如红血细胞、白血细胞、光盘中的记录位、集成电路芯片、半导体的倾斜超晶格结构等。对于生物样品的研究,低温 AFM 技术不仅能够解决样品在基底表面的固定、样



品表面柔性对 AFM 成像的影响,而且有助于减小样品表面的热涨落和布朗运动。因而用低温 AFM 在原子分辨水平上研究冻结的生物样品是可能的。

利用 AFM 测量中对力的极端敏感性,它还可以测量样品表面的纳米级力学性质。如对样品的弹性、塑性、硬度及悬臂针尖与样品表面之间的范德华吸引力和粘着力的研究,已经取得了很有意义的结果。作为 AFM 应用的一种扩展,用光学检测法来测量微悬臂侧向弯曲,还能够在原子水平上测量摩擦力。

在 AFM 出现以后,又陆续发展了一系列新型的扫描探针显微镜,例如磁力显微镜(MFM)、弹道电子发射显微镜(BEEM)、扫描离子电导显微镜(SICM)、扫描热显微镜和扫描隧道电位仪(STP)等。这些新型的显微镜,都利用了反馈回路控制探针在距样品表面 1nm 处或远离样品表面扫描(或样品相对于探针扫描)的工作方式,用来获得 STM 不能获得的有关表面的各种信息。为探索物质表面或界面的特性,如表面不同部位的磁场、静电场、热量散失、离子流量、表面摩擦力以及在扩大可测样品范围方面提供了有力的工具,对 STM 的功能有所补充和扩展,限于篇幅,此处不再一一介绍。

STM 技术发展十分迅速,如前所述,在表面结构研究中已取得许多重要成果。相信随着该技术的日臻完善,STM 及其相关技术将会在表面科学的研究中起着越来越大的作用。我国在这一领域已有较好的基础,只要认真组织,扬长避短,一定能在该领域取得更大的进展。

#### 参 考 文 献

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, **55**(1982), 726.
- [2] 白春礼, *大自然探索*, 1991, no. 2, 13.
- [3] 王大文, 白春礼, *现代物理知识*, 1992, no. 1, 12; 1992, no. 2, 10.
- [4] R. Wolkow et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 1049.
- [5] R. J. Hamers et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 2071.
- [6] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature*, **344**(1990), 524.
- [7] G. Binnig, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 930.