

# 石墨原子 STM 图像的形变分析

马进, 俞熹\* (复旦大学 上海邯郸路 220 号 200433)

**摘要:** 在原子水平上, 表面上的原子并不是具有明确边界的硬球。当扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, STM) 的图像对应于表面原子形貌时, 实际上是测量表面的态密度。因此要结合原子态而不仅仅是晶体结构出发解释得到的图像。由于噪声、温度漂移等干扰是不可避免的, 在室温下获得的样品表面原子级图像经常会有形变, 本文初步解释了这种漂移的来源和应对方法。

**关键词:** 扫描隧道显微镜 (STM) 石墨 图像形变

## 1. 背景介绍

1982 年, IBM 的 G. Binnig 和 H. Rohrer 发明了扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, STM), 能够获得样品表面原子级信息<sup>1</sup>, 并且发展迅速, 近十几年来在原子、分子观察、修饰、加工等各方面都取得了巨大的成就, 广泛应用于物理、化学、生物、材料等学科。

STM 主要应用电子的隧道效应。金属中的电子并不完全局限于表面边界之内, 即电子密度并不在表面边界突然降为零, 而是在表面以外呈指数衰减; 衰减长度约为  $10\text{\AA}$ , 它是电子逸出表面势垒的量度。如果探针和待测样品互相靠得很近, 那么, 它们表面的电子云就可能发生重叠。如果在两金属之间加一微小电压  $V_T$ , 那就可以观察到它们之间的电流  $J_T$  (隧道电流)

$$J_T \propto V_T e^{-A\sqrt{\Phi}s} \quad (1)$$

式中  $A$  为常数,  $s$  为两金属间距离,  $f$  为样品表面的平均势垒高度。如果  $s$  为  $1\text{\AA}$  为单位, 则  $A=1$ ,  $f$  的量级为 eV, 因此, 当  $s$  变化  $1\text{\AA}$  时,  $J_T$  呈数量级变化, 十分灵敏<sup>2</sup>。这样, 当探针在样品上扫描时, 表面上小到原子尺度的特征就显现为隧道电流的变化。依此, 可以分辨表面上分立的原子, 提示出表面上原子的台阶、平台和原子列阵<sup>3</sup>。

要获得石墨原子级图像, 针尖  $z$  方向起伏仅为  $0.05\text{nm}$  左右,  $0.001\text{nm}$  的振动就足以对图像产生干扰, 因此, 合理设置增益和扫描速度以补偿振动带来的干扰, 是获得良好图像的关键<sup>4</sup>。得到石墨原子级图像往往不是严格的六度对称结构, 有一定的扭曲。作者从石墨晶体结构和图像漂移两个角度进行分析, 对这一现象进行了解释<sup>5</sup>。

## 2 实验仪器和条件

本实验使用的仪器为 Nanosurf 公司生产的 easyScan E-STM (如图 1)。

该仪器样品放置的方位为轴向水平放置 (样品表面竖直放置)。

扫描范围和分辨率:

X-Y 最大扫描范围: 0.5 $\mu$ m  
 Z 方向最大范围: 200nm  
 XY 平面分辨率: 0.015nm  
 Z 方向分辨率: 0.003nm  
 间隙电压:  $\pm 10$ V (步长 5mV)  
 设置参考电流:  $\pm 100$ nA (步长 25pA)  
 样品尺寸: 最大直径 10mm  
 电子设备:  
 最大扫描速度: 1800 数据点/每秒  
 反馈带宽: 3kHz



图 1 Nanosurf 公司生产的 easyScan E-STM

探针材料为铂铱 (80%: 20%) 合金, 针尖的获得是采用机械成型法。避振采用大理石基座和四个橡胶垫。数据分析采用 Image Metrology 公司开发的 SPIP 软件。

实验在室温下进行, 温度控制在 20~25 $^{\circ}$ C, 湿度则控制在 50% 以下。像线采用 128\*128。偏置电压为 0.05V, 参考电流为 1nA。为减少漂移影响, 扫描速度设得相对较大, Time/Line 为 0.2s。由于扫描速度较快, 在恒流模式下, 就要相应的提高 P-Gain, 以使反馈跟得上扫描的速度, P-Gain 为 12 左右, I-Gain 为 13 左右。在扫描过程中, 不断调这三个参数, 以补偿环境中的噪声干扰, 避免针尖的共振, 减小图像中的杂波。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 图像周期性结构的解释

在上述实验条件下得到一组较为清晰的石墨 STM 图像。

图 2 的扫描参数: 扫描范围为 1.39nm, 扫描速度 5Hz, Z 方向显示范围为 0.781nm, 行扫描方式为 Forward Scan。不同的是图 2 为探针向上扫描而图 3 为探针向下扫描。可以看到两者对同一区域的扫描得到的图像原子密度有很大差异<sup>6</sup>。

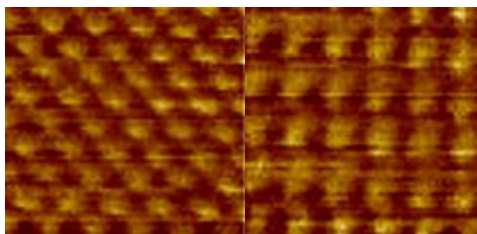


图 2: 左图为向上扫描时得到的石墨表面图像, 右图为向下扫描时的图像



图 3: 图 2 的 FFT (快速傅立叶变换) 图像 3D 图

石墨表面晶体结构应该是六度对称的<sup>7</sup>, 但图 2 中显示的周期性结构更像是三角形。现在观察其 FFT 图像的 3D (图 3)。该图反映的结构仍然是六度对称的, 但图中的石墨晶体结构并不是正六边形, 且某些亮点的亮度不是很高, 说明图像周期性并不是很好。

图 2 中看上去周期性结构是三角形结构, 但实际上在三个亮点之间还存在一个较高的暗点, 实际上仍然组成六边形结构。如何解释这种现象呢?

在原子水平上, 表面上的原子并不是具有明确边界的硬球。当 STM 的图像对应于表面原子形貌时, STM 实际上是测量表面的电子态密度。STM 是通过检测电流来进行反馈控制, 调整探针垂直方向位置的, 位置高时就显示为图中的亮点。由式 (1) 可知,

隧道电流与导体间距呈指数关系, 当  $s$  变化 1 $\text{\AA}$  时,  $J_T$  呈数量级变化。电流的变化并不唯一取决于导体间距, 还与表面电子态密度有关。

对于石墨，它是层状结构，每层是正六边形的网状结构。石墨表面的碳原子有两种不同的位置，一种碳原子在下一层有相邻的碳原子，如图 4（图片来源：[www.nanosurf.com](http://www.nanosurf.com)）中的灰色原子（ $\alpha$  原子），另一种在下一层没有相邻的碳原子，如图 4 中的白色原子（ $\beta$  原子）。两层之间的距离为 0.34nm，两个相邻白点（或灰点）之间的距离为 0.25nm，相邻的白点与灰点之间的距离为 0.14nm。<sup>8</sup>

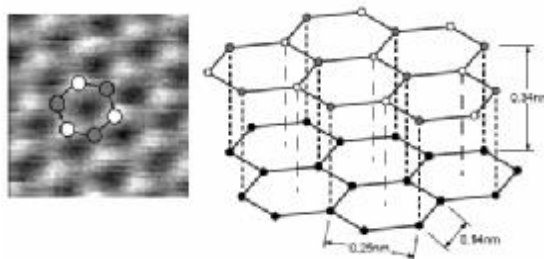


图 4：石墨的晶体结构

石墨中的 C 原子为  $SP^2$  杂化，层内每个碳原子中三个电子分别成 C-C 单键，另一个 2P 电子视为整个层面内的“自由”电子，那么当考虑层间相互作用范德华力对自由电子作用应是首先给予考虑的。对  $\beta$  原子，可以近似认为其零阶哈密顿量<sup>9</sup> ( $H_0$ ) 矩阵的非对角元均是零，造成局域电子波函数是二重简并的，这就使得费米能级  $E_f$  附近的局域电子态密度较大； $\alpha$  原子由于和其正下方的原子的相互作用较强，哈密顿量矩阵的非对角元不全为零，这样使得  $\alpha$  位的原子费米能级  $E_f$  附近的局域电子态密度要有所减少。STM 成像时只有费米能级  $E_f$  附近很窄能量范围内的量子态上的电子对隧道电流才会有贡献<sup>10</sup>。

图 4 中的白色点对应着石墨 STM 图象中的亮点（即高点），灰点对应着石墨 STM 图象中的暗点（低点）。这两种原子电子态密度的不同导致石墨表面导电性有所不同<sup>11</sup>，当探针扫到无相邻原子的碳原子时会探测到较大的电流，反馈系统就会控制探针上升，从而就会在 STM 图像中形成一个亮点（高点）。

### 3. 2 漂移对图像的影响

测量图 2 左图中相邻亮点间距。为方便观察和测量，对图 2 采用低通滤波处理，去除一些高频杂波，所得到的俯视图较为清晰。如图 5 所示，在滤波后的图像中选相邻两亮点，测量若干次得到平均距离为 0.233nm。相比理论值 0.25nm 略小一点，图像在 Y 方向上有一个很小的压缩。

这有可能是仪器定标的问题。但观察图 2 右图发现有更大的拉伸。如果定标有误差上下两次扫描应该都是压缩或都是拉伸。这说明图像相对理论值有一个漂移且在扫描过程始终作用在图像中。

假设这是一个固定方向的持续漂移。设图像由下到上为正 Y 方向，由左到右为正 X 方向。定义漂移速度为针尖在正常扫描速度外附加的一个相对于样品固定位置的速度。当漂移速度的 Y 轴分量（该图为向上扫描即沿 Y 轴正方向）为正时，Y 方向的距离就会被压缩。图 2 右图中的图像是左图中图像扫完后再向下扫描得到的。从图 2 右图可看出，漂移速度沿正 Y 方向分量使图像拉伸了。除了在 Y 方向上的拉伸外，图 2 右图中图像在 X 方向也有一个拖动，使原子相对位置与图 2 相比有所变化。说明漂移速度在 X 方向也有在一个分量。而向上、向下扫描亮点的个数是相同的（均为六个），这是因为，向上与向下扫描在 X 轴上的方向是一致的（均选择 Forward Scan）。

首先估算向上扫描时漂移平均速度的 Y 轴分量。忽略漂移速度的 X 轴分量。由图 4 可知，四个亮点构成一个菱形，计算可得该菱形的长对角线为 0.42nm，由此，图 2 中 Y 方向的实际长度约为 1.72nm，而图像中仅为 1.39nm。扫描时间为  $128 \times 0.2 \times 2 = 51.2s$ ，

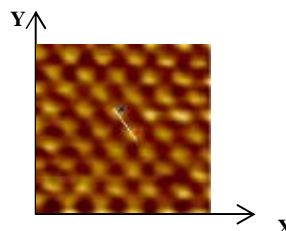


图 5：选择石墨图像中沿两个相邻亮点

所以向上扫描时漂移平均速度的 Y 轴分量为：

$$(1.72-1.39) / 51.2=0.0064 \text{ nm/s.}$$

假设漂移速度不变，即向下扫描时漂移平均速度的 Y 轴分量仍为 0.0064nm/s，计算图 2 右图中 Y 方向实际长度：

$$1.39-(1.72-1.39)=1.06 \text{ nm.}$$

则图 2 右图中 Y 方向的实际长度约为 1.06nm， $1.06/0.42=2.5$ ，有 2.5 个长对角线长度，即应有三个长对角线上的亮点，与图中呈现出来的情况相一致。

Forward Scan 是沿负 X 方向扫描，从图 2 右图可以看出，漂移速度有一个负 X 分量。同样假设漂移速度不变。如图 6 测得短对角线上两亮点间距为 0.242nm，估算可得漂移速度负 X 分量为：

$$(1.39-0.242*5.5)/0.2=0.3\text{nm/s.}$$

由于 X 方向扫描速度很快，仅为 0.200s/行，故该值误差很大。

X 方向扫描速度很快，而 Y 方向扫描速度很慢（要等探针扫完一行再扫下一行），所以当扫到下一行时，漂移速度 X 分量就会使应扫的点偏离了它的位置。又由于漂移速度沿正 Y 方向，所以向下扫描时  $V_Y$  小于向上扫描时  $V_Y$ ，故向下扫描时 X 方向上错位的幅度要比向上扫描时大。这样就解释了出现图 2 右图这种情况的原因。由于漂移速度不是固定不变的，故得到的图 3 中显示的周期性受到影响。

由以上分析可知，漂移速度的方向不随扫描方向变化，所以不是针尖拖拽造成的。首先在 STM 扫描过程中针尖与样品表面是有一个间隙的，其次，如果是针尖拖拽上下两次扫描拉伸的方向应该是对称的。

由于该实验所用的 STM 样品是竖直放置的，所以也有可能是重力使样品有一个竖直向下的漂移。但无法解释 X 方向的漂移。

还有一种可能是温度漂移造成的，温度变化造成控制信号输入失调，使针尖附加了一个不应有的移动<sup>12</sup>。这个解释更加符合实验的结果。

### 3. 3 降低漂移对图像的影响

对于相同的漂移速度，扫描一个周期的漂移位移是固定的，如果扫描范围较大，将这个偏差会均分到更多的结构单元中，这样就可以有效降低漂移带来的影响。图 7 是扫描范围为 2.79nm 时（其他参数不变）得到的图像。在该图中，石墨 STM 图像的三角形结构更加清楚。从 FFT 的 3D 图中可以清楚地看到，扩大扫描范围后，周期性重复单元为更加标准的正六边形，且周期性更好一些。

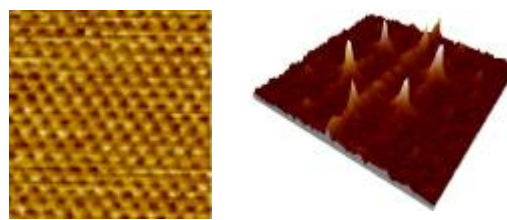


图 7: 扫描范围为 2.79nm 时的石墨图像及其 FFT 的 3D 图

## 4 结论

由上面的分析可以知道，因为石墨晶体结构导致其表面相邻碳原子的电子态密度是不同的，由 STM 扫描得到的石墨图像重复结构单元不是标准的正六边形而是三角形(或菱形)。

但由于温度变化造成的控制信号漂移（温漂），图像会有一些的压缩、拉伸形变。因此要尽量避免温漂，尤其是在扫描范围比较小时，应加快扫描速度。否则，温漂甚至会使针尖移出待测区域。但由于仪器散热等原因和扫描速度的限制（速度太快反馈将来

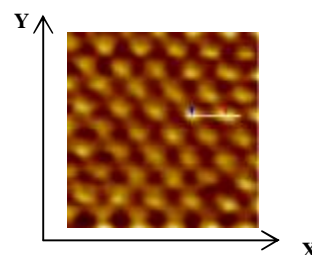


图 6: 短对角线上两亮点距离（近似）



不及响应, 无法得到样品表面的详细信息), 很难完全避免温漂, 所以在对得到的图像进行分析时要将温漂的因素考虑进去。可利用本文使用的估算法对图像进行修正, 也可以通过适当扩大扫描范围来降低温漂的影响。

## 5 致谢

本项目得到了国家基础科学人才培养基金(No J0730310)和 2007 年度复旦大学青年科学基金(EYH1512025)的资助, 特此感谢。

## 作者简介:

1 马进 (1986-) 男, 河北沧州, 05 级本科在读。

1 指导老师: 俞熹 (1978-) 男, 浙江东阳, 讲师, 博士, 低温扫描显微镜成像, 核磁共振, 近代物理教学。

## 参考文献:

---

<sup>1</sup> G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel Phys, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy[J], Rev. Lett., vol. 49, p. 57,1982.

<sup>2</sup> 杨福家, 原子物理学 (第二版) [M], 高等教育出版社, 1990

<sup>3</sup> 白春礼, 扫描隧道显微术其及应用[M], 上海科学技术出版社, 1992

<sup>4</sup> 张颜萍, 怎样获得一幅效果良好的 STM 图像[J], 甘肃高师学报, 2006 (05), p.14-15

<sup>5</sup> Masayuki Abe, Yoshiaki Sugimoto, Takashi Namikawa Drift-compensated data acquisition performed at room temperature with frequency modulation atomic force microscopy[J], Appl. Phys. Lett. 90, 203103 (2007)

<sup>6</sup> 庞金鹏, 袁观宇, 李志扬等, 扫描方向对 STM 图像的影响[J], 华中师范大学学报(自然科学版), 2000 (02), p.171-174

<sup>7</sup> 黄昆, 固体物理学[M] 高等教育出版社, 1988, p.35

<sup>8</sup> Nanosurf AG, Switzerland, E-STM Operating Instructions[M] 2004, p.34

<sup>9</sup> 喀兴林, 量子力学[M], 高等教育出版社, 2000, p.63

<sup>10</sup> 黄昆, 固体物理学[M] 高等教育出版社, 1988, p.220

<sup>11</sup> Nanosurf AG, Switzerland, E-STM Operating Instructions[M] 2004, p.34

<sup>12</sup> Piotr Z. Wiczczyk, Measurement system for thermal drift of propagation time in fast pulse circuits[J], Proc. of SPIE Vol. 6347 63472F (2006)

# Analysis of Graphite Atom Deformation by STM

Ma Jin, Yu Xi\*

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433, China)

**Abstract:** At the atomic scale, the surface atoms are not rigid balls which have definite borders. Therefore Scanning Tunneling Microscope (STM) is measuring the intensity of electronic state. In order to elaborate the obtained images, the atomic state and the crystal structures should be considered. Since the disturbance derived from noise and temperature drift is irresistible, the deformation of images obtained under atmosphere and room temperature is always observed. This article aims to explain the possible source of the drift and to recommend the avenue to decrease the effect of the deformation.

**Key Words:** Scanning Tunneling Microscope (STM) Graphite Deformation