

教学用 STM 扫描条件初探

费如卿 智方怡

摘要:

扫描隧道显微镜(STM)自1982年发明至今,已对许多研究领域产生了深远的影响。它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化性质。与其它类显微镜,如:光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)和场离子显微镜(FIM)等相比,它有着分辨率高、实验条件宽松等优点。但在教学用实验室条件下,想得到较好的扫描结果却是非常不容易的。我们的工作旨在通过对比各类不同外界因素对实验结果的影响,从而找到一种扫描成功率较高的实验方案,供以后做实验的同学以参考。本文首先对STM的发展历史及工作原理做了简短的回顾,然后结合教学用实验室的真实情况,对各种实验条件及扫描参数的选取进行了理论分析。最后,我们设计了具体的实验方案,部分验证了各类变量对实验结果的真实影响,并以此总结经验,在实验过程中不断改进,以期找到最优的实验策略。

关键词:

显微技术 扫描隧道显微镜 STM easy-Scan 实验条件分析

1. 引言

Scanning Tunneling Microscopy (STM)是由 Gerd Binnig 及 Heinrich Rohrer 共同设计实验出的结果。由于两人的研究牵涉到如何小范围观察薄膜,同时了解到这方面仪器的缺乏,于是 Binnig 想起了真空隧穿。

此前, W. A. Thompson和Hanrahan曾利用可定位探针做过真空隧穿尝试。Binnig 和Rohrer从中发现许多新的可能性,他们将不只获得一个区域性的能谱探测,而是同时得到能量分布和表面形貌的影像,换言之,这将是一种新的显微镜。直至今今,STM作为一种工具已被广泛应用于表面科学研究。许多前沿领域如分子生物学、有机光电、半导体制程也需要STM。^[1]

在本文所涉及的实验中,我们首先通过对诸如针尖制备、外界噪声等“关键条件”的控制和改良,试图大幅提高实验的成功概率。但实验结果却并不理想,我们怀疑是一些没考虑到的其他因素在起着关键性的作用。于是我们进一步设计了更加详细的,对各种实验条件的定量监控方案,以期找出真正对结果影响最大的“关键因素”。但由于时间及实验设备的约束,使得我们并没有实施最后的改良方案,而只是对其结果做了预期。如果以后的同学有兴趣,希望能通过实验来验证我们的预期。

2. STM 工作原理简介:

扫描隧道显微镜是根据量子力学中的隧道效应原理,通过探测固体表面原子中电子的隧道电流来分辨固体表面形貌的新型显微装置。

根据量子力学原理,由于电子的隧道效应,金属中的电子并不完全局限于金属表面之内,电子云密度并不是在表面边界处突变为零。在金属表面以外,电子云密度呈指数衰减,衰减长度约为 1nm。用一个极细的、只有原子线度的金属针尖作为探针,将它与被研究物质(称为样品)的表面作为两个电极,当样品表面与针尖非常靠近(距离<1nm)时,两者的电子云略有重叠,如图 1 所示。若在两极间加上电压U,在电场作用下,电子就会穿过两个电极之间的势垒,通过电子云的狭窄通道流动,从一极流向另一极,形成隧道电流 I。隧道电流 I 的大小与针尖和样品间的距离 S_0 以及样品表面平均势垒 Φ 的高度有关,其关系为

$$I \propto Ue^{-\frac{\sqrt{2m\Phi}}{h}S_0} \quad (1)。$$

由此可见,隧道电流 I 对针尖与样品表面之间的距离 s 极为敏感,如果 s 减小 0.1nm,隧道电流就会增加一个数量级。当针尖在样品表面上方扫描时,即使其表面只有原子尺度的起伏,也将通过其隧道电流显示出来。借助于电子仪器和计算机,在屏幕上即显示出样品的表面形貌。

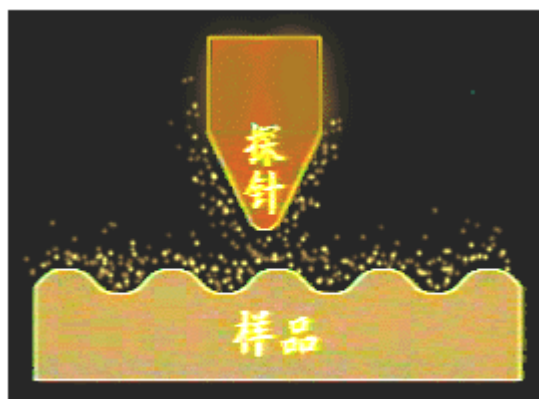


图 1 金属表面与针尖的电子云图

3. 实验:

对 STM 扫描效果有影响的各种不同条件的分析及实验改进:

(以下具体阐述了我们在累次实验中的各种尝试及所得结论)

3.1 提高针尖尖锐度

隧道针尖是STM技术中要解决的主要问题之一,如果针尖的最尖端只有一个稳定的原子而不是有多重针尖,那么隧道电流就会很稳定,而且能获得原子级分辨率的图像。^[2]

针尖制备方法有：机械法，适用于铂铱合金丝（铂铱比例：80%，20%）；电解腐蚀法，适用于钨丝。以下分而述之：

3.1.1 **机械法**：用专用的硬钢丝剪刀沿一定劈角剪切（剪切同时沿针尖方向往外拉扯）铂铱合金丝的方法。

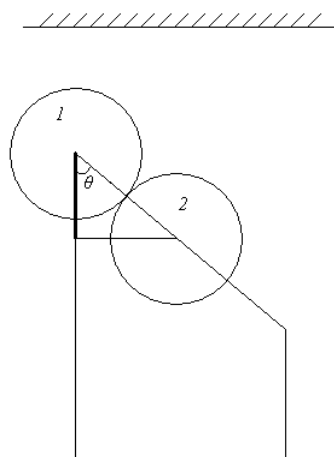
优点——简便易行，且铂铱合金丝导电性能好，化学纯度高因而不会涉及系列势垒。

缺点——劈角无法精确控制，针尖形状也无法控制，随机性非常大。

为理论上保证只有尖端一个原子产生隧穿电流，必须大致估计剪切时的劈角大小：

如右图所示，1 为剪切后位于最顶端的铂原子，2 为最邻近 1 的另一个铂原子， θ 为剪切时的劈角。则原子 1 和原子 2 距离样品表面的高度差相当于粗线标出的这段。查阅资料可知：

铂原子半径 $R = 1.83 \times 10^{-10} m$ ，表面功函数 $\Phi_{Pt} = 5.61 eV$ ，石墨表面功



函数 $\Phi_c = 1.185 eV$ ，电子质量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31} kg$ ，根据（1）式，

可以计算出原子 2 产生的隧穿电流 I_2 和原子 1 产生的隧穿电流 I_1 的比值：

$$\begin{aligned} \frac{I_2}{I_1} &= \frac{BV_b \exp\left[-\frac{\sqrt{m(\Phi_{Pt} + \Phi_c)}}{\hbar} S_2\right]}{BV_b \exp\left[-\frac{\sqrt{m(\Phi_{Pt} + \Phi_c)}}{\hbar} S_1\right]} = \exp\left[-\frac{\sqrt{m(\Phi_{Pt} + \Phi_c)}}{\hbar} (S_2 - S_1)\right] \\ &= \exp\left[-\frac{\sqrt{m(\Phi_{Pt} + \Phi_c)}}{\hbar} \cdot 2R \cos \theta\right] \end{aligned}$$

当 $\frac{I_2}{I_1} \approx 0.1$ 时，

$$\begin{aligned} \cos \theta &\approx \frac{\ln 0.1}{\frac{2\pi \sqrt{9.11 \times 10^{-31} \times (5.61 + 1.185) \times 1.602 \times 10^{-19}}}{6.63 \times 10^{-34}} \times 2 \times 1.83 \times 10^{-10}} \\ &\approx 0.667 \end{aligned}$$

$\therefore \theta \approx 48.19^\circ$

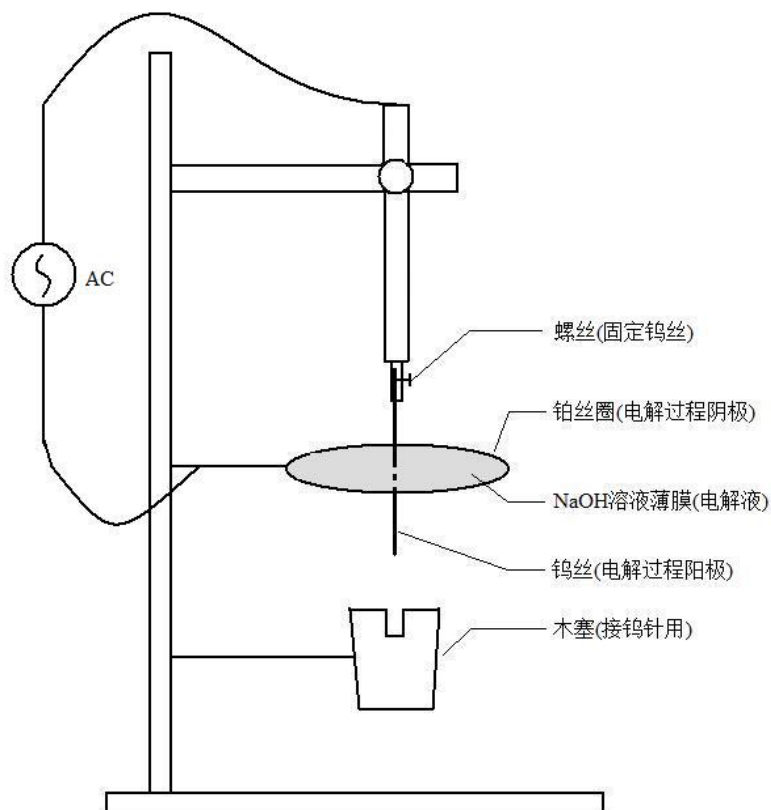
可见，理论上，只需沿着约 45° 的劈角剪切即可，沿更小的劈角剪切可以使针尖有较强的硬度和尖度。

第一次扫描用的正是机械法制备出的铂铱丝针尖。扫描结果

极为不理想，分析原因：实际剪出的针尖尖端并不是只有一个原子，而是有一团不规则排列的原子， θ 角度与劈角很可能相去甚远，这样的话，针尖尖锐度仍可视为无法控制。

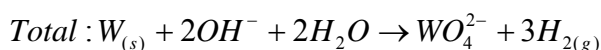
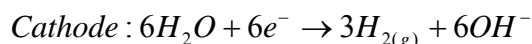
3.1.2 电解腐蚀法：

为提高针尖尖锐度，且因钨丝极易劈裂，故采用电解腐蚀的方法制备针尖。实验中所用制备装置如下图^[3]所示：



该装置制备针尖的原理为：

以欲作为针的钨丝为阳极、NaOH 为电解液进行电解腐蚀。随着钨被氧化为钨离子，NaOH 溶液薄膜处的钨丝越变越细直至因无法承受下半段钨丝的重力而发生断裂。利用这一断裂过程即可拉出针尖形状，掉入木塞的半段钨丝为制备好的针尖。此电解过程的化学方程式如下：



优点——利用钨丝本身重力和延展性拉出的针尖在光学显微镜下观察相当尖锐，且成功率很高。针尖形状（主要为立体角大小）可以通过控制交流电压、NaOH 溶液浓度、下半段钨丝长度进行半定量控制。

缺点——用这种方法制备出的针尖形状为锥形（如右图），锥形针尖可能产生的问题见本文第 4 部分。且钨针尖

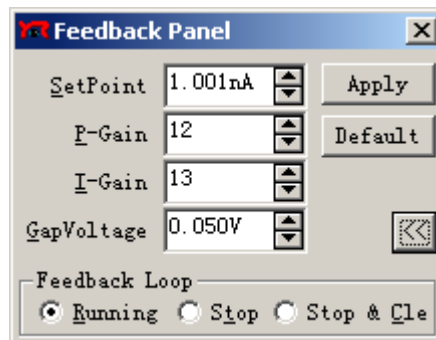


暴露在空气中容易形成表面氧化物（通常是 WO_3 ），阻碍隧穿电流。

3.2 电流回馈参数调整

如右图所示，电流回馈机制共有四个参数可以调整：

SetPoint: 设定回馈电流。控制针尖与样品一定的距离对应的隧穿电流，利用等流模式对样品进行扫描时，这就是固定电流值。



P-Gain: 比例增益，即信号被放大的程度。PI 控制（即比例、积分控制，I 即 I-Gain）的目的是利用各种算法，去减少系统误差，使系统能始终维持在一个设定值上。因为外界有杂信存在，P-Gain 如果调得过大就只能扫到震荡了。这一项能改变扫描图的质量，从不清晰变为清晰，但不能解决根本上的问题。

I-Gain: 积分增益。作用同 P-Gain，但更为灵敏。

GapVoltage: 针尖对样品的偏压，由（1）式可知，在回馈电流 I 不变的情况下，调小 GapVoltage 可以使针尖远离样品表面，反之亦然。

较好的参数调节步骤：

在进针时，GapVoltage 可适当调大，如 0.500V。这样可以减少撞针的几率。

P-Gain 与 I-Gain 可根据扫描范围的不断减小而逐渐调大。调整标准是：既可观察到信号，又不致信号过大而超出量程。事实上，之所以要有一个从小到大的过程，主要是由于系统的稳定性不理想造成的，只有在系统逐渐趋于稳定时，将 Gain 调大才能真正观察到表面信号。

3.3 减少外界干扰

在针尖已经足够尖锐、电流回馈参数也被反复调整降噪的情况下，扫描结果糟糕依旧。此时分析最有可能造成扫描失败的因素：外界干扰。

为了避免针尖的机械固定装置受到外界噪音和震动造成的杂信震荡，针尖周围本应抽成真空。而实际上，实验装置只有一个有机玻璃罩，这一点需要 STM 仪器制造商才可能改进。

考虑到晚上噪音比白天小得多，我们之后的几次实验均选在晚上进行。果然，晚上的扫描效果比白天理想，排除大部分外界干扰后，第一次扫到了真正的表面信息：能够清晰地看到石墨的层状结构和表面裂痕。

但是，在试图逼进原子尺度时，信号又开始杂乱。再次分析原因：可能针尖和石墨样品并不是放置在真空环境中，扫描时间过长（从进针成

功至信号杂乱一共将近 3 小时) 导致样品表面和针尖粘灰。

4. 尚未来得及证实的分析 (由于时间限制、实验材料限制, 实验并未完成)

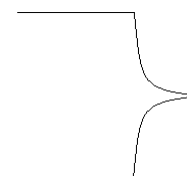
虽然以上若干原因都会影响扫描结果, 数次改进也有成效, 但是不可否认, 在与我们实验条件近乎一致、甚至略有不足的情况下, 未经任何改进却扫出原子尺度图像的先例并非不存在 (如张晓琳组做出的图像)。这表明: 一定有某个更为关键而更有随机性的问题在分析中被遗漏, 目前认为, 最有可能是针尖的形状。因为在整个实验过程中, 最不容易控制的实验条件就是针尖的形状。而其它参数的调节可控性都是比较好的。当然, 对于诸如外界噪声、针尖上是否粘有过多的, 以至于可以影响到实验效果的灰尘, 等诸多因素虽不可有非常定量的控制, 但在实验条件大致相同的情况下, 可近似看为不变量。

针尖的宏观结构应使得针尖具有高的弯曲共振频率, 从而可以减少相位滞后, 提高采集速度。如果针尖的尖端只有一个稳定的原子而不是有多重针尖, 那么隧道电流就会很稳定, 而且能够获得原子级分辨的图象。针尖的化学纯度高, 就不会涉及系列势垒。例如, 针尖表面若有氧化层, 则其电阻可能会高于隧道间隙的阻值, 从而导致针尖和样品间产生隧道电流之前, 二者就发生碰撞。

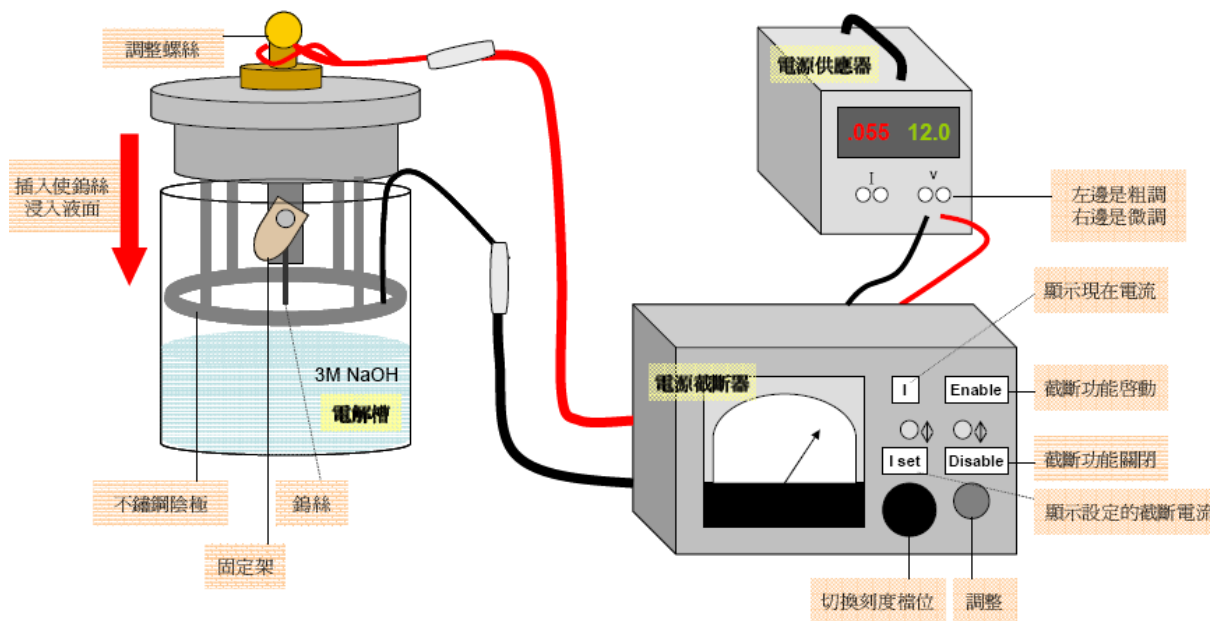
另外, 样品和 (特别是) 针尖上会有强烈的热扰动, 也就是震荡信号的一大来源, 如何避免?

历史上, STM 的发明者 Binnig 和 Rohrer 选择弹性系数小的材质制作平均截面积相对小的针。而无论是机械法剪切还是利用 3.1.2 部分所示的装置电解, 都极有可能制造出长而窄的针头, 这很容易受震荡或热扰动的影响。

查阅资料得知, 针尖的形状应如右图所示: 针尖几乎是由平台状的金属柱顶突出来, 既能保证只有针尖的一颗原子参与隧穿电流的形成过程, 也能保证针头不易受到震荡或热扰动的影响。



为了形成这样的针头, 必须调大电解时所用交流电压, 然而, 3.1.2 部分所示的装置无法完成这点, 因为一旦调大电压加快电解, 产生的大量氢气会使氢氧化钠溶液薄膜破裂。为此, 需要使用以下实验装置:



该实验装置也是利用 NaOH 溶液电解腐蚀钨丝，利用下半段钨丝的重力拉出针尖形状，涉及的原理同 3.1.2 部分所示装置相同。但与 3.1.2 部分所示装置略有区别，区别在于：

- ① 钨丝完全浸没于 NaOH 溶液中，这样就可以加大电压加快反应。
- ② 同时必须使用直流电源，使得实验过程中 WO_4^{2-} 沉淀不断产生，将钨整个包住。由于被沉淀物包住，所以大部分浸泡在溶液里的钨没有办法被电解，只有在接近液面的部份能够产生反应，因此钨会在液面的部分被截断。
- ③ 钨丝截断后，为了使反应及时停止以免刚刚拉出的针尖被继续腐蚀“吃掉”，该装置必须附有控制电路，当电流小到一定程度（即钨丝被截断瞬间的电流值）时电路自动切断。

5. 进一步实验设想

要想彻底弄清成功使用 STM 扫描的方法，唯有更精确地定量控制每一步的实验条件。结合已完成的分析，需要控制的实验条件有：

针尖形状——通过量化控制直流电压、截断电流、NaOH 溶液浓度、浸入 NaOH 溶液的钨丝长度；

针尖尖锐度——光学显微镜；

外界干扰——通过在 STM 底座上粘压电陶瓷、连接数字式示波器了解干扰大小，当干扰大于某个范围不必尝试扫描；

整体扫描时间——半定量即可；

电流回馈机制参数——需要此型号 STM 制造厂商提供监控方法。

恒高、恒流模式切换扫描——可以中和 STM 自身反馈系统的震荡对扫描

结果的干扰。

另外还需保证每次实验的小地方都要做到位，比如除湿、清洁。

如果一步步控制下来都无法找到确切的原因，记录一次实验成功时的所有参数，以这组参数反复扫描，记录成功概率。如果成功概率极低，此时可得出是由于 STM 仪器本身不稳定，性能无法达到实验标准而造成实验失败的结论。

6. 结论：

通过对实验中的每一步进行跟踪记录的方法，找出真正影响 STM 扫描结果的重要因素，是一项很有趣且对今后的实验教学颇有意义的工作。过去同学们的工作多停留在了累次改进、尝试的阶段，没有对整个过程有一系统的跟踪分析，以至于即使扫到过比较清晰的图像，请他们回来再扫的时候也不一定能扫出大致同等清晰度的图像来，即方法的可重演性较差。我们的工作首先是重复了他们累次改进、尝试的分析方法，在发现该方法无法达到理想的分析效果时，我们设计了对整个 STM 系统的全方位时时跟踪方案。

在前一阶段对针尖制备方法的改进工作中，我们从实验结果可知：针尖的粗细并不能很大程度上改进扫描质量，而外界噪声的影响相对来说要大得多。后一阶段的设计方案，主要用来准确评价针尖的形状等其他实验者可控因素对扫描质量的影响。若平均扫描质量仍不理想，我们便可得出 STM 仪器本身的性能指标无法达到正常实验需求的结论，从而应尽快交厂商维修。

由于时间及长钨丝的短缺，我们没有具体实施后一阶段的实验方案。希望以后有兴趣的同学能将其完成，以便给实验室的老师和同学提出下一步工作的建议。

参考资料：

[1] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer, “Scanning tunneling microscopy-from birth to adolescence”, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 59, No. 3, Part I, July 1987.

[2] 复旦大学物理教学实验中心，“扫描隧道显微镜的应用和样品分析”，《近代物理实验补充讲义》。

[3] 该实验装置参考复旦大学蔡群副教授实验室所用针尖制备装置组装。

[5] 该图截自：STM 近代物理实验

致谢：

姚红英老师、汪人甫老师：

非常感谢你们在整个实验过程中给我们提供的各种帮助与支持。汪老师翻箱倒柜地帮我们找寻实验器材、为了实现我们的设想，帮我们联系精工组的老师打

造实验仪器、姚老师为了支持我们双休日及晚上继续实验，特地从家里赶到学校帮我们开实验室的门等等，都让我们极为感动。

俞熹老师：

感谢您三番五次对我们实验思路的批评和指导，是您教会了我们在每次进行实验改良前，都要首先预测该改进对实验结果的影响的数量级是多少，以此来衡量该改进的价值等重要的研究素质。另外，还要感谢您对我们实验资源购买的支持，如果没有您的同意，我们是没办法让系里批准购进 2 克价值一千多元的铂金丝的。

陈元杰老师：

我们只要一有新的想法，最先去找的人永远是您。您超凡的思维能力及敏锐的洞察力总能在第一时间指出我们设计上的问题，并提出极有价值的建设性意见。与您的每次交流都让我们受益良多。

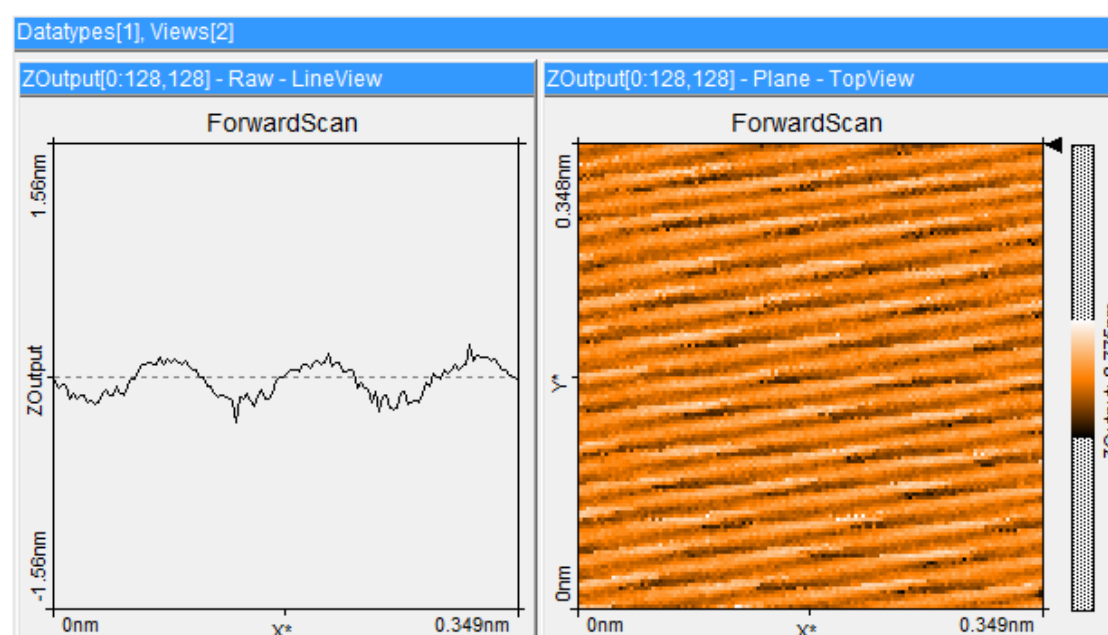
要感谢的老师实在太多了，很多我们还叫不上名字。感谢所有在实验过程中帮助过我们老师。谢谢你们！

附录：

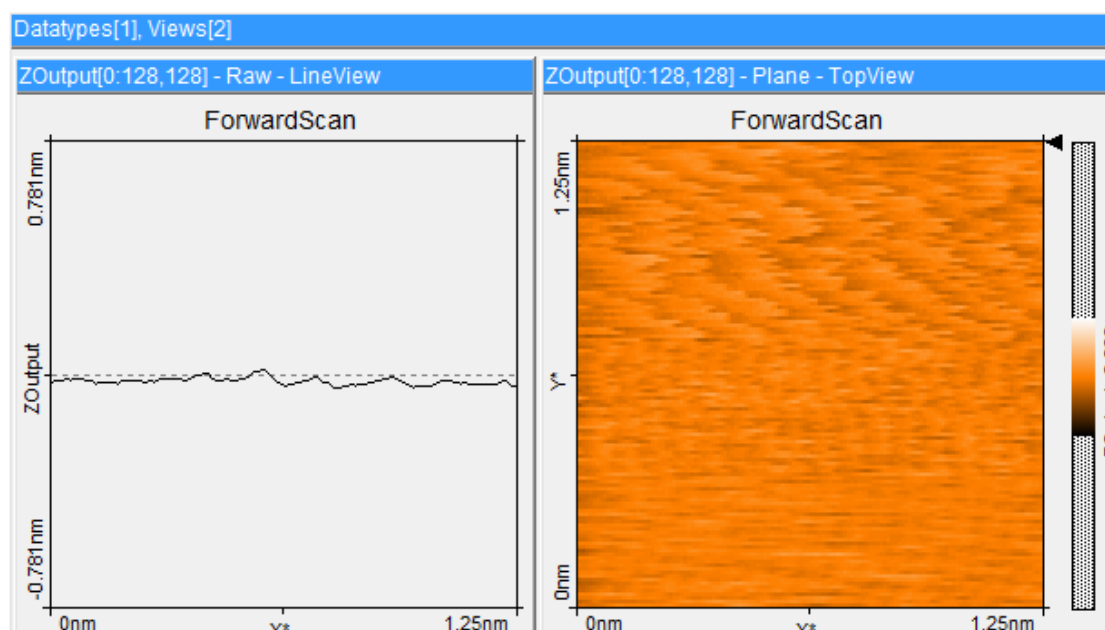
我们的扫描图片：

〈未作改进前，扫描完全失败的图像〉

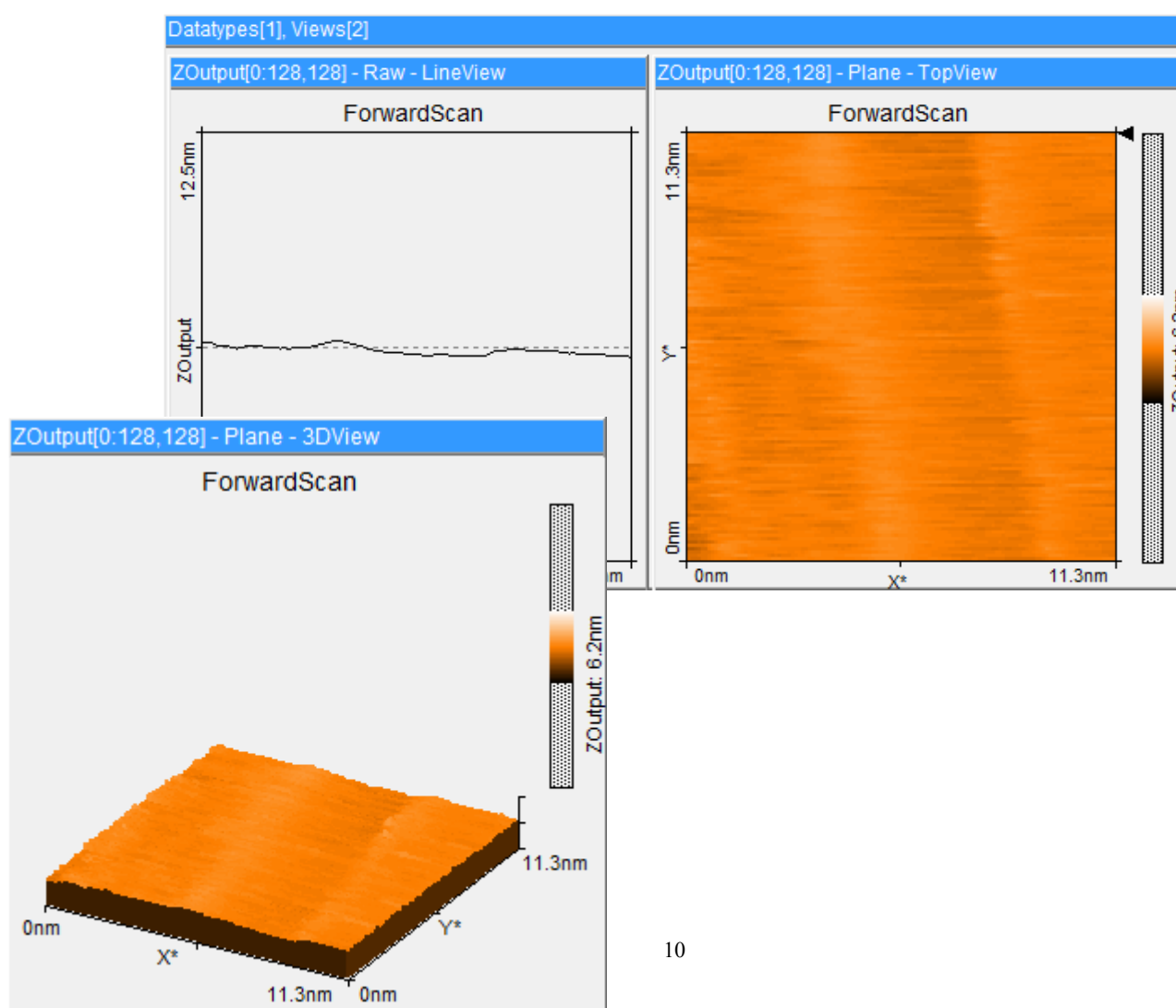
震荡：

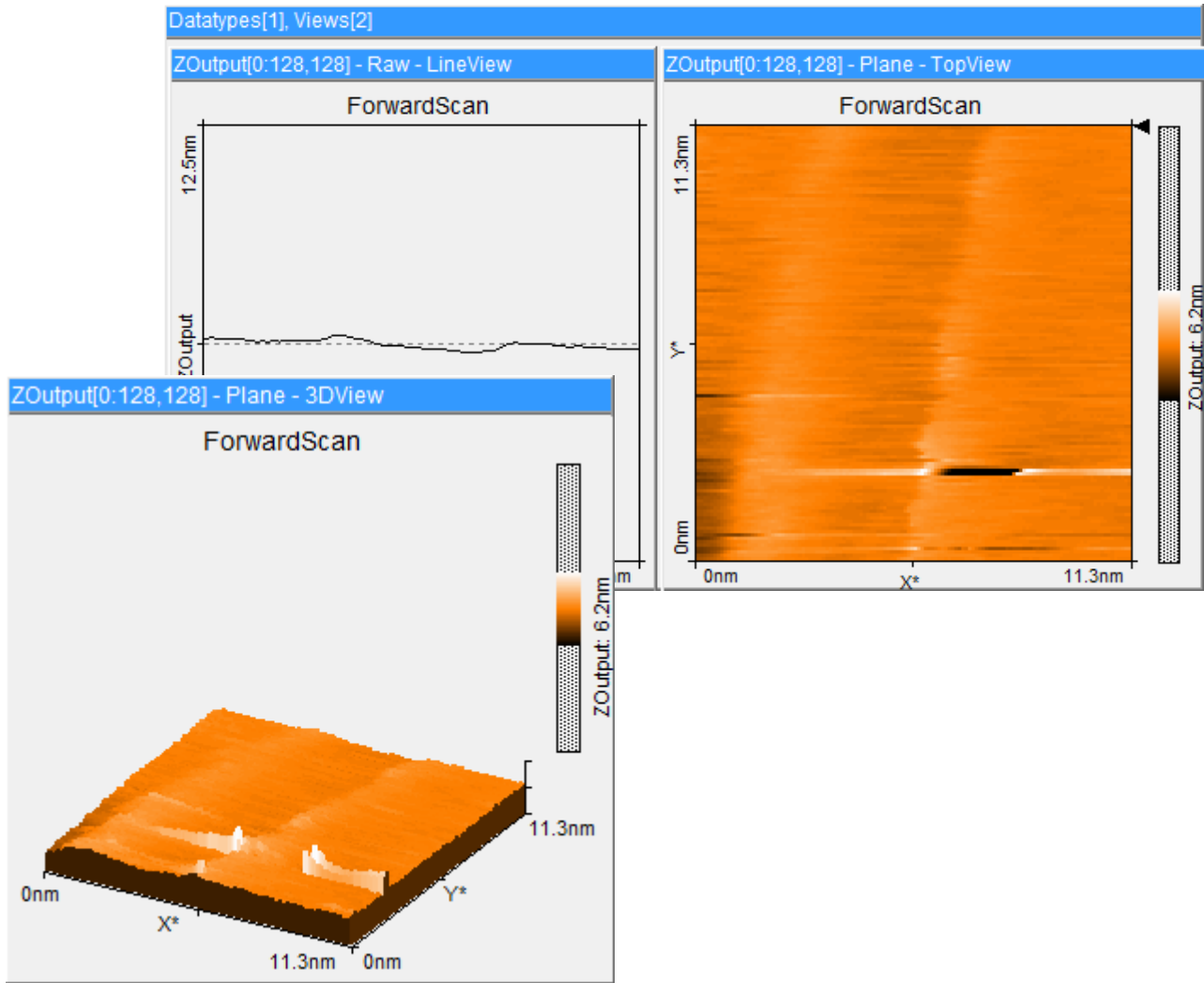


噪音:



〈对很多条件作了改进后，扫到的石墨层状结构〉





〈以下各图可清晰看到石墨表面被放大的过程〉

