

STM实验操作及离线分析实践研究

06307050012 物理系 陈克炎

摘要: 通过对大学物理教学实验室中 STM 系列实验的原理学习与实际操作, 发现问题并尝试, 涉及针尖制备、仪器安装操作方法、离线分析等。

关键词: 大学物理实验 控制变量法 SPM 扫描探针显微镜 STM 扫描隧道显微镜 针尖制备 SPIP 离线分析

1 引言

1982年, IBM公司苏黎世实验室的葛·宾尼(Gerd Binnig)博士和海·罗雷尔(Heinrich Rohrer)博士及其同事共同研制了世界第一台扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, 以下简称STM)。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、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, 被国际科学界公认为八十年代世界十大科技成就之一。1986年宾尼和罗雷尔被授予诺贝尔物理学奖。

STM之后, 又陆续发展了一系列工作原理相似的新型显微技术, 包括原子力显微镜(Atomic Force Microscope, 简称AFM)、横向力显微镜(Lateral Force Microscope, 简称LFM)等, 这类基于探针对被测样品进行扫描成象的显微镜统称为扫描探针显微镜(Scanning

Probe Microscope, 简称SPM)。在技术本身, SPM具有的设备相对简单、体积小价格便宜、对安装环境要求较低、对样品无特殊要求、制样容易、检测快捷、操作简便等特点, 同时SPM的日常维护和运行费用也十分低廉, 因此, SPM技术一经发明, 就带动纳米科技快速发展, 并在很短的时间内得到广泛应用。

目前大学现代物理实验课程中广泛开展了SPM相关实验, 而STM设备安装简便, 耗材(针尖)相对容易制备, 成为引领学生走进纳米微观世界的一把钥匙, 使学生能够直观地观察堆垒、原子排列甚至电子态密度等以往只能靠想象的事物。相关实验论文, 包括实验中的误差消除以及针尖制备变量控制等方面的研究也时有发表。由于实验设备、环境与时间限制, 本文着重于对现有实验条件下产生的问题进行分析并提出解决方案, 同时对Scanning Probe Image Processor(以下简称SPIP)软件在离线分析方面的作用进行阐述, 并尝试在此基础上建立起离线分析结果与现实实验条件的物理联系。

2 实验部分

2.1 STM原理

1924年德布罗意预言一切微观粒子都具有波粒二象性, 1927年戴维孙等人的电子衍射实验证实了德布罗意的预言。微观粒子具有波粒二象性的一个重要结果就是隧道效应,

STM 就是在此基础上发展而来的。

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 10Å ，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足够近，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）

$$J_T \sim V_T e^{-A\sqrt{\phi}s}$$

式中 A 为常数， s 为两金属间距离， ϕ 为样品表面的平均势垒高度。如果 s 为 1Å 为单位，则 $A=1$ ， ϕ 的量纲为 eV，因此，当 s 变化 1Å 时， J_T 呈数量级变化，十分灵敏。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。

2.2 实验仪器与条件

本实验使用的仪器为 NanoSPM-III 型扫描隧道显微镜以及 EasyScan E-STM 扫描隧道显微镜。虽然两者设计差别很大，但基本的原理与操作没有差别。

以下为 EasyScan E-STM 的扫描范围和分辨率：

X-Y 最大扫描范围：0.5um

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：10V（步长 5mV）

设置参考电流：100nA（步长 25pA）

样品尺寸：最大直径 10mm

配套电子设备：

最大扫描速度：1800 数据点/每秒

反馈带宽：3kHz

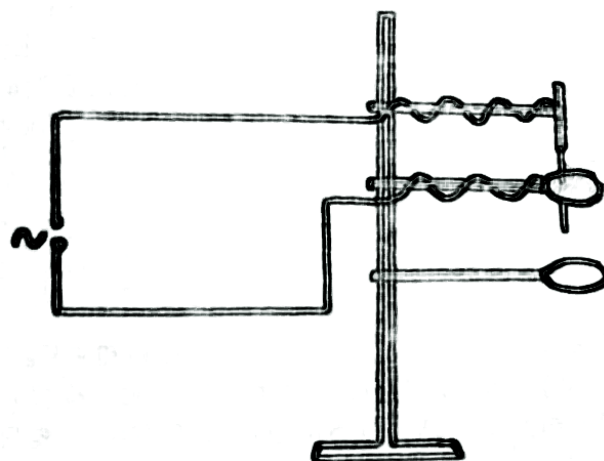
实验中采用 2 种探针。第一种为铂铱（80%：20%）合金探针，采用机械成型法获得针尖。第二种为钨针尖，采用电化学腐蚀法获得针尖，原理如下：

阴极： $6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2(\text{g}) + 6\text{OH}^-$

阳极： $\text{W} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$

总反应： $\text{W} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_4^{2-} + 3\text{H}_2(\text{g})$

具体装置如下图：



装置采用交流电，铜圈中的液面很薄，同时探针下半部分受重力作用使腐蚀部位拉升，最终形成尖端极细的探针。

NanoSPM-III 的避振采用弹簧组合的方式，属于振动阴尼系统。而 EasyScan E-STM 的避振采用大理石基座和四个橡胶垫的组合，以此提高仪器的固有振动频率，从而达到避振的效果。

数据分析采用 Image Metrology 公司开发的 SPIP 软件。

实验在室温下进行，温度一般在 $20\sim 25^\circ\text{C}$ ，湿度则控制在 50% 以下。像线统一为 256×256 。对于 NanoSPM-III，设置点为 0.497nA ，偏压为 49.74mV ；而对 EasyScan E-STM 设置点在 $0.5\text{-}10\text{nA}$ 间变动，偏压设置为 0.05V 。

实验中比例增益与积分增益基本上使用 15, 15 的统一配置, 扫描速度使用最稳定的 1Hz。

数据如下:

3 结果与讨论

本实验中共获得 22 组典型数据, 其中使用 NanoSPM-III 的如下:

文件名	样品形态	扫描范围	高度	电流	扫描速率	比例增益	积分增益
stm0002	2 维光栅 1	2500nm	200nm	5nA	1Hz	0	15
stm0004	2 维光栅 1	2500nm	200nm	5nA	1Hz	30	30
stm0006	2 维光栅 1	2500nm	200nm	5nA	1Hz	0	15
stm0008	2 维光栅 1	2500nm	200nm	5nA	3Hz	0	15
stm0009	光栅 2	2500nm	200nm	5nA	1Hz	15	15
stm0010	光栅 2	2500nm	200nm	5nA	1Hz	15	15
stm0013	光栅 2	2500nm	200nm	5nA	1Hz	15	15
jc0001	2 维光栅 3	2500nm	200nm	2nA	1Hz	15	15
jc0002	2 维光栅 3	2500nm	140nm	2nA	1Hz	15	15
jc0007	未知样品 1	2800nm	150nm	5nA	1Hz	15	15
jc0011	石墨	2500nm	23nm	2nA	1Hz	15	15
jc0013	石墨	199nm	10nm	2nA	1Hz	15	15
jc0014	未知样品 1	2600nm	101nm	10nA	1Hz	15	15
jc0015	未知样品 1	500nm	101nm	10nA	1Hz	15	15
jc0016	2 维光栅 4	2500nm	100nm	2nA	1Hz	15	15
jc0017	2 维光栅 4	2500nm	100nm	2nA	1Hz	0	30
jc0018	2 维光栅 4	2500nm	100nm	2nA	1Hz	30	30
ck0001	未知样品 3	2500nm	50nm	2nA	1Hz	15	15
ck0002	未知样品 4	2500nm	50nm	2nA	1Hz	15	15
ck0003	石墨	2500nm	50nm	2nA	1Hz	15	15

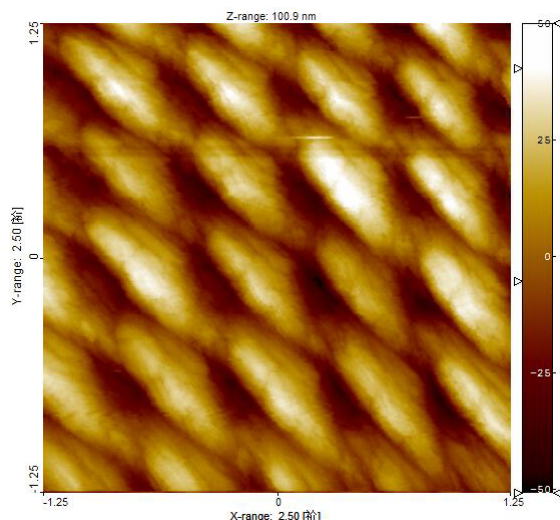
使用 EasyScan E-STM 的如下:

文件名	样品形态	扫描范围	高度	扫描速率	比例增益	积分增益
ezdata12	未知样品 2	70nm	6nm	1Hz	15	15
ezdata13	未知样品 2	500nm	50nm	1Hz	15	15

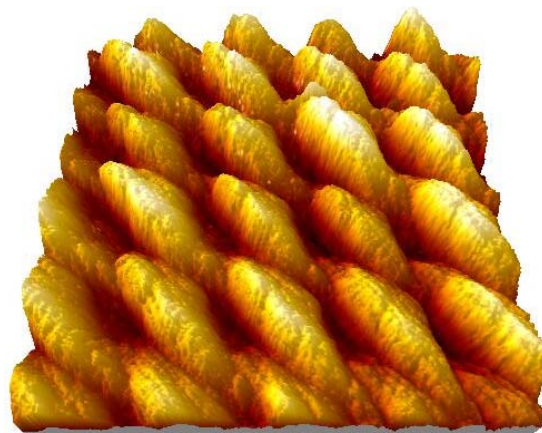
以下举四例详细描述其测量过程, 离线处理以及其中的问题与解决方案。

3.1 光栅样品 2 stm0009 实验结果

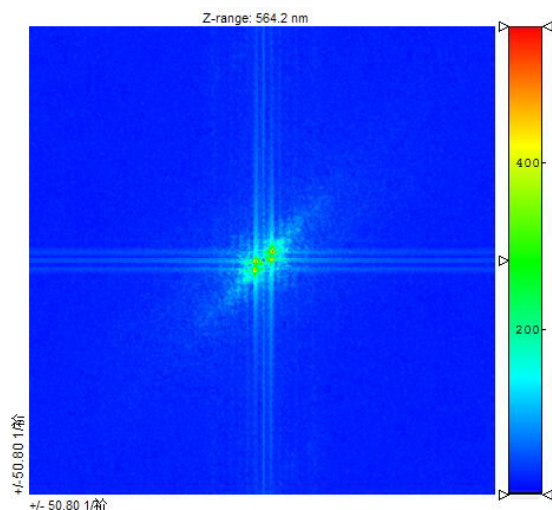
该实验使用自制铂铱合金探针, 样品自标注为一维光栅的样品盒中取出。原始扫描



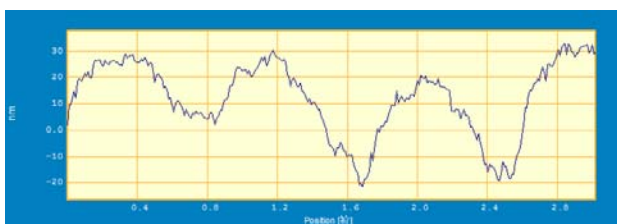
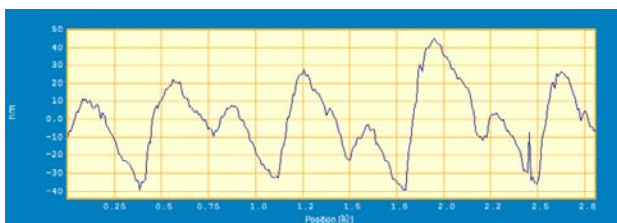
使用 SPIP 离线分析的 3D 视图功能, 获得模拟图:



由于无法确定其是否为一维光栅, 倘若中间的沟壑又从何而来, 利用 SPIP 对其进行 FFT 变换与剖面分析。FFT 变换结果如下图所示:



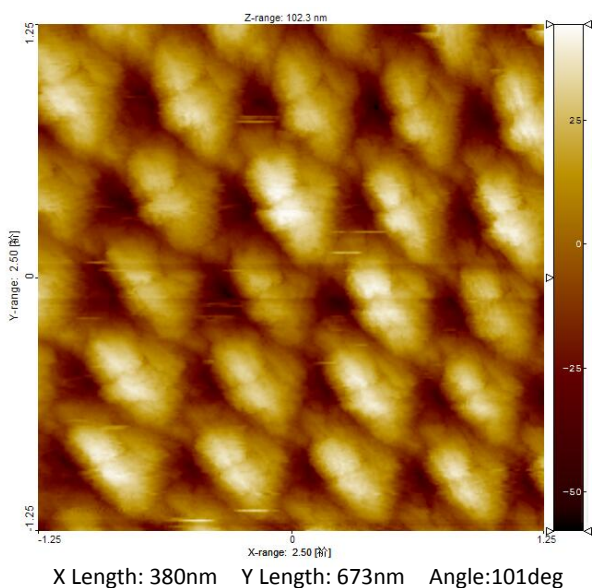
用软件的圆工具可以在规定范围内进行寻峰并获得周期性的信息。选取周期较长的方向为 Y 方向，横向为 X 方向。结果为 X: 347.4nm, Y: 555.4nm。而沿 XY 方向的横截面数据图如下:



其中 XY 轴方向截面位置的选取遵循尽量在图像中心并且通过最高点的原则。其测量结果为 X: 370nm, Y: 1000nm。之所以 Y 的数据与 FFT 分析结果出入较大,是由于“设定”了不同标志来确定循环的开始与结束。

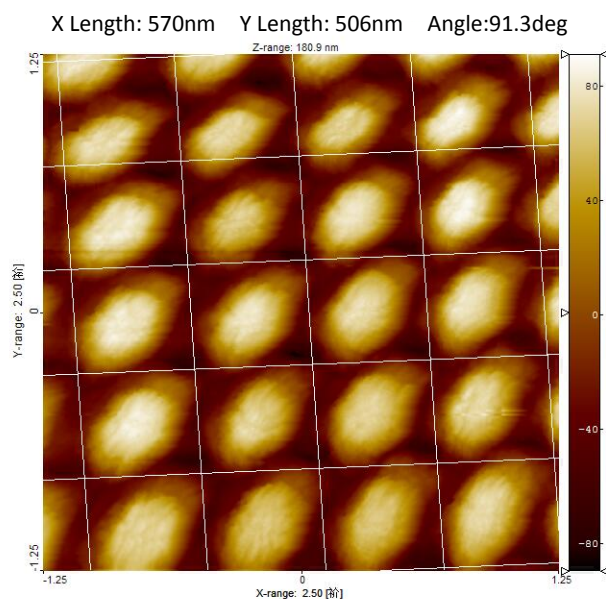
本组数据最大的问题即样品种类的难以确定。解决方法包括使用光学实验确定其光学性质或放大沟壑寻找解答。

对同样的样品另一次测量数据如下:



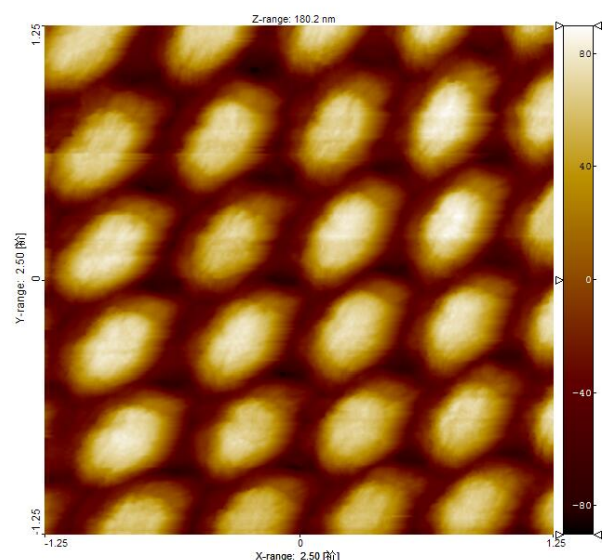
3.2 二维光栅样品 3 jc0001/2 实验结果

这两组结果之前对于二维光栅进行的扫描结果都十分模糊。更改增益、偏压、设置点都没有明显改观,仅更换针尖才能直接改变图像锐度。采用丙酮清洁的铂铱探针与器具经机械成型法获得素质良好的针尖的要点,包括刀口与针尖尽可能小的角度(操作中一般为 30 度以内)以及切入后向前快速大力量的拉拽。按照以上方法获得的 jc0001 试验结果如下图所示:

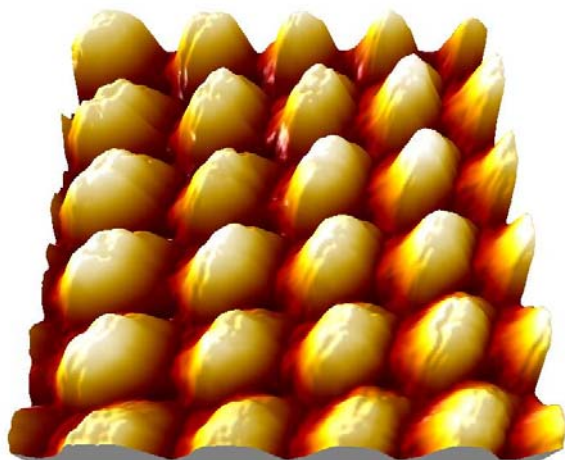


使用 SPIP 的基元分析功能获得图像周期性信息如图上部与分隔线所示。

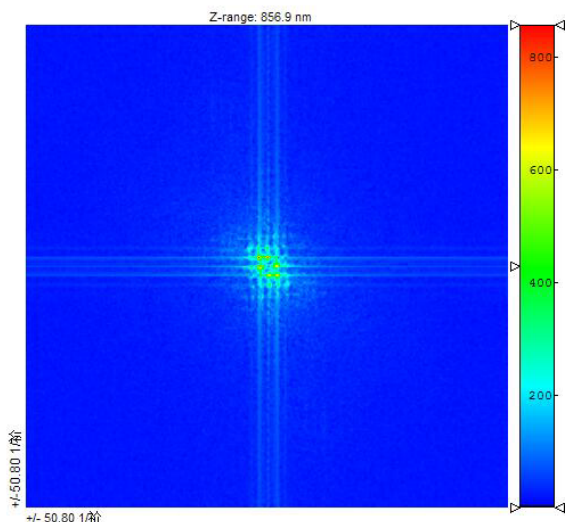
jc0002 如下:



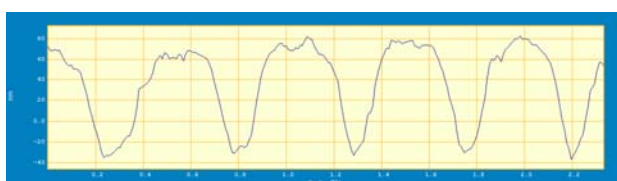
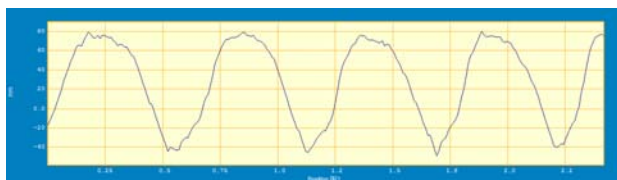
整体信号稳定，杂讯少，仅包含少部分高频杂讯。使用 SPIP 滤镜中的低通滤镜，设置 Weight 为 1.2，滤波后的 3D 图像如下图：



FFT 变化结果如下：



可以看到二维光栅的四度对称，但是由于 FFT 变换所示周期性不一定与我们所希望选取的周期标志相同，所以依然采用 XY 截面的方式获得其光栅常数。XY 剖面数据如下：



截面分析数据比对 FFT 变化数据如下：

X: 552nm FFT X: 557.9nm

Y: 495nm FFT Y: 487.2nm

XY 角度: 91 度

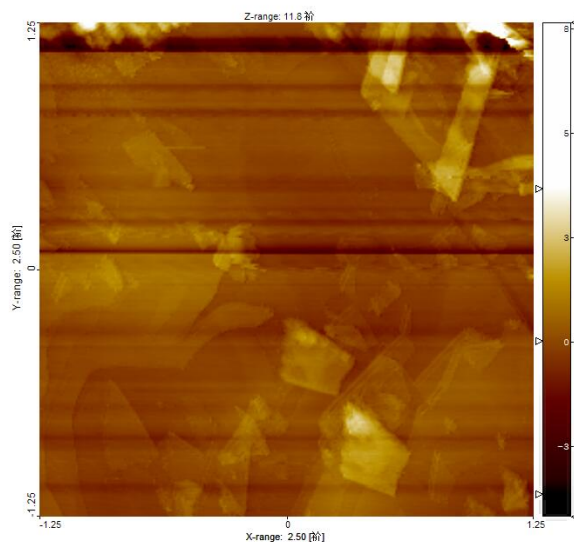
其中 X 轴方向高低落差为 130nm，Y 方向为 120nm。

SPIP 的另一项分析功能是针尖特性分析。对全图分析结果为 X 方向：立体角 109 度，曲率半径 38nm；Y 方向：立体角 107 度，曲率半径 46nm。这个结果要差于一些之前获得的模糊信号。其中的原因是模糊信号尽管质量差，杂讯多，但软件离线分析时反而将杂讯当作分辨率极高的信号加以处理，导致模拟的针尖特性也十分精良。

值得一提的是，对二维光栅还进行了

3.3 石墨样品 jc0011/13 实验结果

为了获得石墨台阶图像，用最大范围对石墨样品进行扫描。石墨台阶高度较低，故行与行之间由于振动引起的涨落变得十分明显。Jc0011 如下图所示：

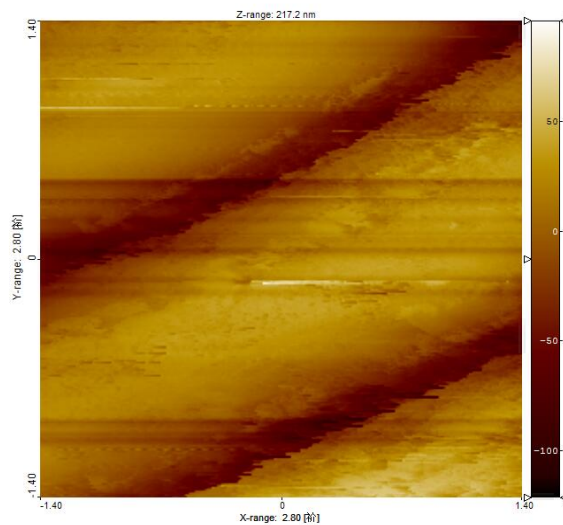
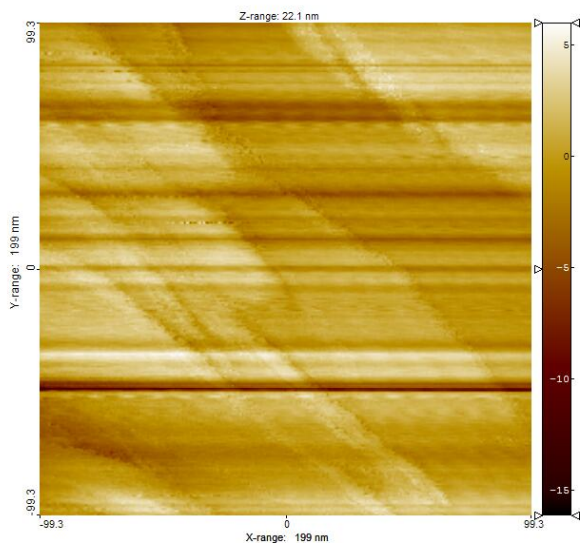


为了进一步观察石墨阶梯，用 200nm 的扫描范围进一步放大，jc0013 如下页所示。

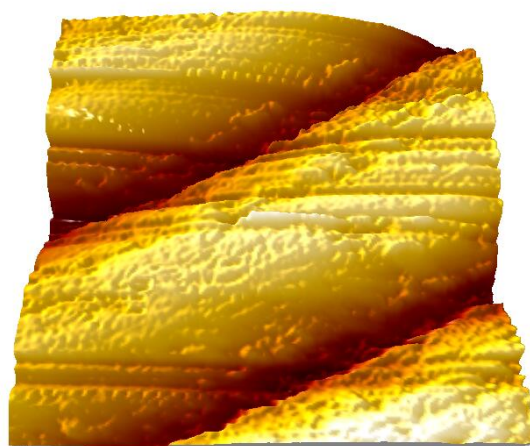
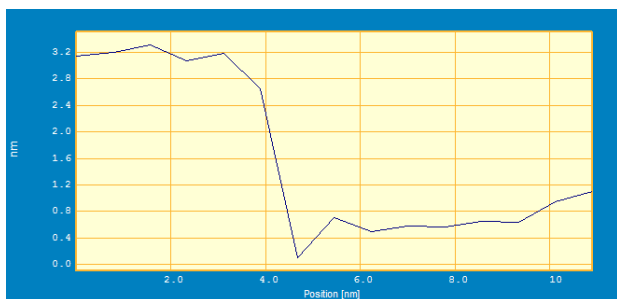
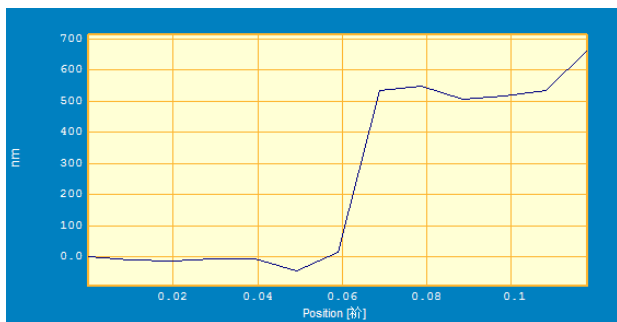
其中石墨台阶的高度依然使用截面数据测量的方式获得。为了避免 Y 方向的高低变

化影响测量，截面选取始终平行于 X 方向。

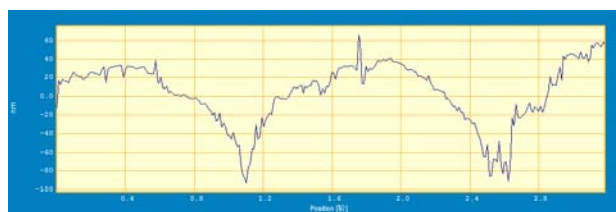
试验结果及 3D 图如下：



Jc0011 与 Jc0013 的截面信息如下图所示：



取与沟壑垂直的放心进行截面分析，数据如下：



条纹宽度约为 1.5um，高低落差约为 130nm。进一步的放大显示其表面有与沟壑平行的条纹。样品种类尚无从得知。

高度差分别为 550nm 与 2.6nm。由于石墨本身的层状原子排列，实际上台阶高度可以是任意整数倍的单层厚度。

进一步放大的测量受到 Y 方向高低涨落的影响无法顺利进行。对于这个问题，考虑可以在夜晚干扰相对较小的情况下尝试实验，并通过微调增益的方式获得理想的碳原子排列数据。

3.4 未知样品 Jc0007 实验结果

该样品表面具有金属光泽，略有弯曲。

4 结论

由于篇幅有限，22 组代表性数据无法像实验报告中一样一一列出并进行分析，然而

已有的 4 组数据已经向我们展示出了 STM 在物理实验中所能带来的直观视觉冲击。

具体操作层面，比例增益与积分增益实际上分表为前置放大器的增益与积分时间。增益的主要目的是为了使微笑的改变放大，合理的设置可以补偿振动带来的干扰，然而过大的增益会使针尖产生震荡并影响扫描结果，直观表现是出现明显横向拉丝。实验中发现 15, 15 是比较理想的组合，比例 30, 积分 0 无法获得图像，而 30, 30; 0, 30 的组合图像杂讯明显多于 15, 15 的组合，即系统本身对于杂讯的敏感度以及所接收到的杂讯都增加了。

另一方面，获得良好 STM 图像的关键在于优质的针尖配合正确的操作。如果在实验中无论如何无法获得清晰数据，多半是针尖质量不佳导致的。对于铂铱合金针尖，角度小与力量大是制备成功的要诀，而对于钨针尖，低压腐蚀以及完备的清洗工作可以使其素质甚至优于铂铱合金探针。

STM 的使用与离线分析是物理研究中必备的一项技能。希望通过本文与亲自实践可以让大家更加了解 STM 扫描隧道显微镜。

致谢

感谢俞老师以及全体物理教学实验室的老师们在选做实验阶段以及一学期以来的帮助与指导。实验过程中出现问题，俞老师总不急着回答而引导大家思考，姚老师与张老师也总以自己的方式让大家在问题之外有更多收获。谢谢你们！

参考文献

复旦大学物理教学实验中心，物理实验补充讲义

马进，spm 实验原理初稿

马进，俞熹，石墨原子 STM 图像的形变分析
白春礼，扫描隧道显微术及其应用，上海科学技术出版社，1992

杨福家，原子物理学

刘晓来，在扫描隧穿显微镜实验中开展研究性学习的教学与实践，大学物理，2005-8

姚荣斌，戴丽莉，扫描隧道显微镜的理论研究与应用，连云港师范高等专科学校学报，2006-12

张颜萍，怎样获得一幅效果良好的 STM 图像，甘肃高师学报，2006 年第 11 卷第 5 期