

# 扫描隧道显微镜在纳米科学技术中的应用

## Application of STM in Nano S&T

王大文 白春礼

(中国科学院化学研究所)

为了能在纳米尺度范围内认识和改造客观世界,必须具有高水平多功能的观察和研究手段,新的技术手段的出现也必将促进纳米科学技术的发展。于1982年发明并使其发明者获得1986年诺贝尔物理学奖的扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM),作为一种新型的表面分析手段,与在其基础上发展起来的扫描隧道显微术(Scanning Tunneling Microscopy)相结合,确实对纳米科学技术的诞生和发展起了根本性的推进作用。这是由于STM的工作原理不同于一般所用的,利用聚焦电子束、离子束及光束作为一次探测束的表面分析技术。它采用近场聚焦的办法,并不需要任何透镜,将STM装置中的原子级尖锐的金属针尖充分接近样品表面(间距1纳米左右),在外加电场的作用下就可产生一近场聚焦的高度空间限制的电子束,束流大小对针尖与样品的间距极其敏感,用精密的电子控制线路及压电陶瓷控制单元控制这个电子束就可对表面进行成像和加工,如图1所示。这种工作原理使得STM工作时具有极高的分辨本领,分辨率可达原子级水平,且可在大气、真空、溶液、低温等不同环境下工作。另外,STM所进行的各种加工过程并不损坏它的针尖,因而也就不会影响它的成像功能,这样就可使用STM本身进行成像来控制 and 检验加工过程的好坏和效果。STM的出现使得人们可以在不同环境下直接观察到物质表面的原子结构,实现了人类长期以来希望看到原子真面目的美好愿望。STM的出现还使得人们可以在纳米尺度上对表面进行各种加工处理,甚至控制和操纵单个原子,使得人们改造世界的能力达到纳米级甚至原子级水平。STM技术正是从这两个方面奠定了纳米科学技术的基础。

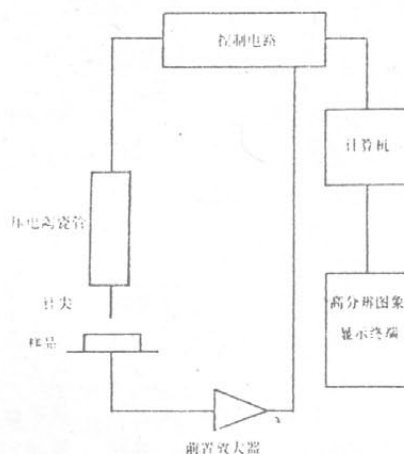


图1 扫描隧道显微镜仪器框图

### 一、STM在纳米成像方面的应用

STM具有极高的分辨率和极宽松的工作环境,能给出真实直观的表面信息,人们已用它对各种材料的表面结构进行了观察研究。在表面科学、材料科学、生命科学等各个领域,STM的应用均获得了可喜的、用其它方法很难得到的结果。

人们已用STM对诸如金、银、铝、铜、铂等金属材料表面结构进行了广泛的研究。结果表明,用STM可观察到金、铝等金属清洁表面的原子排列、清洁表面以及有吸附质覆盖后表面的重构结构以及由其引起的超结构;还可观察到表面存在的原子台阶、平台、坑、丘等结构缺陷以及由于外来原子吸附等产生的化学缺陷。当金属表面存在吸附质时,用STM可观察研究这些物质在表面上的分布、衬底对它的影响,以及吸附质在表面上的生长、扩散、迁移、反应等表面动力学过程。这些问题若用诸如X光衍射、低能电子衍射(LEED)等手段研究,往往要求样品长程有序,得到的大多是样品

在较大范围和深度内的平均性质,建立在此基础上的理论模型有些是互相矛盾的。而STM给出的结果是样品最表层的局域信息,不仅弥补了上述实验手段的不足,而且给出了用这些手段难以获得的结果,体现了STM在成像领域中的独特作用。

STM对半导体表面的研究是STM成像应用的另一重要领域。用STM对表面进行成像时,隧道电流反应出的是表面电子结构和原子结构的综合效果。对于金属材料,表面电子结构一般是均匀的,因而STM可直接给出金属表面的原子结构。对于半导体材料,表面电子结构存在着与表面形貌不同的情况,因此研究时首先要充分了解表面电子结构与几何结构的关系,然后才能根据这个关系解释STM图像,最后获得表面的结构信息。这是一项并不很容易的工作,用STM研究半导体材料表面结构时,大量工作集中于此。对于半导体表面,其表面悬键的影响较大,通过获取不同偏置电压下的多幅STM图像就可成功地对表面悬键分布成像,从而获得表面结构的完整信息。此领域的研究主要集中在半导体工业中有重大应用价值的Si、GaAs、Ge等材料的表面研究中,对于Si(111)  $7 \times 7$ 重构表面的研究就是一个典型的例子。

STM还可用来对石墨、超导体、矿物质、绝缘体、有机物质及生物样品等其它种类的材料进行成像研究。直接用STM观察绝缘体时,须在样品表面镀金属膜,这样会降低图像分辨率,若利用在STM基础上发展起来的原子力显微镜(Atomic Force Microscope,AFM)进行研究,不须镀膜,就可直接在纳米尺度甚至原子尺度上获得绝缘体材料表面的结构信息。对生物样品及有机样品在纳米尺度上进行研究是STM应用的又一重要方面。由于STM和AFM等手段对样品呈非破坏性,实验可在大气或溶液中进行,或者在样品表面覆盖一层水的情况下进行,因此它们在生物学领域的应用有着非常广阔的前景。尽管目前还存在如何适当解释生物样品的STM图像、如何准备适于STM研究的生物样品、如何选择合适衬底以沉积生物膜和分子等问题,实际应用研究中已取得了不少好的结果,例如在真空、大气和水溶液下的DNA研究,球蛋白、RecA-DNA复合物、胶原蛋白、红血球等的研究以及血红纤维蛋白在滴加凝血酶后的凝聚过程的研究等。

当然STM不可能取代已有的诸如扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、俄歇电子能谱(AES)、低能电子衍射(LEED)等其它用途广泛的表面分析手段,在区分表面成份方面它也不能说是一种行之有效的方法。但STM与上述这些须利用透镜对电子束进行聚焦的方法相比,自有其独特的优点,因而得以迅速地被应用于材料表面

结构研究领域。

## 二、STM在纳米加工技术方面的应用

STM的应用不仅限于对表面进行显微成像,它还可作为一种表面加工工具在纳米尺度上对各种表面进行刻蚀与修饰,实现纳米加工。

纳米加工技术是纳米科技的重要组成部分,它的实现途径有两个。途径之一是由宏观向微观,即用宏观的方法将机器制造得越来越小,它为纳米技术的实现和应用提供了必要的参考。目前,这方面的工作已取得了一定成就,如超大规模集成电路的结构越来越细微,现已制成64兆位的记忆芯片;各种微型机器不断问世,美国威斯康新大学制成的世界上最小的金属齿轮直径只有100微米;精密机械加工的精度越来越高,已从亚微米级进入到纳米级水平,英国研制的纳米级表面光度仪,其精度已与单个原子相近。实现纳米加工技术的另一途径是由微观向宏观,即直接操纵单个原子或分子,对它们进行不同的排列组合,以形成新的物质,或制造出具有新功能的机器,这是实现纳米加工技术的根本途径。正是STM的出现,才使得这一途径成为可能。作为一种加工手段,与其它微细加工方法相比,STM具有其独到的特点。首先,STM可以在各种环境下对各种表面在纳米尺度上进行加工刻蚀,甚至可以对单个原子进行操纵,这是当前该领域所达到的最高水平;其次,STM是目前能提供具有纳米级尺寸的低能(小于20电子伏)电子束的唯一手段,在控制和研究诸如迁移、化学反应、化学键断裂、微小粒子移动等过程中,它的重要性显而易见。自从STM问世10年来,把它作为一种纳米加工工具的研究涉及到在表面直接刻写、电子束辅助沉积和刻蚀、微小粒子及单个原子操纵等方面,目前已获得了一批高水平的研究成果。

### 1. STM对金属、半导体等表面的直接刻写

通过快速缩短STM针尖与样品的间距或在隧道结上加一脉冲偏压,就可在针尖所对应的样品表面微小区域中产生纳米级尺寸的结构变化,如出现坑、丘等,这无疑是在STM所能产生的最普通的纳米级结构。STM工作时,并不须在样品表面上涂覆抗蚀膜,也不需要特定的气体或液体氛围,可将它看成是针尖对样品表面的直接写入,写入操作后,针尖并不损坏,可直接用它对刻写结构进行成像。通过隧道结上加脉冲电压的方式可在石墨表面上写出由数百个小坑构成图形的STM形貌图。这些在石墨、半导体等表面上的写入结构总是很稳定的,由于金属原子的扩散,在金属表面上的写入结构稳定性较差。

## 2. STM在电子束光刻领域中的应用——对涂覆抗蚀膜的样品表面进行直接刻写曝光

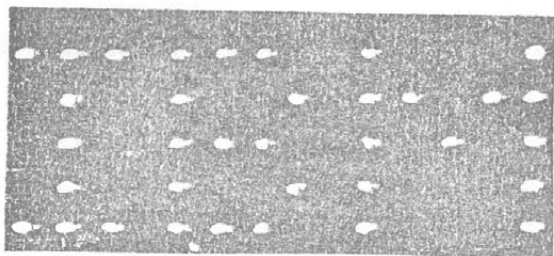


图2 Ni(110)表面上由吸附Xe原子构造的IBM图样的STM形貌图

电子束光刻是聚焦电子束通常应用的领域。由于一般所用的抗蚀膜只对低能(小于20电子伏)电子敏感,当用聚焦电子束(能量一般大于5千伏)进行光刻时,抗蚀膜只能通过与一次入射束产生的二次电子相互作用来曝光,加之存在背散射电子,结果导致抗蚀膜上实际曝光面积总是比一次束束径大许多。对于STM,它提供的是能量很低的近场聚焦电子束,抗蚀膜可直接与一次束发生相互作用而曝光,这就克服了由于与二次电子和背散射电子相互作用所引起的分辨率降低的缺点,从而获得更精细的结构。对于75纳米厚的抗蚀膜,用STM进行光刻,所得线条宽度最小为20纳米,小于用束径10纳米、能量50千伏的聚焦电子束进行光刻时所获结构尺寸的三分之一。用STM进行曝光操作并不会损坏STM针尖,这样在用STM进行光刻时,可通过调节一次束的能量(即调节引出电压的大小)来调节曝光电子能量,然后用STM来观察抗蚀膜的变化情况,从而得以对抗蚀膜的曝光机理进行深入研究。

### 3. 电子束诱导淀积和刻蚀

电子束诱导淀积和刻蚀也是通常电子束、离子束和光束光刻技术广泛应用的领域,它是一种在液体或气体氛围下用电子束在表面上形成各种结构的方法,可看成是液体或气体氛围下的光刻。用STM进行电子束诱导淀积和刻蚀操作的原理非常简单。聚焦电子束被用来在一个非常小的区域内提供能量去分解化合物,分解产物中可包含金属成份而沉积在表面上以形成各种结构,或包含腐蚀成份而参加刻蚀反应以在表面上进行局域刻蚀形成各种结构。用STM进行淀积和刻蚀所获结构线条宽度均可小到30纳米左右。

### 4. 单原子操纵

用STM可以按照人们的意愿把表面原子或吸附在表面上的原子团及单个原子从表面上某处移向另一处,即对这些小粒子进行操纵。这些应用为

人们用不同材料的微小粒子构造各种器件提供了有力的工具,最终使得人们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。这些应用还使得人们有可能研究微小粒子之间或微小粒子与衬底之间的相互作用,从而为人们操纵及纳米级尺寸器件的工作提供理论根据。

世界上第一次用STM进行单原子操纵的极富创造性的工作是由IBM的科学家首先完成的。他们在极高真空中和极低温度下成功地移动了吸附在Ni(110)单晶表面上的氙原子,并用这些氙原子排列成了I、B、M字样,如图2所示。STM针尖对单原子的这种操作功能具有很强的应用潜力。科学家们在控制氙原子时发现,根据针尖所加电压的不同,氙原子会在针尖与镍之间运动,当氙原子与针尖接触时,电流就会流动,当氙原子与镍表面接触时,电流就会切断,由此IBM的科学家们制成了世界上最小的电气开关,即由单个原子控制的电气开关,它是一个双稳态器件,在未来的微电子线路中可能会有较大的应用价值。

开

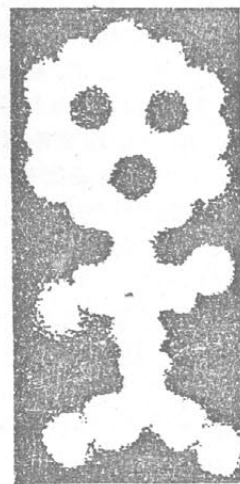


图3 铂表面上由吸附一氧化碳分子构成的人形结构的STM形貌图

运用同样方法移动吸附在表面上的分子也是可能的。在移动了镍表面上吸附的氙原子后,这些科学家们又成功地移动了吸附在铂表面上的一氧化碳分子,并用这些分子排列成一的人形结构。实验发现,一氧化碳分子是直立在表面上的,氧原子在上面,分子间距约为0.5纳米,一氧化碳分子人高5纳米,如图3所示。运用STM不仅可移动吸附在表面上的原子或分子,而且还可移动表面原子本身,日本科学家曾在600°C温度下,搬动硅单晶表面上的硅原子,构造成一纳米级金字塔,其底边为36×48纳米,共由三十层原子组成。

### 5. 在室温下实现原子微刻

日本科学家已在室温条件下,运用在隧道结上加电场脉冲的方法,成功地在二硫化钼表面上刻写出了PEACE91字样,每个字小于1.5纳米。当距表面0.3纳米的STM针尖对准表面上某个硫原子时,在隧道结上加一强的电场脉冲,该脉冲可推开围绕该原子的电子使之离子化,离子化的硫原子在晶体表面上消失后就可留下一空位,PEACE 91字样就是由这些空位构成的。显然该技术为研制高密度数据存储器提供了科学依据。

从上述可以看出,首先通过STM所进行的光刻、微区淀积和刻蚀等操作,有可能将目前大规模集成电路线条宽度从微米量级降到纳米量级,这是高科技追求的目标之一。其次利用STM可寻找并修补表面掩膜及集成电路线路结构上的缺陷,并检查修补结果的好坏。另外,用STM的针尖作为工具可对原子团或原子在表面上的生长、迁移、扩散等物理过程及微小粒子间的相互作用、微小粒子与表面间的相互作用等进行基础研究,最后达到按照人们的意愿有目的的控制和安排原子团甚至单个原子的目的。

### 三、前 景

STM自发明之日起,即引起了国际学术界的广泛重视,它在各方面、各领域的应用中都有了长足的进展。这充分说明STM具有其它表面分析手段及表面加工工具所没有的独特的优点。IBM的首席科学家J. Armstrong曾经说“我相信纳米科学和纳米技术将是信息时代新纪元的中心,正如70年代初期微米技术一样,它将带来一场革命”。STM是纳米显微学及纳米加工术中的一个重要的,甚至可以说是关键的工具,因此进一步对STM技术进行改进与提高,对其应用领域进行开拓和发展是非常重要的,这将促进和提高未来纳米科学技术的发展速度和水平。

国外对STM技术的发展及其在纳米科技中的应用非常重视。除了基本的扫描隧道显微镜外,首先发展了一系列相关技术,如原子力显微镜,它弥

补了STM只能对导体和半导体进行成像和加工的不足,能在纳米尺度上对绝缘体进行成像和加工。弹道电子发射显微镜(Ballistic Electron Emission Microscope)是近期发展起来的又一种新型仪器,它能对金属/半导体等的界面结构和电子结构在纳米尺度上进行显微成像,还能对薄金属层下的半导体层(如Au下Si层)在纳米尺度上进行刻蚀,而不影响金属层。此外,STM技术本身亦有进一步的提高。真空及低温下工作的STM,与其它表面分析手段如场离子显微镜(FIM)、LEED、AES等联合工作的STM均已实现。STM及相关技术在各领域中的应用亦愈加迅速,并取得了不少激动人心的结果。作为一种新型的独具特色的分析仪器,它还具有很大的应用潜力,这已引起科学家们的广泛重视,成为STM领域研究的一个热点。

与国外相比,我国STM技术的发展和应用的开始得稍晚,但目前已有一较好的基础和基本研究队伍。1988年初国内就研制出了STM装置,目前中国科学院化学研究所还具有国内唯一的AFM,并研制出了低温下工作的STM,真空中工作的STM的研制工作也正在化学研究所、北京大学等单位进行。在STM应用方面,国内较集中于纳米尺度下材料表面特性的显微成像研究,并取得了一些较好的结果。相比之下,STM在纳米加工技术中的应用研究进行得较少,只有中科院化学所、中科院北京真空物理实验室、重庆大学等单位开展了一些初步的探索,其水平与国外相比,差距较大。总体说来,尽管国内STM工作的起步较晚,但由于STM出现及发展的时间总共才10年,我们与国外先进水平的差距相对来说比较小。只要我们抓住时机,有可能在该领域的某些方面走在世界的前列。与其它表面分析手段相比,STM具有极高的性能价格比,而且从国内的发展情况看,各个单位低水平的重复工作较少,这样在我们国家目前经济还比较困难的前提下,着重开展扫描隧道显微学领域的研究工作,将会获得较好的经济效益和社会效益,进一步推动我国纳米科学技术的发展。

(责任编辑 蔡德诚)