

# 扫描隧道谱的原理与应用

罗常红 白春礼

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

扫描隧道显微术 (STM) 的出现使人类在观察微观世界的进程上经历了一次革命。在 STM 实验中,当探针在样品表面扫描时,探针上隧道电流(快扫描模式)或控制针尖高度的电压(慢扫描模式)的变化反映了样品表面电子态密度的变化。当样品表面原子种类单一且电子定域在原子核中心位置时,等电子态密度轮廓即对应样品表面的原子起伏。但当样品表面原子种类并非单一,如样品组分非单一,或样品表面吸附有原子、分子时,由于不同原子(分子)具有不同的电子态密度,此时 STM 给出的等电子态密度轮廓不再对应于样品表面的原子起伏,而是表面原子起伏与不同原子各自态密度组合后的综合效果。STM 不能区分这两个因素,但扫描隧道显微谱术 (STS) 可将此两因素区分开来,即 STS 在原理上可区分不同的原子<sup>[1-3]</sup>。此外,STS 还能方便地给出表面电子结构、能隙、功函数以及表面吸附原子(分子)的振动模式等信息。

## 一、原理

当针尖与样品之间不加电压时,两者费米面位于同一水平面上。加电压后,隧道电流  $I$

随所加电压  $V$  变化。在针尖、样品表面能态在所加电压范围内单一的情况, $I$  随  $V$  的变化是线性的,如图 1。但当针尖或样品的表面能态在所加电压范围内并非单一,如在多能态或存在表面态,或存在表面振动吸收等情况下, $I$  不再随  $V$  线性变化,而是依表面能态的不同呈非线性变化。此时,在  $dI/dV \sim V$  及  $d^2I/dV^2 \sim V$  曲线上便相应有所峰出现。由这些曲线上峰的位置及高度即可推知样品表面的能态状况,从而获知一些相关信息。

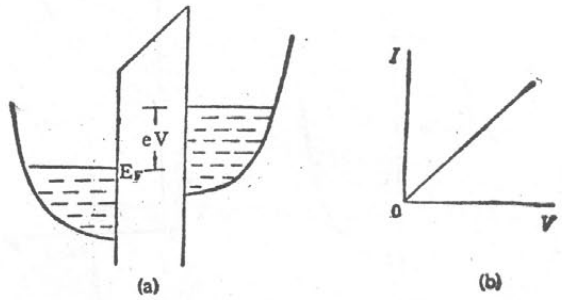


图 1 单一表面能态情况

(a) 表面能态密度状况; (b)  $I \sim V$  曲线

下面对几种典型的隧道谱作一分析。分析时,假定加在针尖上的电压相对于样品为负值,即针尖为低电位,带负电的电子运动方向为从

针尖到样品。

### 1. 非弹性电子

当针尖-样品间所加电压  $V \geq \hbar\omega/e$  ( $\omega$  为吸附原子(分子)振动的激发能, 或“针尖-绝缘体-样品”所形成的“结”(以下简称“结”)的激发能)时, 被激发的振动量子(电子)形成非弹性隧道电流  $I_i$ ; 迭加在原来的隧道电流  $I_e$  上。在此过程中, 被激发的振动量子相当于引入了一个附加的隧道, 其对应的隧道电流  $I_i$  也随所加电压  $V$  线性变化。总隧道电流  $I$  为:

$$I = I_e + I_i \quad (1)$$

即  $I \sim V$  曲线的线性关系在  $V = \hbar\omega/e$  处受到破坏,  $V > \hbar\omega/e$  时直线的斜率较  $V < \hbar\omega/e$  时要大。  $dI/dV \sim V$  曲线在  $V = \hbar\omega/e$  处有一突然增加,  $d^2I/dV^2 \sim V$  曲线呈  $\delta$  函数形式, 如图 2。

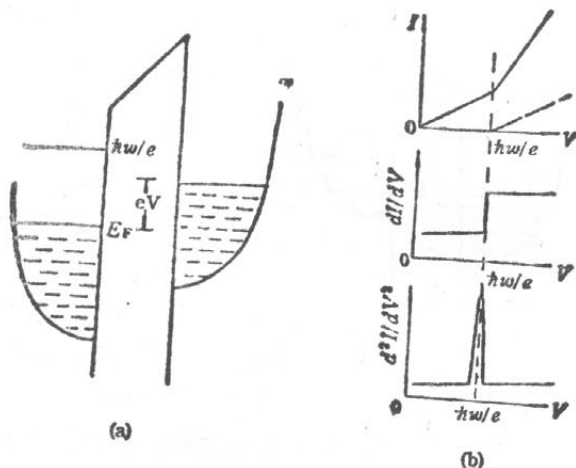


图 2 非弹性电子态密度 (a) 及其 STS (b)

设“结”的势函数为图 3(a) 所示的方势垒, 由含时薛定谔方程, 可求出通过“结”的弹性隧道电流为<sup>[4]</sup>:

$$i_e = \frac{2e}{\hbar} \int dE [f(E) - f(E + eV)] \cdot \int \frac{d^2 K_{\parallel}}{(2\pi)^2} D(\bar{K}_i, \bar{K}_f)_{K_i \parallel = K_f \parallel} \quad (2)$$

在计算初始态波函数时, 假定  $Z_R$  在正无穷大处, 如图 3(b); 计算终了态波函数时, 假定  $Z_L$  在负无穷大处, 如图 3(c)。在经过这样的简化处理, 并运用 WKB 近似后, 求出的弹性隧道电

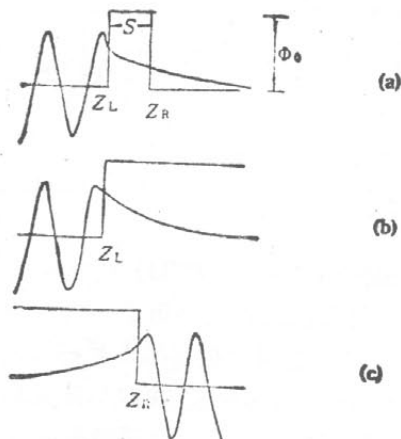


图 3 弹性隧道电子波函数

流为<sup>[5]</sup>:

$$i_e = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{K_i} \sum_{K_f} |M_{if}|^2 [f(\epsilon_i) - f(\epsilon_i + eV)] \delta(\epsilon_i - \epsilon_f) \quad (3)$$

其中,  $f(\epsilon)$  为费米占据函数:

$$f(\epsilon) = (1 + e^{\epsilon/K_B T})^{-1} \quad (4)$$

$M_{if}$  为矩阵元:

$$M_{if} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx \int dy \left( \phi_i^* \frac{\partial}{\partial x} \phi_f - \phi_f \frac{\partial}{\partial x} \phi_i^* \right)_{z=\text{const.}} \quad (5)$$

在  $\Phi(x) = \Phi = \text{常数}$  的情况下,

$$M_{if} \sim e^{-K(Z_L - Z_R)} \quad (6)$$

$\phi_i, \phi_f$  为始态和终态波函数。

对非弹性隧道电流, Scalapino 和 Marcus (SM)<sup>[6]</sup> 曾用简单长程序模型求出长程部分电流密度为:

$$j_i^K = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{K_i} \sum_{K_f} |M_{if}|^2 [f(\epsilon_i) [1 - f(\epsilon_i + eV)] \delta(\epsilon_i - \epsilon_f - \hbar\omega_K)] \quad (7)$$

Kirtley, Scalapino 和 Hansma (KSH)<sup>[7]</sup> 用复杂长程序模型求出长程部分电通密度为:

$$\Delta\sigma_i^K = \frac{8\pi n e^2}{\hbar} \left(\frac{L}{\pi}\right)^6 \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^3 (\epsilon_i)^{1/2} (\epsilon_i - eV)^{1/2} \cdot \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 d(\cos\theta)$$

$$\cdot \int_0^1 d(\cos \theta') |M_{if}^k|^2 \Theta(\hbar\omega_k - eV) \quad (8)$$

$\epsilon_i, \epsilon_f$  为始态和终态金属的费米能,  $L$  为该部分归一化长度。

实验结果表明, 总相互作用的短程部分在计算 STS 谱峰强度时不必考虑<sup>[4]</sup>。长程部分的计算结果可与利用其他方法(如光学光谱、声发射谱等)得到的相应的谱峰强度数据相比较。

### 2. 表面态

如图 4, 样品存在表面态, 其能级为  $E_{s,0}$  当  $V = E_{s,0}/e$  时, 针尖表面的电子开始流向样品的表面态, 形成一附加电流  $I_{s,0}$ 。随着  $V$  增大,  $I_{s,0}$  也随之增大, 在  $V_{s,0}$  处增至最大, 然后又渐减, 直至  $V_{s,2}$  处,  $I_{s,0}$  变为 0。在此情况下,  $dI/dV \sim V$  曲线在  $V_{s,1} \sim V_{s,2}$  间出现一个峰, 峰位对应  $V_{s,0}$ , 峰高对应表面态的态密度。  $d^2I/dV^2 \sim V$  曲线在  $V_{s,1} \sim V_{s,0}$  及  $V_{s,0} \sim V_{s,2}$  间各出现一向上和向下的峰, 峰位及峰高反映表面态态密度信息。

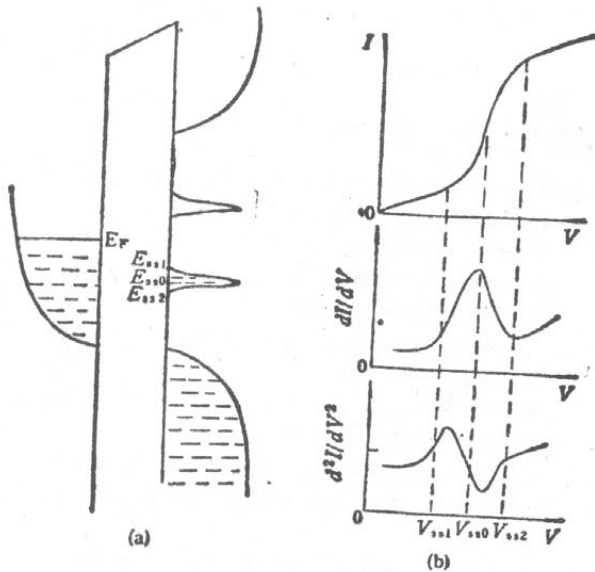


图 4 存在表面态时的表面能级 (a) 及其 STS (b)

### 3. 能隙

如图 5(a), 针尖与样品均为超导体, 能隙分别为  $\Delta_1$  和  $\Delta_2$ 。在温度  $T \approx 0K$  时, 当加于其上的电压  $eV = 0 \sim \Delta_1 - \Delta_2$  时, 热激发电子正常隧道贯穿。当  $eV = \Delta_1 - \Delta_2$  时, 样品中的

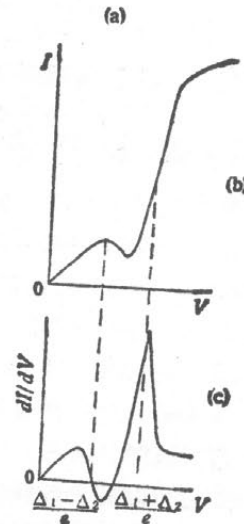
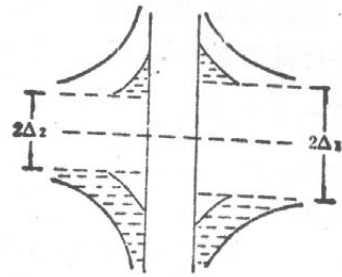


图 5 温度  $T \approx 0K$  时的超导能隙及其 STS

大量电子穿过隧道到达针尖上的空态, 隧道电流急增。随着  $V$  继续增大, 针尖上的空态数目减少, 隧道电流也随之减小。当  $V = \Delta_1 + \Delta_2$  时, 样品能隙上部的能带与针尖能隙下部的能带重合, 大量电子穿过隧道, 故  $I$  随  $V$  急剧增加, 如图 5(b)。其对应的  $dI/dV \sim V$  曲线在  $(\Delta_1 - \Delta_2)/e$  及  $(\Delta_1 + \Delta_2)/e$  处分别出现一个峰, 如图 5(c)。

在针尖为正常导体, 样品为超导体的情况, 能隙  $\Delta$  与能量  $E$  的关系为<sup>[8]</sup>:

$$\Delta(E) = \frac{d\eta}{dE} \int_{\Delta_0}^{\infty} dE' V(E - E') \cdot \text{Re} \left[ \frac{\Delta(E')}{[E'^2 - \Delta^2(E')]^{1/2}} \right] \quad (9)$$

$E$  为准粒子能量,  $\Delta_0$  为“结”处的参数值,  $V(E - E')$  描述电子间的相互作用(库仑斥力及声子吸力), 包括了电子成对时的声子谱效应。

此外, Schrieffer 等<sup>[9]</sup>曾从实验中得到超  
 导中状态密度  $\rho_s$  与能隙  $\Delta$  关系的经验公式:

$$\rho_s(E) = \rho_n \operatorname{Re} \left( \frac{E}{[(E^2 - \Delta^2(E))^{1/2}]} \right) \quad (10)$$

$\rho_n$  为正常金属的状态密度。

#### 4. 功函数

功函数  $\Phi$  越大,“结”间距  $S$  越大,激发隧道  
 电流就越不容易,亦即隧道电流  $I$  就越小。 $I$   
 与  $\Phi$ 、 $S$  满足关系式:

$$I \propto e^{-4\sqrt{\Phi}S} \quad (11)$$

$A$  为一系数,与“结”性质及“结”几何学有关。

## 二、实验方法

将针尖与样品之间的相对位置固定,在样  
 品与针尖之间加上一缓慢变化的直流电压 DC  
 (一般 1mV/min),并在其上迭加一交流电压  
 AC (提供  $\Delta V$ ),然后用共振调谐电路测量  $I$ 、  
 $dI/dV$  及  $d^2I/dV^2$  随所加电压  $V$  的变化,便可  
 得到隧道谱。加 DC 是为在测量时保证针尖与  
 样品之间有一定的高度。用 AC 迭加在 DC 上,  
 测 AC 分量的办法可以减小低频噪音、系统不  
 稳定性、漂移及动力学范围极限的影响。共振  
 调谐回路主要由锁相放大器组成,调谐信号振  
 幅正比于 STS 峰值。用这种方法测出的信号  
 分辨率较高,信噪比较大,测量区域灵敏度不  
 变。

实验上,下面几个技术性问题值得考虑:

1. 样品制备: 一般说来,测金属样品的  
 STS 不必专门制样,测有机分子的振动谱则须  
 采用蒸发、喷镀等办法,使其能产生一个“结”,  
 再测其 STS;

2. “结”电阻选择: K. J. Kaiser<sup>[10]</sup> 曾用  
 实验测出,在常电流模式下,信号振幅随电压  $V$   
 增加而减小。而若用常电阻模式,即保持针尖  
 与样品所形成的“结”的电阻为常数,则信号振  
 幅在  $V$  变化时几乎保持不变。故一般采用常电  
 阻模式测隧道谱。当结电阻较小时,  $I \sim V$  曲  
 线对称性、线性及隧道谱稳定性均较好<sup>[11]</sup>。但  
 结电阻太小会导致针尖与样品的接触。在超导  
 等情况,这种接触将影响到样品表面的态密度

分布,从而使实验结果不够真实<sup>[12]</sup>。故实验时,  
 须对不同样品选出最佳结电阻。一般说来,对  
 金属、有机分子等样品,结电阻可选得小一些;  
 而超导样品的结电阻则应适当选得大一些;

3.  $\Delta V$  的选择: 信号振幅正比于  $(\Delta V)^2$ ,  
 同时,  $\Delta V$  将引起半高宽为  $1.7\Delta V$  的谱线增  
 宽<sup>[4]</sup>。一般说来,选择  $\Delta V = 10-20\text{mV}$ ,  $\Delta I =$   
 $50-500\text{pA}$ , 电压扫描小于  $0.5\text{Hz}$  较好;

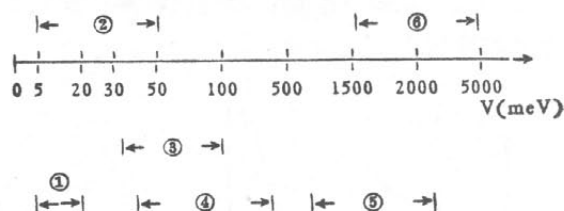
4. 能量定标: 为确切知道 STS 峰位对应的  
 能量值,须对峰位进行能量定标。有两种定标  
 方法:

a. 内定能量标准,直接给出电压与能量的  
 对应关系;

b. 在完全相同的条件下对已知能态进行  
 测量,将其 STS 与实验结果比较。

## 三、应用

STS 的谱域范围为  $0-5\text{eV}$ <sup>[13]</sup>, 如下:



1.  $0-20\text{meV}$ , 超导能隙范围。一般超导体能隙范围为  $0-5\text{meV}$ , 高温超导体能隙可达在  $20\text{meV}$  左右;
2.  $5-50\text{meV}$ , 电子在电极上激发一个声子, 形成非弹性隧道电流迭加在原来的隧道电流上,  $dI/dV \sim V$  曲线出现一个峰, 峰位对应电极激活能;
3.  $30-500\text{meV}$ , 原子或有机、无机分子吸附在结上, 电子激发其振动,  $I$  分段增加,  $dI/dV$  及  $d^2I/dV^2 \sim V$  曲线出现多个峰。各峰位、峰强与分子特征有关, 由此可获知有关分子结构等方面的信息;
4.  $30-100\text{meV}$ , 电子激发势垒(绝缘体)或半导体中声子;
5.  $500-2000\text{meV}$ , 低透过率吸附物, 电子激发结中氧化物, 形成分子电子谱;
6.  $1500-5000\text{meV}$ , 传导电子气集体激发, 产生等离子体, 对应为纵波, 其速度  $V < C$  (光速), 无可见光发射。由于一般情况下, 动量、能量不能同时满足, 故电子通过时无衰减, 即无谱峰出现。但若表面晶格周期  $T = 2\pi/K$ , 则将引起电子的散射, 从而导致辐射衰减, 在不同角度, 发射出不同波长的光, 形成隧道谱。谱中信息对应电极等离子体激发情况。

由于 STS 谱域宽(信息面广), 对振动无选

择规律(信息全面)<sup>[4]</sup>, 谱峰分辨率极高(理论上无极限, 实际上对分子吸附, Hansma 估计约为 1-4meV<sup>[4]</sup>), 分析区域灵敏度也极高(达原子数量级), 故其在表面微区域的分析上有很大的应用前景。目前, 已有 STS 工作者在超导、金属、半导体、分子振动、功函数测量等方面做了一些初步工作, 取得了一些有意义的结果。

**1. 区分 GaAs 中的 Ga 原子和 As 原子<sup>[1]</sup>**

P. Murali 用将 STM 与 STS 结合的方法对超高压下形成的 GaAs 的 p-n 结做了研究。他们在实验中, 采用了两个反馈回路: 一个保证隧道电流  $I_t$  的交流分量为常数, 以便得到表面形貌象; 另一个提供一个结偏压  $U_{reg.}$ , 以保证  $I_t$  的直流分量  $\langle I_t \rangle = 0$ 。实验时, 先在 STM 模式下得到表面形貌象, 再在与 STM 相同的区域作 STS。结果发现, 在 STS 图象上的某些位置,  $U_{reg.}$  较小, 为 -0.1V; 而在另一些位置,  $U_{reg.}$  较大, 为 +0.3V。分析表明,  $U_{reg.} = -0.1V$  处对应 n 型 GaAs,  $U_{reg.} = +0.3V$  处对应 p 型 GaAs。这样, 利用不同位置处  $U_{reg.}$  的不同, 再结合 STM, 便可将 Ga 原子和 As 原子区分开来。

**2. 不同偏压下的 STM<sup>[14]</sup>**

R. J. Hamers 等曾在不同偏压下对 Si(111) - (7 × 7) 结构进行过研究, 发现结果与所加的偏压值有关。从在常电流模式下得到的形貌象上, 可看到 (7 × 7) 单胞结构。该结构由“缺陷的 (F)”和“无缺陷的 (U)”两半组成。当偏压为 +1.45V 时, (7 × 7) 结构不对称, “无缺陷的”一半比“缺陷的”一半隧道电流要大。而当偏压为 -1.45V 时, 图象显现为两个吸附原子之间有六个高电流中心的点。单胞内其他区域十分均匀。他们还发现, 当偏压为 -0.35V 时, 观察到的是其吸附原子态; 偏压为 -0.8V 时, 观察到悬键态; 而在偏压为 -1.7V 时, 观察到的是主链态。

**3. 超导特性的研究**

由于用 STS 研究超导具有直观、分辨率高及不用专门制样的特点, 故 STS 在超导领域得到了广泛的应用。用 STS 可方便地测出超导

体能隙之值, 由能隙与表面态密度的关系便可推知超导体相互作用动力学等信息。

一般用 Nb, Ta 或 Al 作针尖, 在针尖上作阳极化膜, 使针尖与样品间绝缘。这样, 便产生一个“超导-绝缘体-超导”结。针尖与样品点接触直径小于 10 $\mu$ m, 电阻为 10<sup>2</sup>-10<sup>5</sup> $\Omega$ 。另一种作法是: 在样品上沉积一层约 30 $\text{\AA}$  厚的 Al 膜, 使 Al 膜氧化成绝缘体结, 便生成“超导-绝缘体-超导”结。结电阻可选择得大一些, H. G. Le Duc<sup>[12]</sup> 等曾用 10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup> $\Omega$  的结电阻测量过 PbBi 和 NbN 的超导能隙, 得到了与 BCS 理论相符的实验结果。对于小多晶样品, 用“Squeeze Junction”方法较为方便和有效。K. W. Ng 等<sup>[15]</sup> 曾用此方法成功地测量了 M<sub>0.1-x</sub>Rex 合金和 LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化物的超导特性。

实验结果还表明: 单晶、多晶形式的超导能隙都是各向异性的, 但超导体之间的绝缘体结是各向同性的。如对 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5+x</sub>, 在不同方向上分别测出了 2 $\Delta$  为 5meV 和 95meV 的能隙<sup>[11]</sup>。这是由于, 二维 CuO<sub>2</sub> 面与一维链的结构形式使此氧化物各向异性, 故相对于表面不同取向的晶粒便有不同的能隙值。此外, 在 Y<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5+x</sub><sup>[11]</sup>、Nb<sub>3</sub>Sn、Sn、Pb 和 Al 等中也有类似的结论得出。

此外, McMillan 等还曾利用 STS 测出过 Pb 中强耦合超导的电子-声子谱函数  $\alpha^2F(\omega)$ 。

**4. 功函数的测定**

有两种测量方法:

a.  $I \propto e^{-4\sqrt{\phi}S}$ , 由隧道电流  $I$ 、结宽度  $S$  即可算出  $\phi$ 。G. F.A. van de Walle 等<sup>[16]</sup> 曾用此方法测量过 Ni(III) 功函数的变化, 由此推出结宽度  $S$  的变化, 从而得到 H 在 Ni(III) 表面吸附情况的信息;

b. 由  $I \propto e^{-4\sqrt{\phi}S}$  还可推出:

$$A \sqrt{\phi_{eff}} = \frac{d(\ln I)}{dS} \Big|_v$$

$$= -A\phi^{1/2} \left( \frac{\phi_0 + \phi}{2\phi} \cdot \frac{S - 2a}{\Delta S} - \frac{2.88}{\phi \Delta S} \right)$$



$$+ \frac{1}{\Delta S} \left( \frac{\Phi_0 - 3\Phi S - 2a}{2\Phi} - \frac{2.88}{\Phi \Delta S} \right) \quad (12)$$

$\Phi_{\text{eff}}$  为“有效结功函数”， $\Phi_0$  为真空中的结功函数， $a = \frac{1.15e^2 \ln 2}{16\pi\epsilon_0\Phi_0} = \frac{2.88}{\Phi_0}$ ， $\Delta S = S(1 - 4a/S)^{1/2}$ 。

由(12)式可知，由隧道电流  $I$  随结宽度  $S$  的变化即可知结功函数。

进一步可推出：

$$\Phi^{1/2}(S) = \Phi_0^{1/2} - \frac{1}{\Delta S} \left[ \Phi_0^{1/2} a \ln \left( \frac{S + \Delta S}{S - \Delta S} \right) \right] + O\left(\frac{1}{\Delta S^2}\right) \quad (13)$$

即：只要结足够宽，使得  $\ln \left( \frac{S + \Delta S}{S - \Delta S} \right)$  随  $S$  变化缓慢，则测出的结功函数非常接近于实际值。J. H. Coombs<sup>[17]</sup> 曾测出，对 3Å 的结宽度，测出的结功函数值与实际功函数 4.5V 的偏离小于 0.2V。

有一点值得注意：结污染将使得测量值降低几个 eV。故在测量时，样品的结的清洁是很重要的。若无法进行结清洁，则需考虑对实验结果进行修正。

目前，用 STS 研究材料表面结构正得到越来越多的科研工作者的关注。利用 STS，表面科学可望得到全新的突破。

【作者简介】罗常红，女，1966 年生，1988 年获得武汉大学理学硕士学位，现在中国科学院化学研究所，从事扫描隧道显微学及材料表面结构方面的研究工作。

白春礼，男，1953 年生，1985 年 3 月获中国科学院理学

博士学位，同年到美国加州理工学院做博士后研究，主要从事扫描隧道显微学 (STM) 和扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 研究。1987 年 11 月回国。现任中国科学院化学研究所研究员，扫描隧道显微学实验室负责人。在国内外学术刊物上已发表论文 40 余篇。

### 参 考 文 献

- [1] H. G. Le Duc, W. J. Kaiser et al., *Appl. Phys. Lett.*, 49, 1441(1986).
- [2] P. Murali, H. Meier et al., *Appl. Phys. Lett.*, 50, 1352(1987).
- [3] H. Akera, S. Wakahara et al., *Sur. Sci.*, 196, 694 (1988).
- [4] P. K. Hansma, "Tunneling Spectroscopy", Plenum Press, New York (1982).
- [5] L. I. Schiff, "Quantum Mechanics", McGraw-Hill, New York, 269(1968).
- [6] D. J. Scalapino and S. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.*, 18, 459(1967).
- [7] J. Kirtley, D. J. Scalapino et al., *Phys. Rev. B*, 14, 3177(1976).
- [8] J. M. Rowell and L. Kopf, *Phys. Rev. A*, 137, 907 (1965).
- [9] J. R. Schrieffer, D. J. Scalapino et al., *Phys. Rev. Lett.*, 10, 336(1963).
- [10] W. J. Kaiser and R. C. Jaklevic, *Sur. Sci.*, 181, 55 (1987).
- [11] M. C. Gallagher, J. G. Adler et al., *Phys. Rev. B*, 37, 7846(1988).
- [12] H. G. Le Duc, W. J. Kaiser et al., *Appl. Phys. Lett.*, 50, 1921(1987).
- [13] D. G. Walsmley, *Sur. Sci.*, 181, 1(1987).
- [14] R. J. Hamers, R. M. Tromp et al., *Phys. Rev. Lett.*, 56, 1972(1986).
- [15] K. W. Ng, Z. G. Khim et al., *Sur. Sci.*, 181, 37 (1987).
- [16] G. F. A. van de Walle, H. Van Dampen et al., *Sur. Sci.*, 181, 27(1987).
- [17] J. H. Coombs, M. E. Welland et al., *Sur. Sci.*, 198, L353(1988).