

## 裂解石墨单色器的扫描隧道显微镜研究

阮理科 黄桂珍 白春礼

(中国科学院化学研究所)

1990年6月30日收到

SCANNING TUNNELING MICROSCOPY STUDIES  
OF PYROLYTIC GRAPHITE

Ruan Like, Huang Guizhen, Bai Chunli

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

## Abstract

This work mainly studies the surface of pyrolytic graphite with scanning tunneling microscopy (STM). The STM images show both the larger corrugations and terraces existing on the surface, which would not be observed by SEM. Effects by setting different bias voltages and tunneling currents on STM images are discussed. The results demonstrate that the large corrugations may be caused by the surface deformation resulting from the interaction between the tip and the sample. The STM images with atomic resolution were also observed.

本文介绍用扫描隧道显微镜对裂解石墨单色器表面的研究结果。STM图像显示出石墨单色器表面存在着台阶和大的波纹起伏,而用扫描电子显微镜却不能观察到这样的结果。文中讨论了用不同偏置电压和电流对得到的STM图像的影响。实验结果表明:由于针尖—样品之间的相互作用而造成的样品表面弹性形变是使观察到的石墨单色器表面图像呈现较大起伏的主要原因。另外,我们也得到了样品表面原子级分辨率的STM图像。

## 一、引言

扫描隧道显微镜(Scanning tunneling microscope,简称STM)已成为一种有力的表面分析工具。它能够在原子级分辨率水平上得到导体和半导体表面结构的实空间图像<sup>[1,2]</sup>。当极细金属针尖在离样品表面小于10 Å处扫描时,通过监测隧道电流的变化或保持隧道电流恒定监测针尖在垂直于样品表面方向上的运动轨迹,可以获得样品的表面形貌。

通过在平整导电基底上的吸附,用STM可以研究许多不导电物质,如有机物分子<sup>[3]</sup>,高分子<sup>[4]</sup>和生物大分子<sup>[5,6]</sup>等。具有在大范围内原子尺度平整表面的高定向石墨是最理想的基底材料。但其价格昂贵并且难以获得,一般我们在实验中所使用的基底材料是高温裂解石墨,这是一种在X光衍射和中子散射实验中所用的石墨单色器。对其表面的了解无论在将其作为单色器还是作为基底材料使用时,都有重要的意义。本文报导了我们对这种石墨单色器的STM和扫描电子显微镜(SEM)观察结果。

## 二、实验结果和分析

实验在我们自行研制的STM<sup>[7,8]</sup>上进行。仪器用高定向石墨的(0001)面的晶格参数进行定标。STM探针用0.5mm钨丝在1.5mol/L氢氧化钠水溶液中经电化学腐蚀方法制备,这种针尖的尖端部分在理想状态下仅有单个原子。实验所用样品是商品裂解石墨单色器(pyrolytic graphite monochromator, UNION CARBIDE, U.S.A)。

裂解石墨单色器是一种黑色的层状物质,用胶纸很容易将其沿解理面剥离。新鲜剥离的石墨表面用肉眼观察显得光亮平整,但在 $6 \times 10$ 倍光学显微镜下可看到表面存在着鱼鳞状的斑纹。我们用SEM对这种斑纹做了进一步观察,图1是石墨表面两个不同区域的SEM结果。图1(a)所观察的区域存在许多裂斑,这些斑纹面的大小不等,但除裂纹之外仍存在许多平整的表面区域。图1(b)显示出石墨的另一区域,具有很坦平的表面。

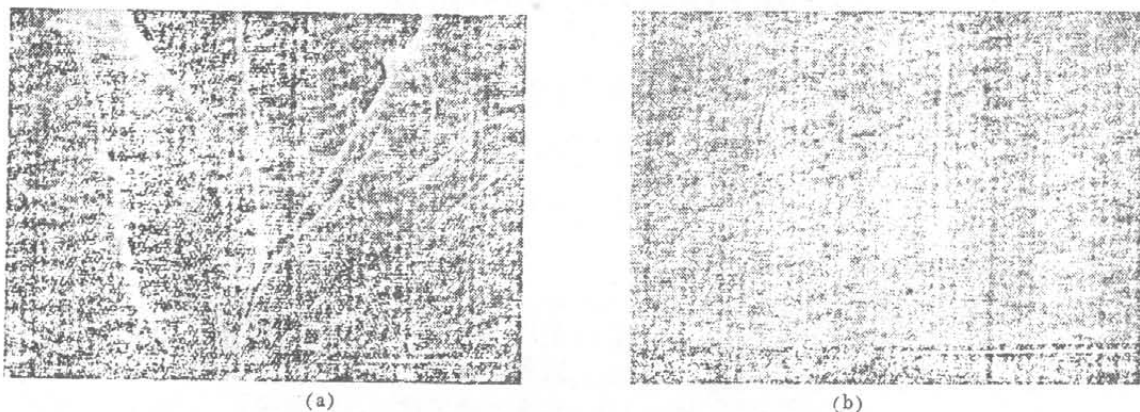


图1. 石墨单色器的SEM结果。(a)石墨表面的裂纹,放大倍数为二千倍 (b)平整的石墨表面,放大倍数为八千倍

Fig.1 SEM result of pyrolytic graphite monochromator. (a) the stripes on graphite surface, magnified 2,000 times. (b) the flat surface of graphite, magnified 8,000 times.

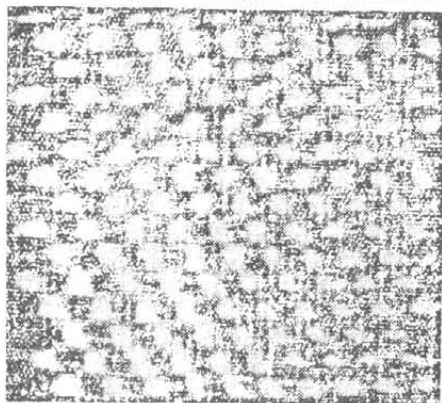


图2 具有原子级分辨率的石墨STM像,扫描范围 $25 \times 30 \text{ \AA}^2$

Fig.2 The atomic resolution STM image of pyrolytic graphite monochromator with the scanning area of  $25 \text{ \AA}$  and  $30 \text{ \AA}$

STM是新近发展起来的一种表面分析仪器,它可以在极高的分辨率下对物质的最表面层结构进行研究。图2显示了石墨单色器的STM图像,实验时所用的偏压和预置电流分别为45mV和1.0nA,图中的亮点表示石墨(0001)面的A位原子<sup>[7]</sup>,其中两个相邻亮点之间的距离为 $2.46 \text{ \AA}$ 。

扩大扫描范围,有时能够观察到石墨的表面台阶。图3是具有台阶的STM图像,从图中可以看到台阶底面有两个吸附的杂质分子。通过改变加在扫描控制器Y轴方向上的补偿电压,可以改变在Y方向上的视野。我们在得到图3(a)后紧接改变Y方向上的补偿电压,得到另一幅STM像(图3(b)),可以看到台阶在视

野中的方向也随之改变,这从而也证实了台阶的存在。由于针尖与样品之间存在着相互作用,扫描使得吸附物分子在表面发生移动<sup>[9]</sup>。由于扫描方向是自上而下,因此吸附物分子应向下移动。一般来说,台阶处应比台阶面的吸附作用强,吸附在台阶面上的吸附物分子移动的要快一些,在扫描的作用下,图3(b)中两个吸附物分子比图3(a)中有所靠近。

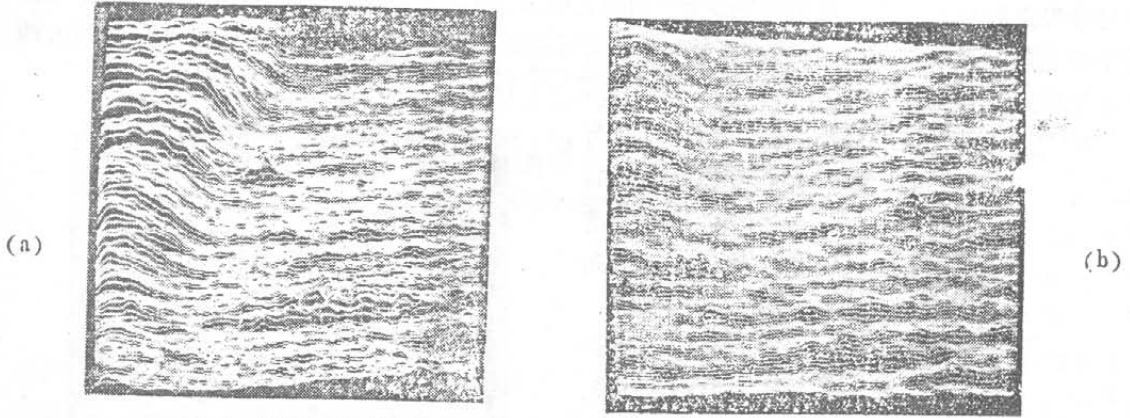


图3 石墨表面台阶,扫描范围:  $10 \times 10 \text{ nm}^2$

Fig.3 The surface terraces on pyrolytic graphite monochromator with the scanning area of  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ .

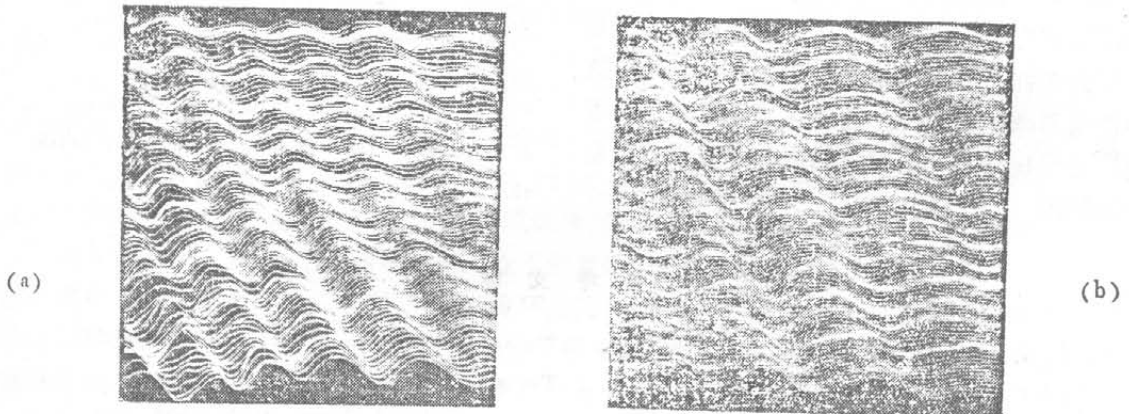


图4 石墨表面的波纹起伏 (a)  $30 \times 30 \text{ nm}^2$   
(b)  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  (c)  $10 \times 10 \text{ nm}^2$

Fig.4 The Lager corrugation on pyrolytic graphite surface, taken

(a)  $30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ , (b)  $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ .

(c)  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ , at the bias voltage of  $135 \text{ mV}$  and the tunneling current of  $1.3 \text{ nA}$ .

除了上述结果之外,在石墨表面还存在着大的波纹结构。图4列出一组不同范围的STM图像,实验时偏压为 $135 \text{ mV}$ ,预置电流为 $1.3 \text{ nA}$ 。图中清楚地显示出石墨表面的波纹起伏,并且随扫描范围的增加,波纹数也成正比增加,其周期约为 $50 \text{ \AA}$ 。

关于石墨表面的波纹起伏有着不同的解释。Tersoff<sup>[10]</sup>假设这种起伏是由于处于布里渊区边界的费米能面的降低而造成的；Soler等人<sup>[11]</sup>则认为这是由针尖样品之间相互作用造成表面弹性形变引起的。

为了证实产生石墨表面大的波纹起伏的原因，我们减小偏压和预置电流，从而减小了样品与针尖之间相互作用。在偏压为30mV和预置电流为0.7nA的条件下，得到了具有原子级分辨率的石墨STM像（示于图5）。图5中不仅可分辨出石墨表面原子，而且还可以看到大的波纹起伏。

我们认为由于针尖样品之间的相互作用而造成样品表面弹性形变是产生石墨表面起伏的重要原因。这种起伏不仅依赖于石墨的电子结构，而且还依赖于其弹性，特别是沿C轴方向的可压缩性。与大的偏压及预置电流相比较，在较小的偏压和预置电流条件下，可以减小针尖与样品之间的相互作用，因而可获得原子级分辨率的STM图像。

STM实验结果表明，石墨表面存在着非均匀性，某些区域具有原子级平整度，而另外一些区域存在着大的波纹起伏，这种起伏可能是由于针尖样品之间的相互作用造成的，并随这种作用的减少而减少。这种在原子级水平上观察到的形貌信息，用常规扫描电子显微镜是观察不到的。

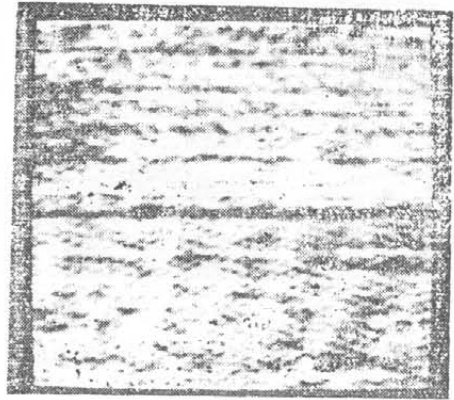


图5 具有原子级分辨率单色器石墨STM像  
扫描范围： $10 \times 10 \text{ nm}^2$

Fig.5 The atomic resolution STM image of pyrolytic graphite monochromator, with the scanning area of  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ .

#### 参 考 文 献

- [1] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber and E.Weibel, Phys. Rev. Lett., 49, 1989, 57
- [2] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber and E.Weibel, ibid, 50, 1983, 120
- [3] J.S.Hubacker, R.T.Brockenbrough, G.Gammie et al., J.Micro., 152, 1988, 221
- [4] J.P.Rabe, M.Sano, D.Batchelder and A.A.Kalatchev, ibid, 152, 1988, 573
- [5] T.P.Beebe, Jr., T.E.Wilson, D.F.Ogletree, J.E.Katz, R.Balhorn, M.B.Salmeron and W.J.Siekhaus, Science, 243, 1989, 370
- [6] P.G.Arscott, G.Lee, U.A.Bloomfield and D.F.Evans, Nature, 339, 1989, 484
- [7] 白春礼, 物理化学学报, 5, 1989, 3
- [8] 黄桂珍, 物理, 18 (6), 1989, 361
- [9] J.K.Gimzewski, E.Stoll and R.R.Schlittler, Surf. Sci., 181, 1987, 267
- [10] J.Tersoff, Phys. Rev. Lett., 57, 1986, 440
- [11] J.M.Soler, A.M.Barro, N.Garcia and H.Rohrer, ibid, 57, 1986, 444