

材料科学中的

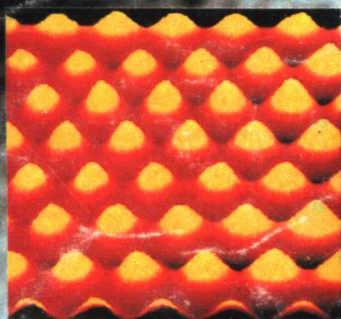
扫描隧道显微分析

科学出版社

方鸿生 郑燕康

王家军 杨志刚

著



材料科学中的 扫描隧道显微分析

方鸿生 王家军 著
郑燕康 杨志刚



科学出版社

1993

SCANNING TUNNELING MICROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE

Fang Hongsheng Wang Jiajun
Zheng Yankang Yang Zhigang

Science Press

1 9 9 3

DA671/串 03

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope,简称STM)是本世纪80年代初研制成功的一种新型表面测试分析仪器,发展极快,是当前学术界的一个热点,已在物理、化学、材料科学、生命科学等领域引起震动。预期STM将引起材料结构分析技术的新飞跃,它的日益广泛应用将使相关领域获得许多新发现。

本书从材料科学实际应用出发,简要介绍了STM的工作原理,论述了扫描隧道显微镜在该领域的应用及最新成就,阐述了用STM观察材料组织结构的相关实验技术、原理与方法,包括样品制备方法、组织显示方法、表面防护、STM工作参数选择、针尖制备等,论述了作者用STM研究黑色及有色合金精细组织方面的研究成果,并向读者提供了大量原子结构图象。本书图文并茂,图象解释简捷明了。

本书可供从事金属材料、非金属材料及其它新型材料等方面研究的科技工作人员及高等院校有关专业师生参考。

材料科学中的扫描隧道显微分析

方鸿生 王家军 著
郑燕康 杨志刚

责任编辑 童安齐 杨家福

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1993年11月第 一 版 开本:850×1163 1/32

1993年11月第一次印刷 印张:3 1/4 插页:4

印数:1-1 530 字数:63 000

ISBN 7-03-004063-5/TB·116

定价:5.50 元

序 言

材料科学是现代科学技术的基础,是国民经济的三大支柱产业之一。而材料的组织结构研究又是材料科学的最重要课题之一。

目前,学术界已发表许多专著,较系统地介绍了用于材料组织结构研究的测试分析技术,如光学金相显微分析,扫描电子显微分析、透射电子显微分析等,但有关STM在材料科学中的应用方面尚缺少实用性著作。

扫描隧道显微分析技术是本世纪80年代才发展起来的一种新型表面分析技术。扫描隧道显微镜的发明,曾在学术界引起轰动,其发明者Gerd Binnig博士等也因此而获自然科学界最高荣誉奖之一——诺贝尔物理奖。但直至90年代初,扫描隧道显微技术似乎一直是物理学家所独享的实验分析技术,材料科学界对此却无人问津。

清华大学材料系自1991年开始尝试用扫描隧道显微镜研究合金相的组织结构。尽管实验过程中曾遇到许多技术难题,但我们最终还是成功地用STM观察了黑色及有色合金的精细组织结构。在此,我们将自己三年来对扫描隧道显微分析技术的认识、研究成果、实验技术方面的探索,以及国际上最新进展进行总结,撰写成本书。

由于本书的主要内容在国际上尚处于探索阶段,而且作者掌握的文献数量及水平有限,成稿时间仓促,因此书中难免存在疏漏之处,诚恳希望广大同仁予以指正。

本书部分实验工作得到北京大学物理系严镌珏、黄刚

和于洪宾同志的大力协作与帮助,清华大学邓旭蕊、李成学同志参加了钢中贝氏体组织观察方面的部分工作,李春明和薄详正同志参与了有色金属贝氏体研究方面的实验工作,特此表示由衷的感谢.

目 录

序 言

第一章 扫描隧道显微分析技术概述 1

§ 1.1 引言 1

§ 1.2 常用分析仪器的分辨本领 2

1. 光学金相显微镜 2

2. 扫描电子显微镜 3

3. 透射电子显微镜 4

4. 场离子显微镜 5

§ 1.3 扫描隧道显微镜优异的分辨本领 6

§ 1.4 扫描隧道显微镜的工作原理 7

参考文献 10

第二章 材料原子结构的扫描隧道显微分析 12

§ 2.1 石墨晶体的原子结构 12

§ 2.2 纯金属原子结构及表面重构 15

1. 表面重构的形成及描述 15

2. Au 原子结构的 STM 研究 17

3. 其它金属 18

§ 2.3 半导体材料表面原子结构及重构 19

1. Si(111)(7×7)及(1×1)重构 20

2. Si(100)及 Si(110)面的重构 22

§ 2.4 纯金属表面吸附过程的动态研究 23

§ 2.5 纯金属表面物理沉积过程的原位观察 28

§ 2.6 半导体材料表面物理沉积过程的原位观察 29

§ 2.7 其它 30

参考文献 32

第三章 材料组织结构的原子尺度分析研究 35

§ 3.1 材料组织结构 STM 研究的相关问题 35

1. 原子分辨与原子尺度分辨 35
2. 材料的导电性及表面污染 37
3. 材料微观组织显示 39
4. 表面浮突与相变机制 40
5. STM 图象的重复性 42
6. 其它问题 42

§ 3.2 STM 在材料组织结构研究中的应用 43

1. 多晶纯金属晶界的 STM 研究 43
2. 合金相组织形态的 STM 分析 44
3. 材料表面形貌的大范围观察 45
4. 材料表面形貌的原子尺度研究 45
5. 材料表面形貌大范围与原子分辨观察的结合 45
6. 其它 50

参考文献 51

第四章 扫描隧道显微分析实验技术 53

§ 4.1 扫描隧道显微镜工作参数选择 53

§ 4.2 扫描隧道显微镜的针尖制备 54

§ 4.3 样品制备技术 58

1. 微米级光滑表面 58
2. 亚微米级光滑表面 59
3. 金相样品表面 59
4. 纳米级光滑表面 61
5. 原子尺度光滑表面 62

§ 4.4 扫描隧道显微分析样品的组织结构显示 63

1. 适当控制样品的化学浸蚀程度 63
2. 浸蚀过程应减少表面的再氧化吸附 63

§ 4.5 材料的表面防护 63

参考文献 65

第五章 作者在扫描隧道显微镜应用方面的研究工作 ...	66
§ 5.1 实验技术	66
1. 合金成分与组织设计	66
2. 样品制备	68
3. 合金样品清洁表面的防护方法	68
4. STM 工作参数	68
§ 5.2 Fe-C-Cr-Si 钢等温贝氏体研究	68
§ 5.3 Fe-C-Cr 合金碳化物组织形态观察	74
§ 5.4 Cu-Zn-Al-Re 合金等温贝氏体观察	75
§ 5.5 扫描隧道显微镜图象的解释	78
1. 不同分析手段测得结果的比较	78
2. 关于 STM 的放大倍数	81
3. STM 优异的纵向分辨本领	81
4. 合金相 STM 图象衬度的分析解释	83
参考文献	84
第六章 扫描隧道显微镜应用前景展望	85

第一章 扫描隧道显微分析技术概述

§ 1.1 引言

众所周知,材料的宏观性能取决于微观组织结构.目前广泛使用的大多数合金材料均由多相组成,相与相间存在相界面.术语“相”是用以表征材料内部结构和性能均匀一致的或连续变化的有界单元^[1,2].而术语“组织”则用以表征相的种类、形态、分布、排列、尺寸、数量等.化学成分相同而原子排列方式不同的物质组成不同相和组织,因而亦具有不同性能.材料工作者的任务在于揭示物质内部组织结构对材料性能的影响规律.

长期以来,人们一直在研制具有优异分辨本领的测试分析仪器,借以研究组织、成分、性能之间的内在联系.但是照明光源的衍射作用,限制了仪器的分辨率.图 1.1 示意地表示了照明光源对仪器分辨本领的限制原理^[3].图 1.1(a)中位于透镜物平面 P_1 上相距 d 的两个物点 A 及 B ,经透镜 L 放大后,成象于象平面 P_2 .由于物镜光阑 D 对入射光束的衍射作用,物点 A, B 在象平面形成两个 Airy 斑 A' 及 B' . Airy 斑在象平面 P_2 上的强度分布如图 1.1(b) 所示. d' 为两个 Airy 斑中心位置之间的距离.显然,当 A, B 两点间距离 d 小于照明光波长的一半时,即小于 $\lambda/2$ 时, A, B 的象 A', B' 将相互叠加重合,图中入射光的波长为 λ , 此时 A, B 间最短可分辨距离为 $\lambda/2$.

一般情况下,人的眼睛只能分辨 $1/60$ 度视角的物体,相当于在明视距离下能分辨 0.1mm 。因而,若不借助一定的测试分析仪器,材料工作者将无法研究物质的微观组织结构。

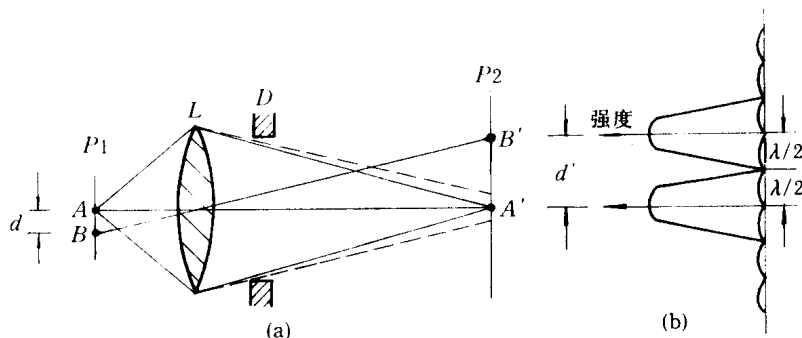


图 1.1 光的衍射对仪器分辨本领的影响

(a) A, B 两物点经物镜光阑衍射形成两个 Airy 斑;

(b) Airy 衍射斑的强度分布

§ 1.2 常用分析仪器的分辨本领

目前,用于显示材料组织特征的主要测试分析仪器有光学金相显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、场离子显微镜(FIM)等。现就以上有关测试分析仪器的特点简要介绍如下:

1. 光学金相显微镜

1864 年, Sorby 首次观察了金属的显微组织^[4,5]。目前,金相显微镜是材料学者最常用的显微观察分析设备之一。其主要特点是:仪器结构简单,价格低廉,制样过程简便,图象衬度好,视野范围广,观察结果比较直观,仪器容易

操作等.

在光学金相观察前,首先采用适当的浸蚀剂对样品表面进行浸蚀,即对样品表面进行显微蚀刻,使样品表面产生凹凸不平.当用一定波长的可见光照射样品表面时,凹凸表面对入射光产生不同的反射,反射光经透镜聚焦后,在物镜象平面上形成具有黑白衬度的、被放大的显微组织图象.

近 20 年来,又发展了彩色金相技术^[6].彩色金相技术利用化学的或物理的方法,在样品表面沉积一层具有特殊光学性能的薄膜,当光线照射样品表面时,部分入射光将被薄膜表面反射,而另外部分经薄膜折射,并照到样品表面,然后,又被样品表面反射.来自样品原表面的反射光与来自薄膜表面的反射光之间存在稳定相位差,因而为相干波.两束相干光在样品表面产生干涉效应,形成干涉图案,干涉图案经透镜放大后,在物镜象平面上形成彩色干涉图象.由于彩色图象包含颜色种类(调色板选择)和颜色饱和度(相当于黑白图象的灰度级)两方面的信息,因而与黑白图象相比,彩色金相照片具有更好的衬度.

需要指出,彩色金相是利用光的干涉效应形成的附加颜色,并非材料表面的本征颜色.因而更准确地说,彩色金相技术应被称为“伪”彩色金相.

反射式光学金相显微镜采用可见光作照明光源,由于光波的相干作用(详见 § 1.1 中图 1.1),所以仪器的极限分辨率不可能超过可见光波长的一半,即可分辨的最短距离大于 $0.2\mu\text{m}$ ^[7].

2. 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜^[8]的成象原理是:电子枪发射出来的电子束,经电磁透镜聚焦后,变成具有一定直径的电子束,

再聚焦后照射材料表面,在材料表面一定深度范围内激发各种信号,如二次电子、背散射电子、俄歇电子、特征 X 射线、荧光 X 射线等.然后用装在样品附近的探测器接收相应信号,并对该信号进行解调、放大处理.信号强度便反应样品的表面状态.

扫描电子显微镜^[9]的放大倍数如为 20 倍时,其景深为 $5000\mu\text{m}$,此时分辨率为 $5\mu\text{m}$,而金相显微镜的放大倍数若为 20 倍时,景深只有 $5\mu\text{m}$.SEM 的放大倍数若为 10 000 倍,景深也可达 $10\mu\text{m}$,此时分辨率为 $0.01\mu\text{m}$.因此,SEM 适合于观察高低起伏较大的表面,如断口表面等.与 OM 相比,SEM 可显示样品表面的三维形态,图象的立体感较强,而且由于样品表面激发出的信号携带样品的成分、组织、结构、形貌等诸多信息,因而若配备有能谱仪等附件,SEM 可实现对组织形貌观察的同时,进行微区成分分析. SEM 分辨率与所选择的成象信号种类有关;在采用二次电子束成象时,SEM 的横向分辨率最高达 6nm ^[10].但是,SEM 在垂直于样品表面方向(z 方向)的分辨率较差.

3. 透射电子显微镜

透射电子显微镜^[11]被认为是目前分辨率较高的分析仪器之一.根据德布罗意(De Broglie)提出的物质波理论,运动中的微观粒子(如光子、电子、中子及其它各类原子或离子等),具有粒子和波动两重性.透射电镜就是利用运动电子的波粒二象性原理.在电场中被加速的自由电子,既具有物质特性,也具有波动特性,因而可用自由电子作照明光源,利用电磁透镜对其聚焦成象.若加速电压为 200kV ,并考虑到相对论修正,可计算出电子波的波长为 $0.025\text{\AA}$,而加速电压为 1000kV 时,电子波的波长为 $0.00187\text{\AA}$.显然

电子波的波长很短,因而用电子波成像时,可望显著提高仪器的分辨率.另外,也可将 TEM 与其它分析仪器相结合,进而实现在对材料组织结构分析的同时,进行成分分析.

在高分辨率模式下工作时,TEM 可获得经傅里叶变换后的倒易点阵图象,此时 TEM 的横向晶格分辨率可达 $0.2\text{nm}^{[11]}$;但由于采用透射电子束成像,TEM 在与样品垂直的 z 方向没有任何分辨本领.而且,TEM 观察时,必需将样品制备成电子束能直接穿透的薄膜(约 100nm),故样品制备困难,从而限制了被分析样品的种类.

4. 场离子显微镜

场离子显微镜是另一种可用于观察样品内原子形态的显微分析仪器.其工作原理如图 1.2 所示^[13].将曲率半径只有几百甚至几十纳米的针尖状样品放置在距荧光屏 10cm 左右的样品室,样品室预抽真空,然后充入成象气体,来自样品表面的带正电的气体离子经加速后在荧光屏成象.图 1.2 右侧为 FIM 配备的质谱分析设备.图中来自样品表面的部分离子将穿过样品室右侧的小孔,进入磁场后,开始做洛伦茨旋转运动.由于离子的质量不同,因而,不同离子在磁场中以不同半径做匀速圆周运动.通过探测器,可测得离子的运动半径,从而求出离子质量.

但是,FIM 观察时,样品必须制成曲率半径很小的针尖状,样品制备复杂;因而 FIM 的适用范围狭窄,被分析样品的种类有限.而且由于观察过程必须在强电场下进行,样品表面承受很大的电场力,样品尖部易被损坏;另外,表面强场强的存在将严重干扰样品表面状态,甚至高场强有可能改变样品表面的组织结构,并引起其它缺陷,导致图象难以解释.

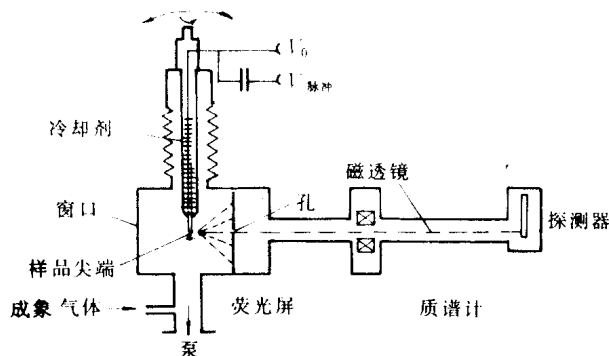


图 1.2 附有质谱仪、样品针尖可调的场离子显微镜

此外,SEM,TEM,FIM 均要求在高真空下工作,因而仪器结构复杂,表 1.1^[14]列出了 STM 与 SEM,TEM,FIM 等几种常用测试分析仪器的特点及分辨本领。

表 1.1 常用分析测试仪器的主要特点及分辨本领

分析技术	分辨本领	工作环境	工作温度	对样品的破坏程度	检测深度
STM	可直接观察原子 垂直分辨:0.01nm 横向分辨:0.1nm	大气、溶液、真空均可	室温 低温 高温	无	1—2 原子层
TEM	横向点分辨: 0.3—0.5nm 横向晶格分辨: 0.1—0.2nm 纵向分辨能力:无	高真空	低温 室温 高温	中	等于样品厚度 ($<100\text{nm}$)
SEM	采用二次电子成象 横向分辨:6—10nm 纵向分辨能力:低	高真空	低温 室温 高温	小	$1\mu\text{m}$
FIM	横向分辨:0.2nm	超高真空	30—80K	大	原子厚度

§ 1.3 扫描隧道显微镜优异的分辦本领

STM 是 Gerd Binnig 博士等^[15]于 1983 年发明的一种

新型表面测试分析仪器. 与 SEM, TEM, FIM 相比, STM 具有结构简单、分辨本领高等特点, 可在真空、大气或液体环境下, 在实空间内进行原位动态观察样品表面的原子组态, 并可直接用于观察样品表面发生的物理或化学反应的动态过程及反应中原子的迁移过程等. 除具有一定的横向分辨本领外, STM 还具有极优异的纵向分辨本领. 由表 1.1 知, STM 的横向分辨率达 $0.1\text{nm}^{[16]}$, 在与样品垂直的 z 方向, 其分辨率高达 $0.01\text{nm}^{[14]}$. 由此可见, STM 具有极优异的分辨本领, 可有效地填补 OM, SEM, TEM, FIM 不足, 而且, 从仪器工作原理上看, STM 对样品的尺寸形状没有任何限制, 不破坏样品的表面结构. 目前, STM 已成功用于单质金属、半导体等材料表面原子结构的直接观察^[17].

§ 1.4 扫描隧道显微镜的工作原理

扫描隧道显微镜的工作原理如图 1.3 所示^[18,19]. 图中 A 为具有原子尺度的针尖, B 为被分析样品. STM 工作时, 在样品和针尖间加一定电压, 当样品与针尖间的距离小于一定值时, 由于量子隧道效应, 样品和针尖间产生隧道电流.

在低温低压下, 隧道电流 I 可近似地表达为式^[15]

$$I \propto \exp(-2kd) \quad (1.1)$$

上式中, I 表示隧道电流, d 表示样品与针尖间的距离, k 为常数. 在真空隧道条件下, k 与有效局部功函数 Φ 有关, 可近似表示为

$$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m\Phi} \quad (1.2)$$

上式中, m 为电子质量, Φ 为有效局部功函数, h 为普朗克

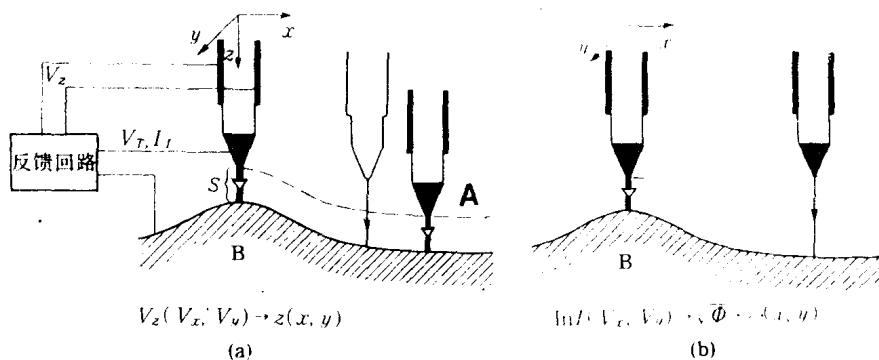


图 1.3 扫描隧道显微镜的工作原理示意图^[1]

(a) 恒电流模式; (b) 恒高度模式

S 为针尖与样品间距; I, V_b 为隧道电流和工作偏压;

V_z 为控制针尖在 z 方向高度的反馈电压

常数.

典型条件下, Φ 近似为 4eV , $k=10\text{nm}^{-1}$. 由式(1.1)算得, 当间隙 d 每增加 0.1nm 时, 隧道电流 I 将下降一个数量级.

需要指出, 表达式(1.1)是非常近似的. STM 工作时, 针尖与样品间的距离一般约为 0.4nm , 此时隧道电流 I 可更准确表达为

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar^2} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1.3)$$

上式中, $M_{\mu\nu}$ 表示隧道矩阵元, $f(E_\mu)$ 为费米函数, V 为跨越能垒的电压, E_μ 表示状态 μ 的能量, μ, ν 表示针尖和样品表面的所有状态. $M_{\mu\nu}$ 可表示为^[20]

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int dS \cdot (\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu^* \nabla \Psi_\mu^*) \quad (1.4)$$

上式中, Ψ 为波函数.