

# 纳米科学研究中的扫描探针显微学

王 栋, 万立骏, 王 琛, 白春礼

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

**摘 要:** 简要介绍了扫描探针显微术(Scanning Probe Microscopy, SPM)在纳米科学中的应用、研究现状及其发展趋势, 特别介绍了电化学扫描隧道显微术(Scanning Tunneling Microscopy, STM)在此研究领域的重要作用以及所获成果等. 内容涉及 STM 技术的工作原理及特点、纳米结构的研究和表征、纳米结构的构筑及分子电子学器件的研究等.

**关键词:** 纳米科学; 扫描隧道显微术; 纳米结构; 分子电子学

中图分类号: O467 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2002)04-0291-04

## 1 前 言

纳米科学和技术是在纳米尺度上(0.1~100 nm)研究物质(包括原子、分子)的特性和相互作用, 并且利用这些特性的一个新兴科学<sup>[1]</sup>. 其最终目标是直接以物质在纳米尺度上表现出来的特性, 制造具有特定功能的产品, 实现生产方式的飞跃. 纳米科学包括纳米电子学、纳米机械学、纳米材料学、纳米生物学、纳米光学、纳米化学等多个研究领域. 纳米科学的不断成长和发展是与以扫描探针显微术(SPM)为代表的多种纳米尺度的研究手段的产生和发展密不可分的. 可以说, SPM 的相继问世对纳米科技的诞生与发展起了根本性的推动作用, 而纳米科技的发展又为 SPM 的应用提供了广阔的天地. SPM 是一个包括扫描隧道显微术(STM)、原子力显微术(AFM)等在内的多种显微技术的大家族<sup>[2]</sup>. SPM 不仅能够以纳米级甚至是原子级空间分辨率在真空、大气或液体中来观测物质表面原子或分子的几何分布和态密度分布, 确定物体局域光、电、磁、热和机械特性, 而且具有广泛的应用性, 如刻划纳米级微细线条、甚至实现原子和分子的操纵. 这一集观察、分析及操作原子分子等功能于一体的技术已成为纳米科学研究中的主要工具. 本文着重介绍 SPM 技术, 特别是电化学 STM 技术在纳米科学研究中的应用以及最新进展.

## 2 STM 技术简介

STM 是一种基于量子隧道效应的新型高分辨率显微术, 它的工作原理是将极细的针尖和被研究物质表面作为两个电极, 当施一电压于两电极, 并使两极间距离足够接近, 达到数埃( $\text{\AA}$ )时, 由于量子效应, 将有隧道电流产生于两极之间. 当探针在样品的表面扫描移动时, 由于表面电子形态的变化, 其隧道电流值将发生改变, 如将其信号收集并加以处理, 则可得到样品表面的三维空间结构及电子形态的信息. STM 的分辨率极高, 纵向不低于 0.01 nm, 水平不低于 0.1 nm, 实现了人们“看”原子或分子的梦想. 最初的 STM 工作主要集中于超高真空之中, 用此技术第一次观察到了 Si(111)表面的(7×7)重构组织, 从而轰动了整个科学界<sup>[3]</sup>. 90 年代初期, 在众多电化学家, 如美国德克萨斯大学的 Bard、日本东北大学的板谷谨悟(Kingo Itaya)等人的相继努力下, 一门可用于化

收稿日期: 2001-10-29

基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(编号: 20025308)

作者简介: 王栋(1976-), 男, 山西省灵石县人, 博士研究生, 物理化学专业; 万立骏, 联系人, E-mail: wanlijun@infoc3.icas.ac.cn.

学反应溶液(包括有机溶液与无机水溶液)中的新技术—电化学 STM 终于诞生<sup>[4,5]</sup>. 时至今日, 经过不断改进, 商品化的电化学 STM 或 SPM(包括 AFM)设备已经推出. 电化学 STM 的最大特点是可以工作于溶液之中. 它是在普通 STM 的基础上, 增加了电化学电位控制系统. 尤其最新式的电化学 STM, 采取了独立控制探针与样品的双三电极(工作电极、参考电极和对极)系统, 不仅可以在溶液中观察电极表面的纳米结构和自组装薄膜等, 还可以根据不同需要, 控制样品和探针的带电状态, 实现局部反应或原子分子加工控制, 构筑纳米结构. 电化学 STM 系统与超高真空中的 STM 系统相比, 具有设备简单、价格便宜、工作环境接近实际等特点, 为纳米科学的研究提供了强有力的实验手段. 以下从纳米结构的研究表征和纳米结构的构筑两方面介绍 SPM, 特别是电化学 STM 在纳米科学研究中的应用.

### 3 纳米结构的研究及表征

二维有序的分子阵列, 特别是具有特定功能的有机分子自组装结构, 由于在分子器件方面的应用前景而引起人们的广泛关注. 以高分辨率成像技术, 利用电化学 STM, 现已成功地观察识别了各种不同类型的分子在金属基底表面的自组装纳米结构. TMPyP [5,10,15,20-tetrakis(*N*-methylpyridinium-4-yl)-21H, 23H-porphine]是在生物光合作用中起关键作用的重要分子. 由于它具有优秀的光电性能, 被作为有机发光材料和有机太阳能电池等光电分子器件的重要对象而进行了深入的研究. 用高清晰度成像技术获得的 STM 图像可以清楚地看到 TMPyP 分子在 HOPG(高定向裂解石墨)表面、金属表面和化学修饰金属表面的二维自组装排列的结构. 图 1 是 TMPyP 在高氯酸溶液环境下于化学修饰 Au(111)表面的 STM 图像. 分子细节可辨, 分子结构一目了然, 揭示了 TMPyP 分子以  $\pi$  键与基底结合, 分子平面与基底平行, 且不同分子列的分子以  $45^\circ$  旋转排列, 构成最密排结构<sup>[6]</sup>. TCNQ(tetracyanoquinodimethane)类有机化合物由于可以与 TTF 类化合物形成导电复合物而被认为是分子导线及其它纳米电子学器件的原料. 利用电化学方法, 万立骏等<sup>[7]</sup>在溶液中在 Cu(111)表面制备了 TCNQ 的单层分子薄膜, 并用电化学 STM 对其吸附层的结构、分子位向等进行了实时原位研究. 图 2 是 TCNQ 在 Cu(111)表面自组装单层的高分辨 STM 图像. 结果表明, TCNQ 分子在 Cu(111)表面形成有序的(4×4)结构, TCNQ 分子的 $\pi$ 电子与 Cu 相互作用, 采取“平卧”的水平取向. 对于其它有机分子自组装纳米结构的研究也有大量的文献报道, 充分展示了 STM 技术在研究和表征纳米结构方面的重要作用<sup>[4,5]</sup>.

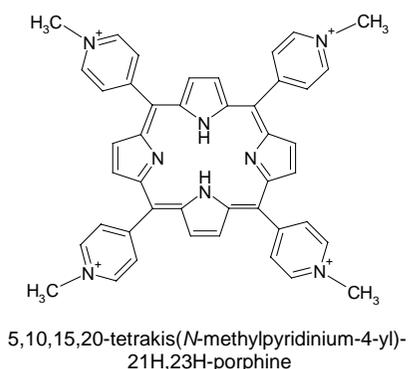
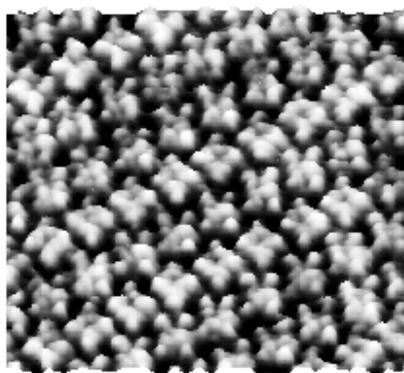


图 1 TMPyP 的 STM 图像

Fig.1 STM image of TMPyP on I/Au(111)

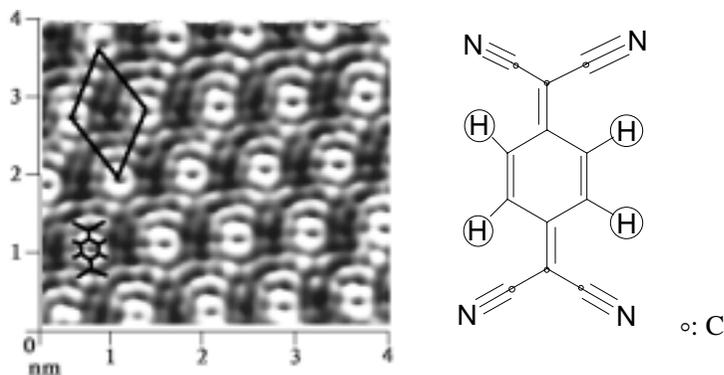


图2 TCNQ的高分辨STM图像

Fig.2 High resolution STM image of TCNQ on Cu(111)

#### 4 纳米结构的构筑及纳米电子学元件的研究

STM技术的独特之处在于其不仅可以观察和表征纳米结构,还可以通过对原子分子的操纵实现纳米结构的构筑.近几年来,已有许多在超高真空中进行原子分子操纵的报告.例如早期的将35个氙(Xe)原子排成阵列,形成“IBM”字样的工作以及STM针尖操纵Si(111)表面原子的报告<sup>[8]</sup>.我国科学家近年来在利用STM进行表面原子操纵方面也做出了重要贡献<sup>[9]</sup>.克服多于超高真空及大气环境下的困难,根据不同分子的性质及化学反应原理,用电化学STM观测控制,在溶液中进行原子加工,设计制造分子,构筑新的纳米结构,也获得了成功.德国的Kolb教授<sup>[10]</sup>最近用电化学STM实现了可控纳米点阵的构筑.他们首先在针尖上用电化学方法沉积一定量的Cu原子簇,然后在针尖上施加一个脉冲,在针尖与基底接触的短暂过程中,Cu原子簇被“放”在了预定的位置.图3示例了以此种方法制备一环形Cu原子簇阵列.用这种方法,二维的原子簇阵列、纳米导线等其它纳米结构都能在电化学环境中可控地制成,其精度与超高真空中的操作相当.更为重要的是,通过这种方法沉积的纳米级铜团簇具有不同寻常的电化学稳定性,这一结果被归因于纳米结构的小尺寸效应和量子受限效应<sup>[11]</sup>.另外,用针尖对金属及半导体表面的原子级加工也获得了不小的进展.

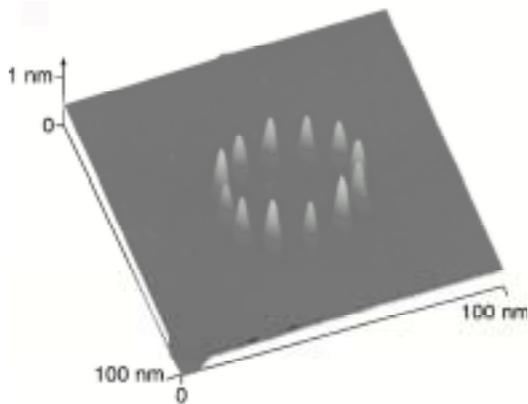


图3 用电化学STM方法制备的环状Cu原子簇

Fig.3 STM image of copper clusters generated by ECSTM

以原子、分子作为基本结构单元实现各种电子学器件的功能是当今纳米电子学研究的热点.利用电位变化可以控制表面吸附分子在材料表面的结构及位向等,例如控制分子在与基底平行和与基底垂直的取向之间相互变化.这种取向变化完全可逆,且只受电位影响,其行为类似于原子、分子开关.这一研究为原子、分子器件的设计提供了新的途径.WAN等<sup>[12]</sup>研究了2-2'联吡啶和2,4,6-三巯基三嗪在Cu(111)表面的吸附,利用电化学STM,分子吸附取向随电位的变化被实时原位地观察.这一结果不仅在实空间观察了分子吸附状态随电位的变化,而且充分展示了通过电位控制实现分子开关这一分子电子学元件的可能性.

如前所述,STM 不仅能够对纳米结构进行表征,研究其排列方式及电子学性能,而且能够通过操纵原子、分子的操纵实现纳米结构的构筑和对纳米电子学元件的研究. 已有的大量研究成果充分展示了这一新技术在纳米科学研究中的巨大威力. 但是,在纳米科技飞速发展的今天,以 STM 为代表的 SPM 技术必须而且正在不断创新和发展,以拓展新的应用领域,适应新时代的要求. 例如将 STM 或 AFM 与其它分析手段联用;以修饰针尖等方法得到成份信息,进行原子、分子识别;设计多探针的 STM 系统等. 总之,由于以 STM 为代表的 SPM 技术的研究是以原子或分子为对象,而纳米科学技术的重要目标就是实现以“自下而上”的途径,即从原子、分子为结构单元,来组装和构造具有特定功能的成品,因此,SPM 技术与纳米科学有着天然的联系. 随着 SPM,特别是电化学 STM 的进一步发展,在广大科学工作者的共同努力下,纳米科学领域定会产生更多更新的研究成果.

#### 参考文献:

- [1] 白春礼. 纳米科学与技术 [M]. 昆明:云南科技出版社,1995. 1-10.
- [2] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用 [M]. 上海:上海科学技术出版社,1994. 91-132.
- [3] Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch, et al. Surface Studied by STM [J]. Phys. Rev. Lett., 1982, 49: 57-60.
- [4] Gewirth A A, Niece B K. Electrochemical Applications of In Situ Scanning Probe Microscopy [J]. Chem. Rev., 1997, 97(4): 1129-1162.
- [5] Itaya K. In Situ Scanning Tunneling Microscopy in Electrolyte Solutions [J]. Prog. Surf. Sci., 1998, 58: 121-248.
- [6] Kunitake M, Batina N, Itaya K. Self-organized Porphyrin Array on Iodine-modified Au(111) in Electrolyte Solutions: In Situ Scanning Tunneling Microscopy Study [J]. Langmuir, 1995, 11(7): 2337-2340.
- [7] 万立骏,板谷谨悟. TCNQ 分子在 Cu(111)面上吸附结构的电化学扫描隧道显微技术 [J]. 科学通报,2000, 45: 2067-2070.
- [8] Eigler D M, Schweizer E K. Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope [J]. Nature, 1990, 344: 524-526.
- [9] 白春礼. 原子和分子的观察与操纵 [M]. 长沙:湖南教育出版社,1996. 139-155.
- [10] Kolb D M, Ullmann R, Will T. Nanofabrication of Small Copper Clusters on Gold(111) Electrodes by a Scanning Tunneling Microscope [J]. Science, 1997, 275: 1097-1099.
- [11] Kolb D M, Engelmann G E, Ziegler J C. On the Unusual Electrochemical Stability of Nanofabricated Copper Clusters [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 1123-1125.
- [12] WAN L J, Noda H, WANG C, et al. Controlled Orientation of Individual Molecules by Electrode Potentials [J]. Chem. Phys. Chem., 2001, 2: 617-619.

## Scanning Probe Microscopy in Nano-science

WANG Dong, WAN Li-jun, WANG Chen, BAI Chun-li

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** The present article describes the application of scanning probe microscopy in nano-science including the main technique, latest results and further topics. The principle of electrochemical scanning tunneling microscopy and its application in nano-science study are specially addressed.

**Key words:** nano-science; scanning tunneling microscopy (STM); nanostructure; molecular electronics