

近代物理技术在多相催化研究中的应用(XV III)

第十四章 STM在多相催化表面研究中的应用(上)

白春礼 郭 军

(中国科学院化学研究所, 北京100080)

一、引 言

在多相催化的研究中,对载体表面结构和吸附行为的了解十分重要。在过去的几十年中,许多用于表面结构分析的技术先后问世,如透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、场发射显微镜(FEM)、场离子显微镜(FIM)、低能电子衍射(LEED)、俄歇谱仪(AES)、电子探针等。这些技术的发展和运用,在表面科学和多相催化领域的研究中起着重要的作用。但任何一种技术在实际中都存在这样或那样的局限,例如LEED要求样品具备周期性结构,光学显微镜和SEM的分辨率不足以分辨出表面原子。高分辨TEM主要用于薄层样品的体相和界面研究。FEM和FIM只能探测半径小于1000 Å的针尖上的原子结构和二维几何性质,且制样技术复杂,可用来作为样品的研究对象十分有限。还有一些表面分析技术,实际上观察到的是对较大区域(如大于10nm)和一定深度(如大于10nm)范围内的平均性质;有的只能获得间接结果,还需要用试差模型来拟合。直到扫描隧道显微镜(STM)出现之前,在原子水平上直接观察表面的几何结构和电子结构还只是梦想。

1982年,IBM公司苏黎世实验室的葛·宾尼(Gerd·Binnig)博士和海·罗雷尔博士及其同事们共同研制成功了世界第一台新型的表面分析仪器——扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope),简称STM。它的出现,使人类第一次能够实时地观察单个原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质,在表面科学、材料科学、生命科学等领域的

研究中有着重大的意义和广阔的应用前景。在多相催化领域的基础研究中也起着任何其它技术不能代替的重要作用。为表彰STM的发明者们对科学研究的贡献,宾尼和罗雷尔被授予1986年诺贝尔物理学奖。

与其它表面分析技术相比,STM所具有的独特优点:

1. 具有原子级分辨率,平行和垂直于样品表面方向的分辨率分别达0.1nm和0.01nm,即可以分辨出单个原子(图1)。
2. 可实时地得到在实空间中表面的三维图象,可用于具有周期性或不具备周期性的表面结构研究。这种可实时观测的性能可用于表面扩散等动态过程的研究。
3. 可以观察单个原子层的表面结构,而不是体相的平均性质。因而可直接观测到表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置,以及由吸附体引起的表面重构等。
4. 可在真空、大气、常温、低温等不同环境下

作者简介

白春礼,1953年9月26日出生,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。1978年1月北京大学毕业,1981年9月获中国科学院研究生院硕士学位,1985年3月获博士学位。1985年至1987年在美国加州理工学院从事博士后研究。在国内外刊物上共发表论文四十余篇。先后获中国科学院三项科技进步奖,中国科学院首届青年科学家奖和全国首届青年化学奖。1989年被国务院授予全国先进工作者称号。

郭 军,1966年8月3日出生。于1989年7月毕业于清华大学化学系物理化学及仪器分析专业,同年9月推荐入中国科学院化学研究所攻读硕士学位,导师为白春礼研究员。

工作, 样品甚至可浸在水或溶液中。不需要特别的制样技术, 并且探测过程对样品无损伤。这些特点特别适于研究生物样品和在不同实验条件下对样品表面的评价, 例如对于多相催化机理、超导机制、电化学反应过程中电极表面变化的监测等。

5. 配合扫描隧道谱STS, 可以得到有关表面电子结构的信息, 例如在费米能级附近的态密度、表面电子阱、电荷密度波、表面势垒的变化和能隙结构等。

二、STM的工作原理

STM技术的物理学基础是电子的隧道效应。如果在两个导体之间有一个相当薄的绝缘层(或称为势垒, 其厚度为几个Å), 导体表面的态函数将透过绝缘层发生相互重叠。当给两导体之间施加一微小电压, 在其重叠的态函数中会造成费米能级的差别, 导

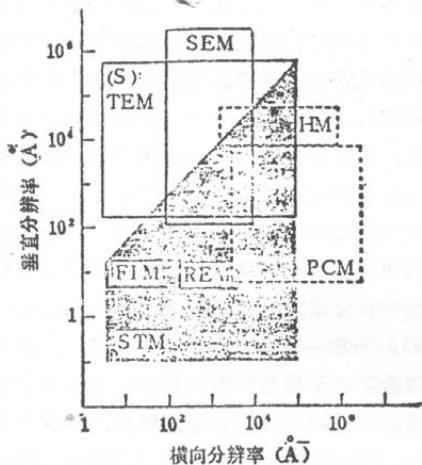


图1 STM与其它显微仪器的分辨本领范围的比较

HM: 高分辨光学显微镜; PCM: 相反差显微镜;
(S) TEM: (扫描)透射电子显微镜; SEM: 扫描电子显微镜; FIM: 场离子显微镜; REM: 反射电子显微镜。

体之一的占据态中的电子将向费米能级较低的另一导体的未占据态中流动, 物理学上称此电流为隧道电流。电子在能量小于势垒高度时仍能贯穿势垒的这种现象即是隧道效应。20年代量子力学理论建立之时, 就发现了真空中的隧道现象。最普通的隧道效应是由平面状的导体-绝缘体-导体构成的(图2a), 绝缘体通常是由一个电极氧化所形成的氧化物层。隧道电流 I 的大小取决于两个导体占据态函数和未占据态函数在间隙之间的重叠程度, 因此 I 是导体间隙和所涉及的

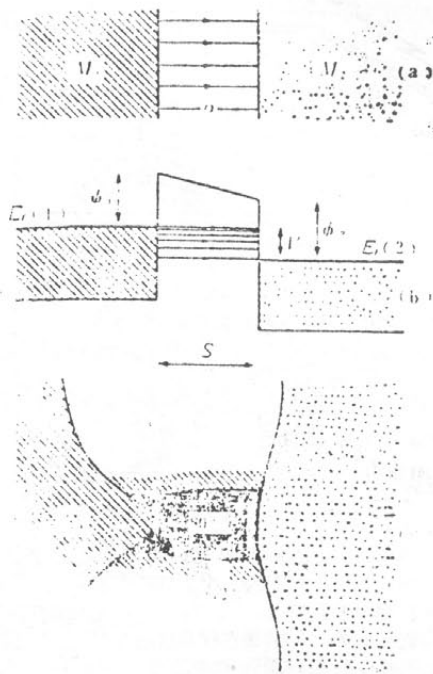


图2 隧道电流原理示意图

(a) 平板型金属-氧化物-金属界面, 表面隧道电流均匀; (b) 隧道电流界面能级示意图; 间距 S , 能级势垒 ϕ_1 、 ϕ_2 ; 只有 M_1 的占据态函数与 M_2 的未占据态函数在能级上重叠的部分对隧道电流有贡献; (c) 隧道电流密度分布计算值。参数取值: $\phi = 2.41\text{eV}$, $d = 4\text{\AA}$, 针尖半径 1.7\AA 。

电子态性质的函数(图2b)。影响隧道电流的因素有绝缘层厚度 d , 偏置电压 V_T (也称隧道电压), 及与导体材料性质有关的表面态函数密度参量 k 和导体两极间的平均势垒高度 ϕ 。

一维平面隧道效应常用作描述真空中三维隧道效应的理想模型。从一维势垒平面波中解出隧道电流的简化式为:

$$I = \frac{e^2}{h} (k_0/4\pi^2) (V_T/d) \cdot \exp(-A\phi^{1/2}d) \quad (1)$$

式中, 绝缘介质常数 A 在真空中值为,

$$A = 1.025(\text{eV})^{-1/2} \cdot \text{\AA}^{-1}$$

e 为电子电荷常数, h 为普朗克常数。

真空间隙的有效势垒高度 ϕ 是两个导体电极功函数的平均值, 即平均势垒高度, 通常是几个 eV 。

STM技术的特点之一是利用隧道电流对隧道间距的高度敏感性。如果把一个电极制成针状，则隧道电

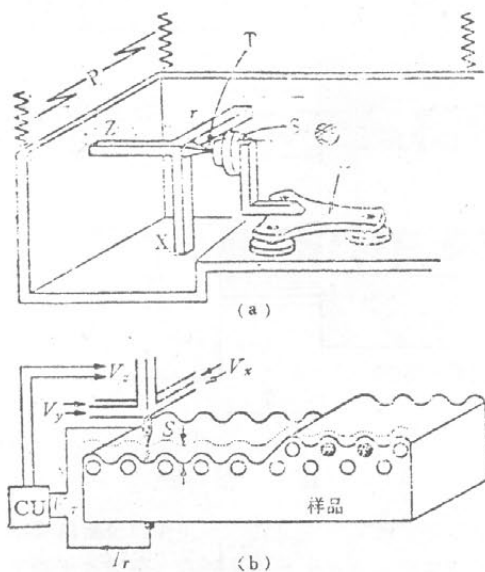


图 3 STM的工作原理示意图

(a) STM装置模型。X、Y、Z为控制扫描探针T位置的压电陶瓷三角架。样品S装在样品移动台L上。P是弹簧减震系统。

(b) V_x 、 V_y 、 V_z 控制扫描探针的位置，CU为电子控制系统， I_r 为隧道电流，S为探针与表面的距离。

流主要集中于针尖和针尖所指的另一导体表面(被研究的物体)之间的线状通道内。(见图2c中黑色长条区)。若针尖的最尖端加工到单个原子大小，则隧道电流可集中到直径为几个 \AA 的密集区域，流向另一导体表面(图2c)，而且当针尖与样品表面的距离改变1 \AA 。根据式(1)，隧道电流的大小将改变近一个数量级(ϕ 在4eV左右)。如果针尖与表面间的绝缘层为非固态，如真空、气体或液体，以此作为针尖与表面之间的隧道效应势垒，可使针尖在被研究物体表面自由扫描，从而得到表面原子排列的图象。

STM的工作原理如图3b所示，在针尖和样品间加一偏置电压 V_r ，当针尖与样品非常接近时(距离小于10 \AA)，在针尖与样品间便有隧道电流(I_r)产生。反馈控制器CU检测产生的隧道电流，并与设置的参考电流比较，根据其差值输出一电压 V_z 给控制针尖在Z方向(垂直于样品表面方向)移动的压电陶瓷支架，在实验条件下假定平均势垒高度 ϕ 和表面态函数密度参量 k_0 不变，从式(1)知，可使针尖与样品间的隧道电流在针尖扫描样品表面时保持恒定。换言之，当

电压 V_x 和 V_y 控制压电陶瓷扫描控制器，进而控制针尖在样品表面扫描时，控制单元CU将控制针尖随样品表面的起伏而起伏。这样，如果样品电极表面不存在任何化学因素引起表面功函数在平面各点上的差异，由压电电压 V_z (V_x 、 V_y)所反映的针尖位置 $Z(x, y)$ 的轨迹，完全等同于样品表面的微观形貌图，并可通过计算机处理显示在屏幕和绘图仪上。其形貌图数据可由计算机控制采集、贮存和显示。此外，电子的不均匀性也能使探针的轨迹发生变化，如图3b样品的右上方有两个表面原子(黑点表示)具有较多的负电荷，探针在这两个原子上的轨迹不同于在表面的其它区域。图3a为STM的装置模型，被测样品(S)固定在L型支架的末端，样品移动台L由压电陶瓷等材料制成。通过计算机控制，它可在基板上爬行，调节样品与针尖间的距离。

以上所述的工作方式称为STM的恒电流工作模式在实际应用中，对于表面比较平坦的样品亦可使用恒高工作模式。即控制针尖在样品表面Z方向上的高度不随样品表面的凹凸而改变。当针尖在样品表面上作x、y方向扫描时，探针尖端与表面原子间的距离将发生微小变化。若隧道电压 V_r 不变，则隧道电流在平面各点的大小可反映表面的微观形貌特征。恒高工作模式具有比恒电流工作模式更快的扫描速度。而恒电流工作模式则更能直接准确地描绘表面三维微观形貌。

随着STM技术同时发展起来的还有扫描隧道谱方法(STS)。通常一幅STM图象既包含了表面的几何信息，又包含了电子信息，而电子信息可在测量时分离出来。通过扫描时线性改变隧道电压，在得到表面形貌的同时，测量隧道电流随所加电压变化的函数关系，通过电子反馈线路控制隧道间距 d 的恒定，得到在空间分辨率上各点的 $I \sim V$ 关系和 (dI/dV) ，此即STS。

如果样品表面原子种类不同，或样品表面吸附原子、分子时，由于不同种类的原子或分子团等具有不同的电子态密度和功函数，这种情况下 ϕ 是一个不确定的量。此时STM给出的等电子态密度轮廓不再对应于样品表面原子的起伏，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，但用STS方法可将此二因素区分开来。利用表面功函数、偏置电压 V_r 与隧道电流之间的关系，得到表面电子态和化学特性的有关信息。

三、仪 器

STM虽具有比较简单的工作原理，但真正实施运

用的仪器必须具有一套较为复杂的机械装置和电子系统。为了使移动探针在样品表面进行扫描的同时,保持探针与表面间距小于 10 \AA ,其平行和垂直于样品表面方向的稳定性和准确度分别小于 1 \AA 和 0.1 \AA 。首先,STM必须尽可能隔绝振动,空气中的声音和人在地面上走动所引起的振动也在隔绝之列;其次,探针的移动必须高度精确;第三,探针本身必须在允许的刚性和稳定性限度内尽可能尖锐,因为探针头的曲率半径涉及到扫描的横向分辨率和实验的重复性。隧道间距的整体稳定性决定了垂直分辨率和获得隧道谱的质量。下面从针尖机构、振动隔绝系统、电子学线路及计算机控制等诸方面介绍STM的仪器结构。

1. 针尖与样品的逼近机构

扫描探针是固定在一个压电陶瓷三角架上,而三角架在 x 、 y 、 z 每个方向只能在几微米范围内移动。关键问题在于,怎样保证样品和探针精确地移至三角架的工作范围之内,使得有隧道电流产生,同时还要避免探针与表面接触。根据这些要求,宾尼等人设计了一种合适的样品移动装置,如图3a所示,在三角形的压电陶瓷板上装有样品架,其下有三只圆形的金属脚与金属平板底座接触。在金属脚表面镀有一薄层高介电常数的绝缘材料。在金属脚和金属平板底座间施加一定电压,金属脚就会因静电作用粘在金属平板上。通过按一定顺序施加电压,使样品移动台的压电陶瓷板在一定的方向膨胀和收缩,同时配合金属脚按一定顺序在金属平板上“粘着”和“释放”,样品移动台会沿指定方向移动。这种装置也用于对样品进行清洁时,使样品离开扫描探针约 1 cm 远,同时也可补偿在较高温度下进行实验时所产生的热膨胀(可达 $100 \mu\text{m}$)。

STM仪器发展到最近,出现了使用超精细螺杆、压电陶瓷马达及压电陶瓷蠕动等方法来进行针尖与样品表面逼近等操作技术,限于篇幅,本文不再一一评述。

2. 振动隔绝系统

由于在产生隧道电流时,针尖与样品表面的间距小于 10 \AA ,使得振动隔绝设计成为STM装置的一个非常重要的部分。对于许多表面,尤其是金属表面,在恒电流STM扫描方式下观察的原子起伏一般是 0.1 \AA 左右,所以针尖与样品表面的稳定性在 0.01 \AA 左右或更小。

有两种类型的扰动必须隔绝:振动和冲击。

图4为一个简单的振动隔绝系统示意图,称为一个弹簧-粘滞阻尼系统,其振动幅度可以通过公式计算。

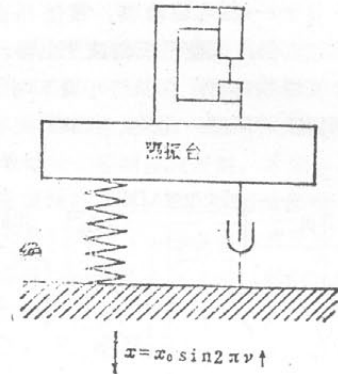


图4 STM振动隔绝系统示意图
该系统简化为只有一个弹簧和一个粘滞阻尼器。

在振动隔绝设计中除使用粘滞阻尼之外,磁场涡流阻尼在UHV-STM当中获得了广泛的应用。一般说来,当系统的质量和固有频率相对较低时,只使用永久磁铁来产生涡流阻尼。在商业用振动隔绝系统中常常使用气动弹簧。目前常用的振动阻尼设置是双架式弹簧悬挂法。

3. 电子学

由于STM是一个亚埃级的随动系统,其电子设计应当与机械设计紧密配合。图5示意了由负反馈电路控制的扫描系统。在恒电流扫描方式下,隧道间距通过在电路中比较监测到的隧道电流和隧道电流间的预置值,由负反馈循环来控制调节。

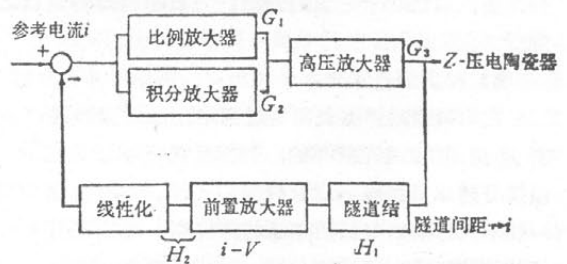


图5 STM负反馈控制系统示意图
在进行线性化处理时可使用对数放大器, G_1 、 G_2 、 G_3 是比例反馈、积分反馈和高压放大器的传递函数。 H_1 、 H_2 是隧道间距和前置放大器(包括对数放大器在内)的传递函数。

一个典型的反馈电路框图如图6所示,隧道电压可由计算机DAC通道提供,隧道电流可通过前置放大器来测量。测量到的隧道电流值与参照电流值比较,相关的误差信号反馈入主反馈放大器(由一个积分器

和一个比例放大器组成), 反馈出的信号即用于Z压电驱动器。对于x-y压电驱动器, 常使用由DAC控制的分离高压放大器, 或使用三角波发生器。由于反馈电路是一个高增益电路, 在某些环境下电子噪音及其吸收是较难解决的问题。此外, STM系统本身还有一

称性的针尖。但是也常有不对称的或双重针尖形成, 结果造成对样品表面形貌的误测。

STM所用的探针一般是把半径1mm左右的钨丝的一端折磨成大约90°, 这样得到的整体半径小于1μm。为了得到1—2Å的横向分辨率, 在针尖的顶端必须只有一个原子。现在, 借用场离子波谱技术制备的扫描探针已经达到这个要求。

在制备针尖的电化学腐蚀法中, 一般过程是将钨丝的下端浸入1mol/l NaOH电解液面下几个mm, 以不锈钢电极插入溶液作参比电极, 然后在钨丝上加12V的电压进行电化学腐蚀。为了避免不必要的腐蚀, 可以采用非导体膜覆盖技术。例如在钨丝浸入电解液的一段, 大部分可用聚四氟乙烯绝缘层覆盖。研究者们还发现离子切割 (ion mill) 技术能提高针尖的尖锐程度, 除去氧化物, 增加针尖的可靠性。对于针尖的几何结构和扫描形貌之间的关系, 已有人利用FIM和SEM进行过初步研究。目前这方面的知识还了解不多。

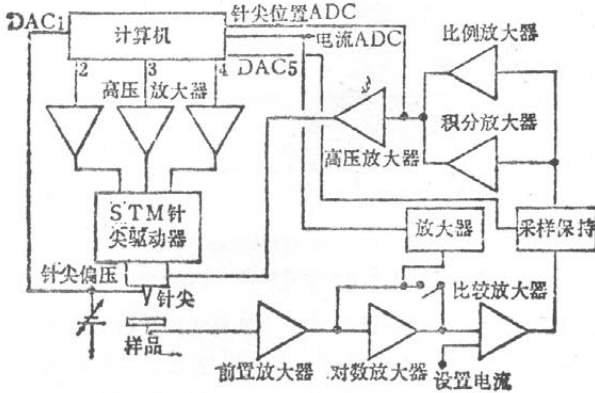


图 6 STM的反馈电路框图

些至今为人们所知甚少的固有噪音。图5电路中在比例放大器和积分放大器前插有一个采样保持器, 在恒隧道间隙方式下可以此测量I对V的特征关系, 进而获得表面电子结构信息。这即是前述的STS方法。

当探针进行快速扫描时, 反馈循环增益将小于1, 加到z压电驱动器上的信号不能跟踪样品表面形貌。如果系统的前置放大器的响应速度高于扫描速度, 则测量的隧道电流就会反映表面形貌。这种方法称为快速扫描法, 该法对于平坦的表面, 如石墨表面等是行之有效的。

4. 针尖制备

在STM观测样品表面的过程中, 隧道探针的结构所起的作用是很重要的, 如探针的曲率半径是影响横向分辨率的关键因素。针尖的尺寸、形状及化学同一性不仅影响STM扫描样品的分辨率, 而且还涉及电子结构的测量。从实验角度, 针尖的制备方法可以有机械成型法和电化学腐蚀法。用于制备针尖的材料有很多种, 如W、Pt-Ir合金、单晶Ni等, 最常用的是W。W的bcc晶体在(110)面、(100)面、(111)面上有较低的表面能, 单晶钨丝可以通过在高电场下退火 (anneal) 来削尖, 制成金字塔形状的(110)小平面。如果针尖的退火能力和高电场不适合, 可使用强隧道电流(100nA—10μA)清洁针尖或削尖针尖。这些技术的用意在于制出一个尖锐的、清洁的和具有对

5. 计算机控制和图象处理系统

发展STM自动控制、数据采集、实时显示和数据分析的计算机系统功能和图象技术对于获取高质量的图象及结果的解释和分析是十分重要的。

目前实验室常用的计算机系统一般采用286或386微机系统。使用DAC、ADC和DIO来控制仪器和数据采集, 使用图形控制卡进行图象显示。图7为中科院化学所的STM计算机系统框图。主控制系统为IBM-PC-AT及其兼容机(配有80287协处理器), 但只要对软件略加改动, 就可使用IBM-PC/XT及兼容机。机内配有A/D、D/A转换卡, 高分辨图形控制卡, 外设有高分辨图形显示终端、打印机等。计算机与电子控制机箱相连, 通过机箱给仪器发出控制信号, 同时接收由电子控制机箱返回的模拟信号。

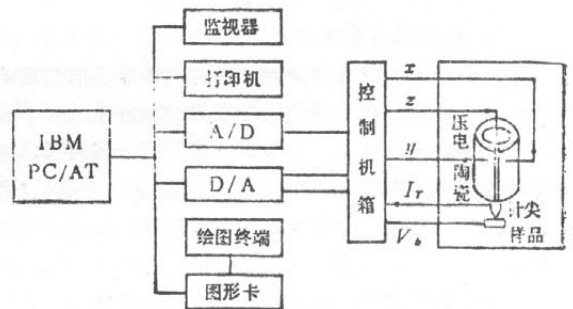


图 7 STM计算机系统框图

我们编制的一套系统软件具有较丰富的功能,程序可以进行控制参数选择、数据采集和存储、图象实时显示和数据分析等操作;可以计算并显示任意点的 x 、 y 、 z 值,任意两点间的距离,任意两点间连线所处位置的表面高度剖面线;包括平面背底扣除、平滑、插值、统计分布计算、线性和灰度象、彩色三维图象显示、多幅图象分区显示等功能。这套软件采用FORTRAN语言和汇编语言编写,使用汇编语言的目的在于提高运算速度和减少程序所占据的内存空间。

四、在多相催化表面研究中的应用

STM能够在原子级水平上观察表面形貌,并且提供表面电子态密度的谱图信息(配合STS)。与电子显微镜相比,不仅能在真空条件下操作,而且可以在大气、低温及液体环境下进行实验。这些独特的优点,使它能够在观察诸如电化学、催化等化学过程中发挥作用。

在研究表面电子结构方面,STM能够以谱图的方式显示表面状态的能量和空间位置。由于电子结构与化学反应活性有着密切的关系,因而STM在研究表面化学过程方面有很大的潜在优势。与表面的化学键作用联系在一起,观察和解释由于吸附引起的局域电子态变化,这是以前的研究手段所不及的。多相催化剂因此而成为STM深入观察的研究对象。因为多相催化剂的催化功能主要来自最表面的原子层的作用,而这正是STM能够有效观察到的区域。

利用STM观察固体催化剂表面时所遇到的困难是:许多此类表面都由不止一相组成,多相表面可能具有在局域范围内可以发生变化的功函数。因为STM只检测隧道电流及其变化,在这些表面上所获得的形貌图会与局域功函数的变化混淆。所以对于多相体系,在获得表面形貌图时,有必要同时测出势垒高度图。当所观察的样品表面电子态不均一时,只从表面形貌图上不能够区分不同相。如果同时得到了势垒高度图,则有助于区分这类表面上的不同相。

对于表面结构和电子特性的细节性观察,使STM在表面吸附和化学反应研究领域起到非常有效的作用。例如研究者们使用STM详细观察到了 NH_3 在 $\text{S}^1(111)-7 \times 7$ 载体上发生反应的起始过程⁽⁷⁾。近来一个很有价值的研究结果是,美国Ohtani等人研究了与CO共吸附在 $\text{Rh}(111)$ 表面的单个苯分子,得到了详尽的观察结果⁽⁹⁾;苯分子的表面吸附态及 Rh 的超晶格结构在STM图象中显现得十分清晰。从近几年的研究报道

可以看出,利用STM从事这方面的研究工作,进展很迅速。

通常一幅好的图象的获得,与下列多种因素有关,如:针尖的几何形状、样品制备技术、样品表面清洁程度、仪器的稳定性、实验环境的影响等。只有当这些实验条件都控制得较好时,才能作出清晰可靠的、具有重复性的图象。STM仪器虽然操作过程比较简便,但欲获得高质量的图象也并非易事。实验者须在熟知仪器原理的基础上反复练习操作技术,才能在实验时做到得心应手。

关于STM的图象分析,现时还缺乏比较成型的、理论性较强的、具有普适性的图象分析方法,这方面的工作还有待进一步开展。从已发表的研究论文看,研究者们多是根据样品本身的性质和特征,对获得的STM图象进行直观观察分析得到实验结果或配合运用其它实验手段(LEED、X-射线衍射、EM等)获得的有关信息及STM初步理论计算和STS结果等进行对比验证。

由于STM研究工作尚属初步开展,有关理论问题也正在探索之中,因此本文将主要介绍国内外科学工作者已取得的成功的研究实例,以期引起多相催化研究者们对STM仪器及其在多相催化研究中的应用的兴趣。

1. 催化剂的表面形貌与电子结构

催化剂的作用大致分为以下四方面⁽²²⁾: ①提供活性位置; ②借吸附或吸收,起浓缩作用,并为活性中间体提供储存库; ③在氧化还原反应中提供电子储存库; ④使每克催化剂的活性位置密度加大。

STM的优势在于观测原子级的表面微观形貌及探测表面电子结构,给出电子态密度分布及表面势垒变化等信息,在上述催化作用的四个方面都有用武之地。可以预计,STM在今后多相催化剂的研究和开发工作中必将成为一种有效的实验手段。

目前对于催化剂自身表面结构的观察工作多见于一些催化剂微观晶格结构的测定及观察催化剂表面的不完善性,如台阶、边缘、纽结、平台宽度等。从STM图象上获得了以往同类实验仪器力不能及的更细致的观察结果。这对于研究催化剂表面活性位及表面吸附现象都有重要的指导意义。

在STM观察实验中常使用石墨作为观察样品的可靠负载体,原因有三: ①石墨容易沿解理面剥离,可以提供原子级的平坦表面; ②利用STM已对石墨作过广泛的研究,能够稳妥地做出原子级分辨率的图象,

③石墨是一个良好导体，且具有化学惰性。

(1) 金属催化剂载体的清洁表面结构

1) 日本东京大学Morita 等人在空气环境下利用

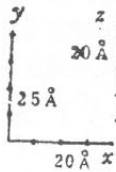
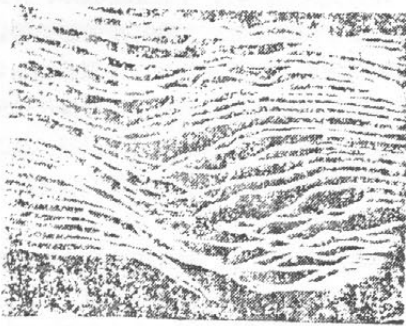


图 8 商用Ti板的STM形貌图
估算空气中的分辨率优于 10 \AA 。
($V_T = -30\text{mV}$, $I_T = 10\text{nA}$)

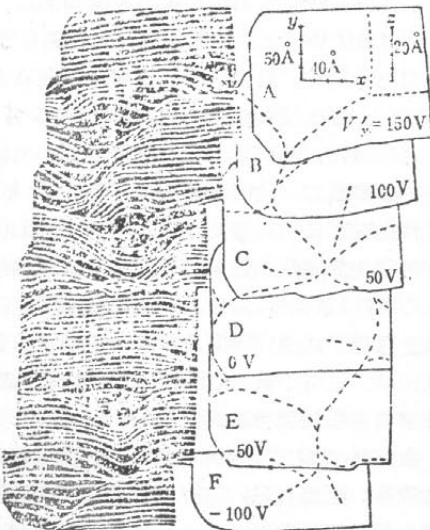
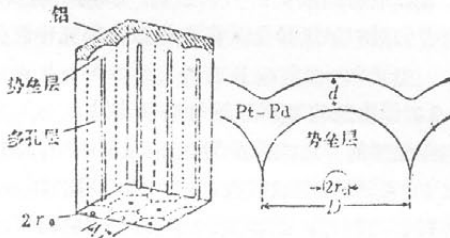
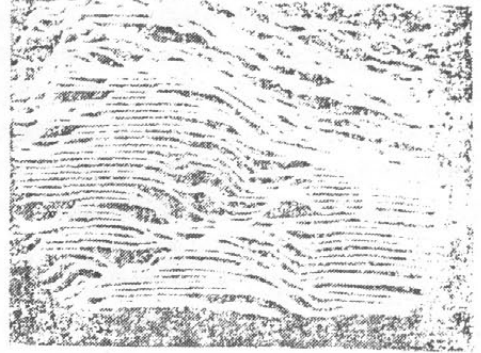


图 9 阳极化 Al_2O_3 的势垒层STM图象

STM观察了商用Ti板表面形貌图和经阳极化处理的 Al_2O_3 的势垒图⁽¹⁾，以及负载在 TiO_2/Ti 板上的Pt催化剂的细微颗粒，获得了三维空间图象(见图8—10)。



(a) 平坦区域和 400 \AA 深沟



(b) 平坦表面上的台阶

图 10 负载于 TiO_2/Ti 表面的Pt微粒STM图象

通过图象分析得到如下结果：

- a) 所用STM在空气中的分辨率优于 10 \AA ；
- b) Al_2O_3 的表面势垒图显示出，它具有比SEM观察到的六边形单胞更为复杂的结构；
- c) 金属Pt微粒的表面是平坦的，并且观察到在 TiO_2/Ti 表面上有一个尖锐且深达 400 \AA 的深沟，同时还发现平坦表面上的几个台阶，据推测应是对应于Pt微粒之间的界面。

这些观察结果为进一步在大气压力下使用STM 观察金属表面提供了实验支持。

2) 对于Au 表面结构的观察研究 IBM 公司 Hawmark等人首次观察了Au(111)薄膜表面单个的密堆积金属原子的实空间图象⁽¹¹⁾，在空气中和超高空环境下的观测都显示出同样的密堆积结构。在针尖偏压+30mV，隧道电流为3nA的条件下，态密度起伏的幅度约为 0.3 \AA 。研究者认为高的横向与垂直分辨率、低隧道阻抗和良好的仪器稳定性是观察金属原子态密度起伏的必要条件，由于观察的态密度起伏较大，研究者认为费米能级 (E_F) 附近的表面状态对隧

道电流有较大贡献。这例研究结果(图11、图12)对于今后研究清洁金属表面和在金属表面上的吸附研究具有重要意义。

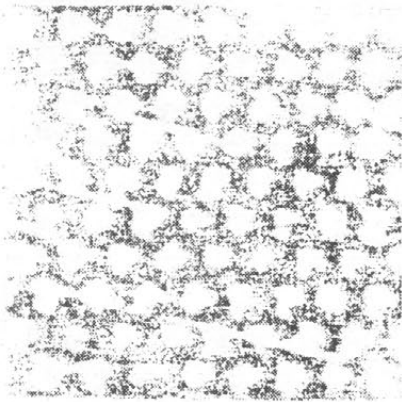


图 11 空气中Au(111)表面的STM图象
原子尺寸 $2.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$ ，隧道电流2nA，针尖
偏压+50mV。



图 12 超高真空条件下Au(111)面的线扫描图
(可以看到两个单层台阶及态密度起伏)

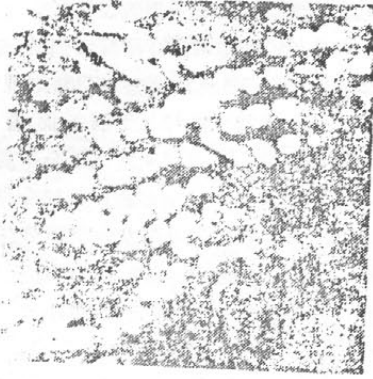
在此之前，Ford公司Staff研究所的Kaiser等人观察过Au(111)面的形貌图象^[1]，看到了非常平坦的表面和单个原子台阶。

Arizona大学的Nagahara等人利用较大的针尖偏压对Au表面进行了定域表面修饰^[3]。在扫描Au表面的某一粗糙区域的过程中，把针尖偏压从-100mV突然增至-1.4V。在如此大的偏压下，表面形貌图上会新出现一些高度为1.0—1.5nm的凸泡(blistèr)。如果针尖偏压的增加小于上述值，则观察不到类似结果，说明对于这种深度修饰效应，针尖偏压存在某一阈值。

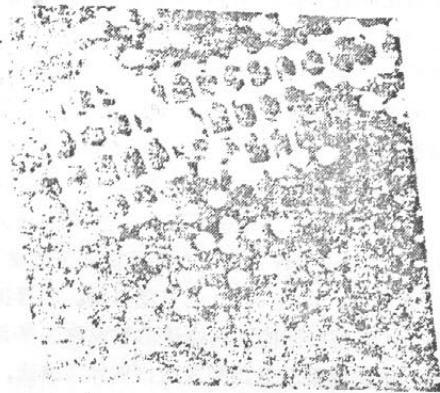
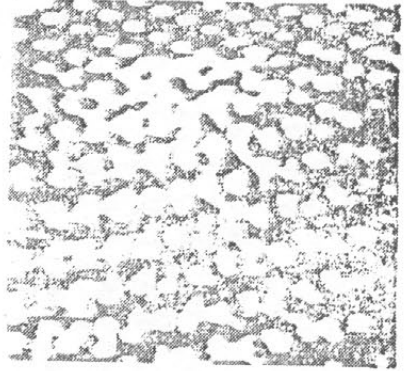
同时还发现只有在原子级不平坦的表面和加上负的针尖偏压时才能观察到修饰结果。研究者们尝试性地提出Taylor cones的形成是造成这些表面修饰现象的原因。目前认为Au由于其惰性和易于制备而趋于成为STM的一个理想载体。在空气和室温下金不易氧化，当STM的实验环境为空气及电解液时，以金作为载体是非常合适的，可用于研究吸附及电沉积等过程。

3) Ag、Au等的晶体具有面心立方的密堆积结构，然而有关这些晶体的二维结构或微小粒子的知识却了解甚少。对于Ag、Au等金属中的微晶，每个原子的局域环境可能都是独特的，因此有必要在原子水平上研究这些体系。Berkeley的Ganz等人通过STM观察了在高定向裂解石墨(HOPG)表面上的单层金属岛状吸附的局域原子结构^[12]，发现晶格是长方形的，而不是密堆积，与体相的情形不同。他们使用HOPG作为载体的理由是石墨极易提供一个大而平的、并且是化学惰性的表面，也没有缺陷，希望这样的载体对吸附原子的结构只产生极小的影响。研究者在 $1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 的真空下清洁石墨表面，然后把样品送入STM的 $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的UHV系统；在环境温度下蒸发Ag或Au到石墨表面，覆盖0.1%的石墨单层。获得沉积物的图象后，发现吸附的金属原子散布成许多平坦的岛状排列。研究者采用低高度方式扫描样品表面，由于覆盖率很低，能够同时观察到岛吸附的边缘和邻近的石墨晶格结构。观察到的金属岛包含由将近50个原子组成的长方形晶格结构的有序区域，与载体的晶格结构是不匹配的。并且也不同于体相fcc排列的密堆积结构。Ag、Au的岛吸附都是如此。在一系列扫描图象中，较短的晶格间距(长方形晶格结构的短轴)大致维持在恒定值 $2.35 \pm 0.15 \text{ \AA}$ ，而较长的晶格间距(长方形晶格结构的长轴)则在10分钟的扫描过程中(采集22幅图象)，从 $4.05 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 减小至 $3.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 。对观察的图象进行分析表明，吸附原子与载体之间相互作用力是很弱的，因为岛吸附结构既同载体晶格不匹配，又不能以载体的晶格结构来校正。吸附的Au微晶晶格中长轴的长度可随时间均匀地减小，即说明Au-石墨之间偶合力是很弱的。长轴发生变化时势能可能有一最小值，可以通过进一步的模型计算来解决这个问题。关于长方形晶格结构的形成，研究者提出了几种可能的解释，如由吸附原子与载体的相互作用造成，由基态的热激发造成等等。

4) 日本Kiyohiko Uozumi在室温下获得了真空沉积在 MoS_2 表面的金薄膜的STM图象^[9]。载体 MoS_2 是



(a)



(b)

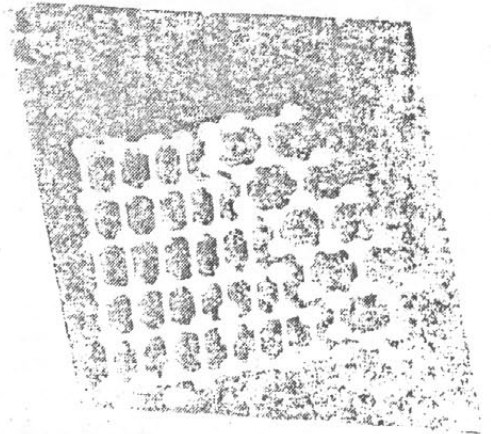


图 13(a) 石墨表面的银岛单层吸附 ($35 \times 35 \text{ \AA}^2$), 右下方可见石墨的蜂窝状晶格;
 (b) 计算机模型图, 吸附原子的位置以圆点表示。

图 14(a) 石墨表面的单层金岛吸附 ($35 \times 35 \text{ \AA}^2$), 上方的白点是石墨原子
 (b) 计算机模型图, 示意长方形晶格与蜂窝状晶格。

在空气下剥离的, 金膜的厚度为单层的一半, 真空压强 10^{-3} Pa 。通过扫描面积为 $40 \times 30 \text{ nm}^2$ 的一块区域, 观察到由几个原子层构成的准二维生长的金岛, 其形状为扁球状, 直径约 20 nm , 同时也观察到了反映 Au (111) 面的原子态密度起伏。在 STM 观察过程中发现, 随着针尖的扫描, 吸附岛在不断移动并改变形状。

5) 东京大学 Komiyama 等人观测了负载于真空沉积的碳膜或 Ti 氧化物薄膜上的超细 Pt、Au 粉末的表面形貌图及势垒图⁽³⁾。这些样品都是工业用负载金属催化剂的模型。胶态 Au 微粒吸附在氧化钛薄膜上的形貌图中, 出现了形状不同的椭圆形结构, 直径 $6-9 \text{ nm}$, 长度 $8-20 \text{ nm}$, 如图 15 所示。

对于这些椭圆结构有三种不同的解释, 较为合理的一种解释为, 这类结构的出现是由 STM 探针运动诱导胶态 Au 微粒的运动所引起的。这样的运动可能把球形 Au 微粒在垂直于扫描针尖的方向上向前推, 于是在

垂直于扫描方向上出现一种伸长的构型。这说明 Au 与载体表面之间有弱的相互作用。

Pt 真空沉积在碳膜上的表面形貌图显示出, 微粒直径 4 nm , 比用 TEM 观察到的粒径大 $1-2 \text{ nm}$ 。在 TEM 图象中发现的 Pt 微粒之间的沟槽没有被 STM 很好地分辨出。Pt 微粒的势垒图较其表面形貌图更好地区分出了表面上的不同相, 从势垒图上可清楚地看到几个不同的区域。

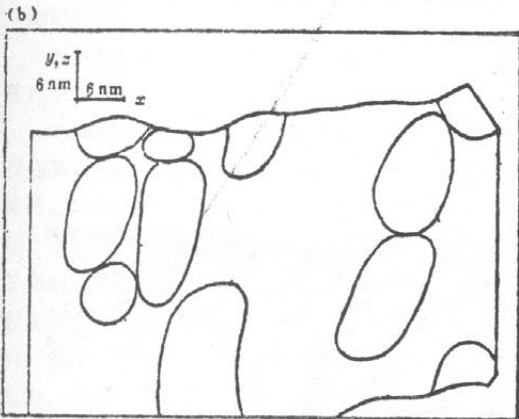
STM 的恒电流扫描方式是它观察到 Pt 粒径较大, 且不能分辨出粒间沟槽的原因。

其后, 研究者们又对真空扩散在碳膜上的 Pt 超细微粒的结构作了进一步的研究。提出了可能的结构模型⁽⁴⁾, 与观察到的微粒形状比较吻合。

图 16(e) 为 Pt/C 表面 STM 图象的中心区域部分, 如图中虚线画出的圆圈所示, 粒子表面存在几个平坦的面。这表明, 这些超细 Pt 微粒被限制在相对较平坦

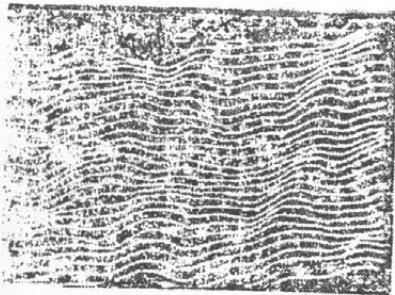


(a)

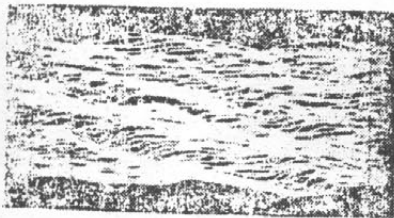


(b)

图 15(a) 5nm 胶态Au微粒的形貌图;
(b)着重描绘Au微粒的椭圆状结构的示意图



(a)



(b)

图 16 真空沉积于碳膜上的Pt
(a) 形貌图; (b) 势垒高度图。

的、特殊的晶面范围之内。从现有的STM 图象上还不能明显看出这些晶面的取向, 然而可以推断这些晶面具有热力学稳定性和低指数标志。对于面心立方结构的金属而言, 相应于图16(c)中的三个粒子形状有五种可能的立体构型, 而以立方正八面体最为接近, 即由(111)面组成的正八面体。Pt粒子的结构即以表面上的三个立方正八面体的半部示意。三个Pt粒子的立方正八面体取向并不一致, 表明在Pt粒生长过程中并无晶向, 这可能是碳载体非晶性的反映。

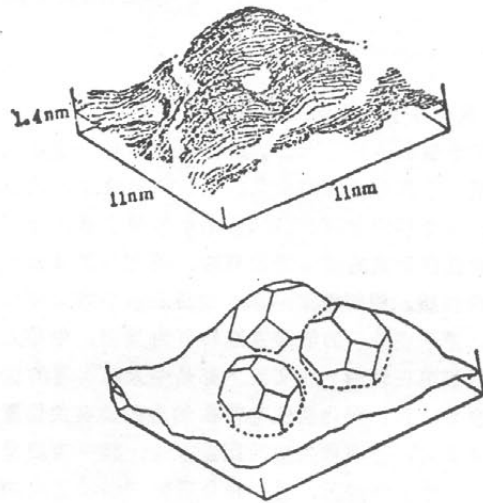


图 16(c) Pt/C表面中心区域的STM图象
下面为Pt粒子的立方正八面体半体构型示意图。

由贵金属之类的超细粒子(尺寸在nm级)扩散在负载材料表面形成的负载金属催化剂中, 催化活性组份的尺寸和形状往往决定着催化行为, 即“结构敏感性”现象。很久以来结构敏感性研究主要集中在粒子尺寸上, 对形状的研究很少见诸报道。其中部分原因是由于负载超细金属粒子的形状信息受到各种限制而很难获得。而在STM 图象上, 超细微粒的形状则可清晰地看出。今后可望利用STM在研究负载材料和制备过程对负载超细金属微粒的影响方面开展更多的工作。借助这种方法, 可以从微粒形状的角度来研究结构的敏感性。