

纳米科学与技术



振幅调制原子力显微术

Amplitude Modulation
Atomic Force Microscopy

〔西〕里卡多·加西亚 著
程志海 裘晓辉 译

 科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

振幅调制原子力显微术

Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy

[西]里卡多·加西亚 著

程志海 裘晓辉 译

科学出版社

北京

图字：01-2016-0187 号

内 容 简 介

本书在对原子力显微术进行介绍的基础上，对振幅调制原子力显微术的发展历程、仪器与基础概念、针尖-样品间相互作用力、基础理论和高等理论、液体环境情形、相位和能量耗散、分辨率以及最新技术和应用等方面作了全面、详细而深刻的探讨。对于使用原子力显微镜的研究人员，有利于加深对该技术的深刻理解和理解，实现简单形貌表征基础上的高级功能应用以及二次开发。除此之外，本书还特别介绍了该技术的最新前沿发展，可供从事前沿研究工作的专家参考。

本书可作为纳米科学与技术、凝聚态物理、物理化学以及材料科学等领域的科学工作者、教师、工程技术专家、研究生和高年级本科生的学习和参考书籍。对从事纳米表征与检测，特别是对使用扫描探针相关技术和仪器设备的研究人员有非常重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

振幅调制原子力显微术/(西)加西亚(García, R.)著;程志海,裘晓辉译. —北京:科学出版社,2016.2

(纳米科学与技术)

书名原文:Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy

ISBN 978-7-03-047231-1

I. ①振… II. ①加… ②程… ③裘… III. ①原子力学-扫描电子显微术
IV. ①TN16

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 018073 号

责任编辑:顾英利 李丽娇 / 责任校对:何艳萍

责任印制:肖 兴 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 2 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 2 月第一次印刷 印张:12 3/4

字数:280 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

版权所有。译本经授权译自威立出版的英文版图书。

All Rights Reserved. Authorized translation from the English language edition, entitled *Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy*, ISBN 978-3-527-40834-4, by Ricardo García, Published by John Wiley & Sons, Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with China Science Publishing & Media Ltd. (Science Press) and is not the responsibility of John Wiley & Sons, Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder, John Wiley & Sons, Limited.

Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal.

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

The intellect of man is forced to choose
perfection of life, or of the work,
And if take the second must refuse
A heavenly mansion, raging in the dark.
When all that story's finished, what's the news?
In luck or out the toil has left its mark:
That old perplexity an empty purse,
Or the day's vanity, the night's remorse.

(William Butler Yeats, *The Choice*)

人的理智被迫做出选择，
要完美生活还是完美之作；
若选择后者，则必须远离
天国般的舒坦，苦苦求索。
当故事完结，所获几何？
幸或不幸，劳作已留下深深印记：
古来的困惑，如洗的钱囊，
白日的虚荣，夜晚的自责……

(威廉·巴特勒·叶芝，《选择》)

献给我的妻子 Begoña 以及两个孩子 Leonardo 和 Adriano。
献给我的父母 Garciana 和 Santiago。

——Ricardo García

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中，及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著，一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段，是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用，离不开知识的传播：我们从事科学研究，得到了“数据”（论文），这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析，使之形成体系并付诸实践，才变成“知识”。信息和知识如果不能交流，就没有用处，所以需要“传播”（出版），这样才能被更多的人“应用”，被更有效地应用，被更准确地应用，知识才能产生更大的社会效益，国家才能在越来越高的水平上发展。所以，数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展，这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中，知识的传播，无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪，我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面，已经大大地落后于科技发达国家，其中的原因有许多，我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同：中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识，将其变成具有系统性的知识结构。所以，很多学科领域的第一本原创性“教科书”，大都来自欧美国家。当然，真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力，更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一，其对经济和社会发展所产生的潜在影响，已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）会刊在 2006 年 12 月评论：“现在的发达国家如果不发展纳米科技，今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此，世界各国，尤其是科技强国，都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技，给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前，各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国，纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此，国家纳米科学中心与科学出版社共同发

起并组织出版《纳米科学与技术》，力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性，全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标，将涵盖纳米科学技术的所有领域，全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识；并长期组织专家撰写、编辑出版下去，为我国纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等，提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新，也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台，这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一)，而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好，从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会，感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您，尊贵的读者，如获此书，开卷有益！



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

译者序

纳米科学与技术是当今前沿基础科学和高新技术研究中最具有发展潜力的领域之一，也是国际科技竞争的战略制高点。在纳米科技发展过程中，以电子显微术、扫描探针显微术及超分辨光学显微术为核心的纳米表征与测量技术起到了关键性的作用。目前，以扫描隧道显微术(scanning tunneling microscopy, STM)、原子力显微术(atomic force microscopy, AFM)为核心的一系列扫描探针显微术(scanning probe microscopy, SPM)已经发展成为基础科学及技术应用研究中探测微纳米尺度物质结构、性质及功能的核心工具之一。目前，振幅调制原子力显微术(amplitude modulation atomic force microscopy, AM-AFM)是使用最为广泛的扫描探针显微技术；它也可以作为微纳米尺度下的“眼”和“手”与其他表征和测量技术相结合，具有非常广阔的发展和空间。

里卡多·加西亚(Ricardo García)教授是国际知名 AFM 专家，所撰写的 *Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy* 为我们呈现了一部该领域的经典之作，该书既包含原子力显微镜的基础理论及技术应用方面的详细论述，又涵盖了原子力显微术最新前沿技术进展，内容全面丰富，极具时代气息，非常有利于从事前沿研究工作的科学工作者深刻理解振幅调制原子力显微术，亦可作为纳米科学与技术、凝聚态物理、物理化学以及材料科学等相关课程的教科书和参考书。全书共分为 10 章，主要由程志海、裘晓辉负责全书的翻译，郑志月和许瑞负责索引的翻译及译稿的校对和审定。在此过程中，感谢责任编辑顾英利和李丽娇为本书的出版付出的辛勤劳动，感谢吴树仙老师的相关帮助。感谢中国科学院“引进杰出技术人才”、“卓越青年科学家”及中国科学院青年创新促进会和中国科学院科研装备研制项目的支持。由于译者水平及经验有限，译本中的不妥和疏漏之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

译者

国家纳米科学中心

中国科学院纳米标准与检测重点实验室

2016 年 1 月

前 言

本书有两个目标。其一，描述振动针尖与样品原子间的物理力是如何转换成振幅和相位偏移变化的。其二，旨在解释如何能从这些变化中得到一幅高分辨率的图像以及提取关于样品表面性质的信息。

1993年春季，我第一次进行了振幅调制 AFM 实验，当时我是一名与 Carlos Bustamante 一起工作的博士后。AFM 在生物学中的应用方面，Bustamante 的实验室处于前列，轻敲模式 AFM 正在以前所未有的分辨率给出 DNA 和单个蛋白质分子在液体中的图像。实验室的学术氛围生气勃勃，大家经常就图像分辨率展开热烈的讨论，有时侧重探讨样品制备，有时讨论探针的尺寸和使用寿命。大家对微悬臂动力学所知甚少，通常人们认为一台显微镜能够给出如此令人印象深刻的图像，其背后必定有坚实的理论支撑。经过几年的艰苦努力，人们逐步认识到进一步提高 AFM 横向分辨率以及实现材料性质表征需要更好地理解微悬臂探针的动力学。

大约三年前，Wiley-VCH 的一位编辑邀我撰写一本关于振幅调制 AFM 的书。对此，我思量再三，现在是写这样一本书的合适时机吗？在 21 世纪的初期，是否值得投入时间和精力来写这样一本科学书籍？写作的过程并不是一帆风顺，很多次由于意识到自己对动态 AFM 的知识了解并不全面均衡而必须暂时停下写作。大概花了八个月的时间，才进入了稳定的写作节奏。有时，特别是处在不同提交截止期限的压力下，我进行了内省。最终，从本科和研究生时期就萦绕在心里的强烈愿望战胜了其他职业方面的考虑。

本书内容既可以满足原子力显微术初学者的要求又适于专家学者参考。每一章都以对整章内容的概述为开始，大多数章节都可以独立阅读。第 1 章给出了振幅调制原子力显微术的历史发展脉络。第 2 章总结了正确操作原子力显微镜所需掌握的基本知识。第 3 章介绍了针尖-表面间相互作用力。第 4 章和第 5 章对大气环境下的微悬臂动力学进行了讨论。第 6 章讨论了微悬臂在液体环境下的动力学。第 7 章讨论了原子力显微术的相位成像的理论基础和应用。第 8 章描述了影响 AFM 仪器横向和纵向分辨率的因素。第 9 章主要讨论使用多个模式或谐振的

多频原子力显微术。最后，第 10 章给出了 AFM 在形貌成像之外的一些应用，如纳米刻蚀、近场光学以及分子识别成像等。

直接或间接地帮助我理解和掌握原子力显微术的人数比我能想起来的多很多。这里，我特别想感谢和我一起研究探讨过动态原子力显微术方方面面的研究生们。Javier Tamayo、Alvaro San Paulo 以及 Tomás R. Rodríguez 是第一批参与到微悬臂动力学理论模拟工作的研究生，他们都是才华横溢的开拓者。Nicolás F. Martínez、José R. Lozano、Christian Dietz 以及 Elena T. Herruzo 将振幅调制原子力显微术扩展到了多频领域。我也要感谢那些使用过这些技术的研究生和博士后们。Monserrat Calleja、Marta Tello 以及 Ramsés Martínez 做了几个关键性的实验，具体实现了 AFM 在纳米刻蚀方面的潜力。Javier Martínez、Carlos Gómez、Nuria S. Losilla、Jorge R. Ramos 以及 Marco Chiesa 参与完成了一些 AFM 起关键作用的课题。

我非常享受许多同事在工作上的友谊和学术探讨，特别是 Carlos Bustamante、Arvind Raman、Roger Proksch、Fabio Biscarini、José M. Soler、Rubén Pérez、Ozgun Sahin、Arturo Baró、Peter Hinterdorfer、Ali Passian、Julio Gómez、Alexis Baratoff。1997 年，Ron Reifenberger 曾在作者实验室做了一次短期学术访问。他对作者在 AFM 模拟方面工作的真诚评价是我在动态原子力显微术方面继续保持兴趣的动力之一。

符号的使用以及描述特定概念的术语的择定是写作中事先未料到的挑战。Robert Gomer 的《场致发射与场电离》(*Field Emission and Field Ionization*)和 Jacob Israelachvili 的《分子间力和表面力》(*Intermolecular and Surface Forces*)为本书提供了一些例子和样板。

里卡多·加西亚
特雷斯坎托斯，西班牙
2010 年 2 月 25 日

符 号 表

A	amplitude 振幅
A_{sp}	set point amplitude 设定振幅
A_0	free amplitude 自由振幅
a	contact radius 接触半径
a_0	intermolecular distance 分子间距
B	frequency bandwidth 频率带宽
d	instantaneous tip-surface distance 瞬时针尖-表面间距离
E, E_{eff}	Young's modulus 杨氏模量
E_{dis}	energy dissipated per cycle 单位周期的能量耗散
F_{ad}	adhesion force 黏附力
F_{DMT}	force as given by the DMT model DMT 模型给出的力
F_{ts}	tip-surface force 针尖-表面间力
F_{vdW}	van der Waals force 范德华力
F_0	external driving force 外部激励力
f	frequency 频率
G	shear modulus 剪切模量
g	gain factor in Q -control 品质因数控制中的增益
H	Hamaker constant Hamaker 常数
h	cantilever thickness 微悬臂厚度
I	area moment of inertia 面积惯性矩
k	force constant 力常数
k_B	Boltzmann constant 玻尔兹曼常数
k_n	force constant n th eigenmode n 阶本征模式的力常数
L	cantilever length 微悬臂长度
l	lateral resolution 横向分辨率
m_c	cantilever mass 微悬臂质量
m^*	effective mass 有效质量
Q	quality factor 品质因数
Q_n	quality factor n th eigenmode n 阶本征模式的品质因数

R, R_t	tip's radius 针尖半径
T	period of the oscillation 振荡周期
t	time 时间, 时刻
V	external voltage 外加电压
W	cantilever width 微悬臂宽度
$w(x, t)$	deflection of a continuous cantilever 连续微悬臂的偏转
z	instantaneous cantilever deflection 瞬时微悬臂偏转
z_0	average cantilever deflection 平均微悬臂偏转
z_c	average tip-surface distance 平均针尖-样品间距
γ	effective force damping factor, surface tension 有效力耗散系数, 表面张力
δ	indentation 压入深度
ϵ	dielectric constant, strain 介电常数, 应变
\mathcal{H}_n	real root of the characteristic equation of cantilever ($1 + \cos \mathcal{H}_n \cosh \mathcal{H}_n = 0$) 悬臂梁特征方程的实根
ρ	cantilever density 微悬臂密度
ρ_f	density of the fluid 流体密度
ϕ	phase shift of the tip's oscillation 针尖振荡的相位
φ	phase shift in Q -control 品质因数控制中的相位
ω	excitation angular frequency 激励的角频率
ω_0	fundamental angular frequency 基频角频率
ω_n	angular frequency of an eigenmode or higher harmonic 本征模式或高次谐波的角频率

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

译者序

前言

符号表

第 1 章 导论	1
1.1 原子力显微术的诞生	1
1.2 原子力显微术的发展阶段与里程碑	1
1.2.1 早期发展(1987—1992 年)	2
1.2.2 探索与拓展(1993—1999 年)	2
1.2.3 微悬臂探针动力学(2000—2006 年)	3
1.2.4 多频原子力显微术(2007 年至今)	4
1.3 轻敲模式或振幅调制原子力显微术	4
1.4 其他动态原子力显微术	5
1.4.1 频率调制原子力显微术	5
1.4.2 振幅调制与频率调制原子力显微术的对比	6
参考文献	6
第 2 章 仪器与基础概念	13
2.1 概述	13
2.2 振幅调制原子力显微术	13
2.3 振幅调制原子力显微镜的基本组成	13
2.3.1 反馈控制器	14
2.3.2 光束反射式偏转检测技术	15
2.3.3 其他偏转检测技术	17
2.3.4 针尖-样品运动系统	17
2.3.5 图像获取与显示	18
2.4 微悬臂探针系统	19

2.4.1	微悬臂	19
2.4.2	针尖	21
2.4.3	微悬臂探针振荡的激励	22
2.5	校正标准	22
2.5.1	光学灵敏度	23
2.5.2	微悬臂力常数的校准	23
2.6	常规实验曲线	25
2.6.1	大气和液体环境下的共振曲线	25
2.6.2	振幅和相位偏移与距离的关系曲线	26
2.7	位移与距离	27
	参考文献	28
第3章	针尖-表面间相互作用力	33
3.1	概述	33
3.2	范德华力	34
3.3	机械接触力	35
3.3.1	Derjaguin-Muller-Toporov 模型	36
3.3.2	Johnson-Kendall-Roberts 模型	37
3.4	毛细力	38
3.5	液体环境下的力	39
3.5.1	静电双层力	40
3.5.2	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek 力	40
3.5.3	溶剂化力	41
3.5.4	水溶液中的其他力	42
3.6	静电力	42
3.7	非保守力	43
3.8	净针尖-表面间相互作用力	44
3.8.1	存在表面黏附回滞的硬质材料	45
3.8.2	黏弹性材料	45
	参考文献	45
第4章	振幅调制原子力显微镜的基础理论	50
4.1	概述	50

4.2	运动方程	50
4.3	点质量模型：基础方面	52
4.3.1	谐振子	53
4.3.2	弱扰动下的谐振子动力学	55
4.4	点质量模型：解析近似	56
4.4.1	扰动下的谐振子	57
4.4.2	Wang 模型	58
4.4.3	位力能量耗散方法	58
4.5	顶点力与平均力	59
4.5.1	顶点力	61
4.5.2	平均力	61
4.6	点质量模型：数值解	61
4.6.1	吸引和排斥相互作用区	62
4.6.2	小于共振频率的微悬臂激励	63
4.7	有效模型	63
	附录：Runge-Kutta 法	64
	参考文献	64
第 5 章	振幅调制原子力显微术的高等理论	71
5.1	概述	71
5.2	品质因数控制技术	71
5.3	非线性动力学	73
5.4	连续微悬臂梁模型	75
5.4.1	一维模型	76
5.5	点质量模型和连续模型的等价性	79
5.6	系统理论描述	80
5.7	力的重建方法：力与距离的关系曲线	81
5.7.1	Lee-Jhe 法	82
5.7.2	Hölscher 法	83
5.8	时间分辨的力	85
5.8.1	加速度	85
5.8.2	高次谐振方法	85

5.8.3 直接测量时间分辨的力	86
参考文献	87
第6章 液体环境下的振幅调制原子力显微术	95
6.1 概述	95
6.2 液体中微悬臂动力学的定量描述	95
6.2.1 远离表面的动力学	95
6.2.2 靠近表面的动力学	96
6.3 液体中的相互作用力	99
6.4 一些实验和理论方面的考虑	100
6.5 液体中动态原子力显微术的理论描述	101
6.5.1 解析描述: 远离表面	101
6.5.2 解析和数值描述: 存在针尖-表面间相互作用力	103
6.5.3 半解析模型	103
6.5.4 有限元模拟	106
参考文献	107
第7章 原子力显微术中的相位像	111
7.1 概述	111
7.2 原子力显微术中的相位成像	111
7.3 AFM 相位成像的理论描述	115
7.3.1 原子级的相位成像: 高品质因数	115
7.3.2 一般相位成像: 低品质因数	117
7.4 纳米尺度下能量耗散的测量	117
7.4.1 能量耗散与可观测量	118
7.4.2 能量耗散过程的辨识	119
7.4.3 原子和纳米尺度下能量耗散的过程	120
参考文献	121
第8章 分辨率、噪声与灵敏度	128
8.1 概述	128
8.2 空间分辨率	128
8.2.1 垂直分辨率与噪声	128
8.2.2 横向分辨率	130