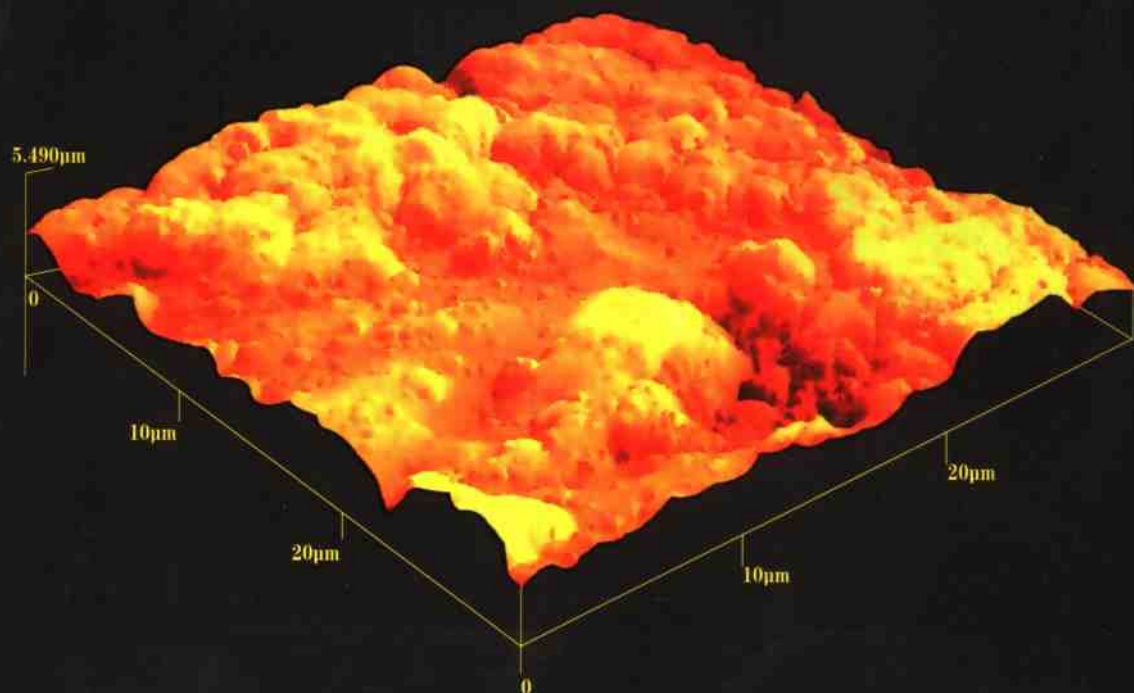


SCANNING PROBE MICROSCOPY
PRINCIPLES AND APPLICATIONS

扫描探针显微技术 理论与应用

彭昌盛 宋少先 谷庆宝 编著

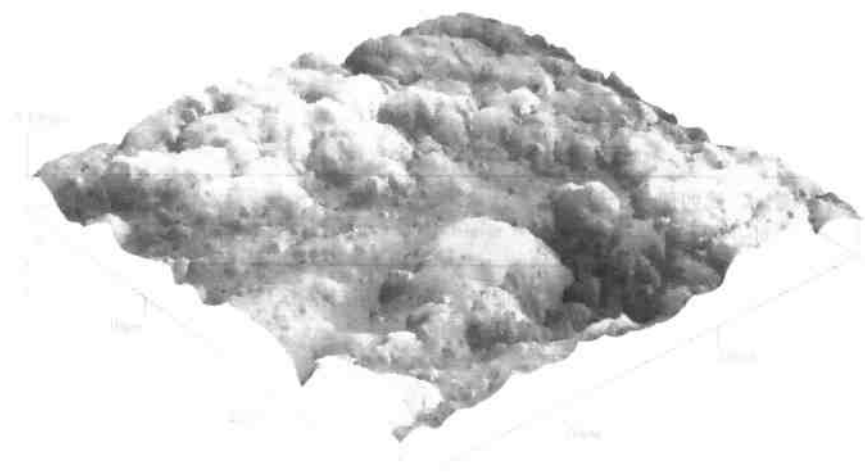


化学工业出版社

SCANNING PROBE MICROSCOPY
PRINCIPLES AND APPLICATIONS

扫描探针显微技术 理论与应用

—— 彭昌盛 宋少先 谷庆宝 编著 ——



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

扫描探针显微技术理论与应用/彭昌盛, 宋少先,
谷庆宝编著. —北京: 化学工业出版社, 2007. 3
ISBN 978-7-122-00045-3

I. 扫… II. ①彭…②宋…③谷… III. 扫描电
子显微镜 IV. TN16

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 029790 号

责任编辑: 傅四周 孟 嘉
责任校对: 顾淑云

文字编辑: 林 媛
装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市延风装订厂
720mm×1000mm 1/16 印张 14½ 字数 242 千字
2007 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

扫描探针显微镜是一个包括扫描隧道显微镜、原子力显微镜、扫描近场光学显微镜、静电力显微镜、磁力显微镜等 20 多个品种的庞大显微镜家族。这类显微镜的问世不仅仅是显微技术的长足发展，而且标志着 一个科技新纪元——纳米科技时代的开始。自问世以来，这类显微镜在物理学、化学、医学、生物学、微电子学与材料科学等领域获得了极为广泛的应用，并一直是国内外科技人员研究的热点。目前在国外，尤其是一些发达国家，原子力显微镜及相关技术已经成为理工科高年级本科生和研究生的必修课程；我国目前也有很多高校和科研院所购买了此类显微镜用于科学研究。随着我国经济的发展，扫描探针显微镜将会在我国得到进一步的普及和推广。

本书可作为理工及医学类专业研究生和高年级本科生的必修课或选修课教材，同时也可作为生物、医药、材料、纳米技术、计算机基础研究等领域科研工作者的参考书。本书结合国内外的最新理论和设备发展，以及作者的研究成果，同时在写作过程中吸收了前辈学者和同行的研究成果，书中引用的文献基本都注明了出处，但也有一小部分因融合各家成果，难以一一注明，特在此声明。

自 1981 年扫描隧道显微镜发明到现在这短短 20 多年，扫描探针显微镜家族一直在不断发展壮大，新的理论和科研成果不断出现，涉及很多全新的领域，有些问题尚未有统一的认识。本书仅代表作者的观点，可能存在一些不足之处，恳请读者能帮助指出，以便今后改正。

彭昌盛

2006 年 8 月 12 日

目 录

第 1 章 显微镜的发展历史	1
1.1 光学显微镜	1
1.2 电子显微镜	6
1.3 扫描探针显微镜	11
参考文献	20
第 2 章 扫描隧道显微镜	22
2.1 历史发展	22
2.2 STM 的原理与结构	28
2.2.1 量子隧道效应	28
2.2.2 压电效应与压电陶瓷	31
2.3 STM 的系统组成	33
2.3.1 探针扫描系统	33
2.3.2 STM 针尖的制备与处理	35
2.3.3 电流检测与反馈系统	38
2.3.4 针尖趋近系统	38
2.3.5 振动隔离系统	40
2.3.6 数据处理与显示系统	41
2.4 STM 工作模式	42
2.4.1 基本模式	42
2.4.2 衍生模式	44
2.5 STM 的发展	49
参考文献	51
第 3 章 原子力显微镜	53
3.1 简介	53
3.2 AFM 原理与结构	57

3.2.1	AFM 与 STM 原理之比较	57
3.2.2	AFM 的组成	58
3.3	AFM 力监测器	59
3.3.1	力传感器	60
3.3.2	光电检测器	68
3.4	AFM 的工作模式	69
3.4.1	接触模式	71
3.4.2	非接触模式	72
3.4.3	轻敲模式	72
3.4.4	相位成像模式	73
3.4.5	轻敲抬高模式	77
3.5	力-距离曲线	77
	参考文献	83
第 4 章	扫描近场光学显微镜	86
4.1	历史	87
4.2	原理与结构	90
4.2.1	近场与远场	90
4.2.2	SNOM 结构	93
4.3	SNOM 探针	96
4.3.1	光纤探针的基本结构	96
4.3.2	探针形状与小孔粗糙度	97
4.3.3	SNOM 探针的制备	98
4.4	针尖-样品间距离的控制	102
4.4.1	SNOM 的工作模式	102
4.4.2	SNOM 的衬度类型	103
4.4.3	SNOM 针尖-样品间距离的控制方法	105
4.5	商用 SNOM	107
4.6	应用	108
4.6.1	高分辨率光学成像	108
4.6.2	数据存储	111
4.6.3	局域光谱	111
4.6.4	生命科学应用及单个分子探测	112

参考文献	115
第 5 章 其他扫描探针显微镜	118
5.1 磁力显微镜	119
5.1.1 MFM 工作原理	119
5.1.2 MFM 与其他显微镜的比较	120
5.1.3 MFM 的应用	121
5.2 静电力显微镜	125
5.2.1 EFM 原理	125
5.2.2 EFM 的应用	127
5.2.3 扫描电容显微镜	128
5.3 摩擦力显微镜	129
5.4 扫描热显微镜	133
5.5 扫描离子电导显微镜	135
参考文献	135
第 6 章 扫描探针显微镜的问题及解决方法	138
6.1 微悬臂弹性常数的计算	138
6.1.1 微悬臂弯曲变形弹性常数的计算	138
6.1.2 微悬臂扭曲变形弹性常数的计算	148
6.2 针尖与样品间的相互作用	155
6.2.1 力-距离曲线	155
6.2.2 微悬臂黏附颗粒	157
6.3 针尖污染与清洁	162
6.3.1 污染针尖的鉴别方法	162
6.3.2 污染针尖的清洁方法	163
6.4 针尖改性(针尖疏水化)	165
6.4.1 亲水和疏水的 AFM 针尖	165
6.4.2 针尖的疏水化处理	166
6.5 AFM 在液相环境中的操作	167
6.5.1 空气环境与液相环境的比较	167
6.5.2 AFM 在液相环境中工作时需注意的事项	168
6.5.3 扫描模式与水化膜对扫描成像的影响	171
6.6 图像的失真分析与解释	173

6.6.1 针尖宽化与细化效应	174
6.6.2 图像异常——针尖-样品间的角度	174
6.6.3 图像异常——针尖残缺	176
6.6.4 图像异常——针尖太大	176
6.6.5 $x-y$ 轴的线性校正	178
6.6.6 其他导致扫描图像失真的原因	179
6.7 增大 SPM 的扫描范围	179
参考文献	180
第 7 章 扫描探针显微镜的应用	183
7.1 高分辨率扫描成像	183
7.2 原子分子搬迁	188
7.2.1 搬迁方式	188
7.2.2 原子分子搬迁举例	191
7.2.3 分子操纵	194
7.2.4 构造新的功能分子和单分子器件	196
7.3 微机械加工	198
7.3.1 表面检测	198
7.3.2 表面纳米加工	199
7.4 高密度存储	203
7.4.1 概述	203
7.4.2 信息存储材料	204
7.4.3 信息存储技术	209
7.5 在线监测	214
7.5.1 生物活体的在线监测	214
7.5.2 物理化学反应过程的在线监测	215
7.6 其他领域的应用	217
7.6.1 生物医学	217
7.6.2 膜科学	218
7.6.3 环境科学	219
参考文献	220

人类很早以前就有探索微观世界奥秘的要求，但是苦于没有理想的工具和手段。由于人的眼睛在构造上的限制，一般而言，当两个物体相距超过 0.2mm 时，肉眼才能区分出来。因此，要观察一个微小物体的构造，通常需要依靠显微镜（或放大镜）来协助，而其中有三个重要的因素会直接影响人们所看到影像的清晰度，分别是放大倍率（magnification）、对比度（contrast）和分辨率（resolving power, resolution）。放大倍率是指透过显微镜后物体所呈现的影像与实物大小的比值，很显然，影像必须能够大至超过 0.2mm 以上，方可为肉眼所见；而对比度则为主体与背景明暗差别的程度，通常较高对比度的影像较为清晰；至于分辨率则为—光学系统中所能区分两点间最小距离的能力。例如，人的眼睛为一光学系统，当两个小点接近至小于 0.2mm 时，肉眼即无法加以分辨，因此 0.2mm 称为肉眼的最高分辨率（参见阅读材料 1.1）。

显微镜（microscope）是用于放大微小物体为人的肉眼所能看到的仪器，大体上可以分为三大类：光学显微镜（optical microscopy, OM），电子显微镜（electron microscopy, EM），扫描探针显微镜（scanning probe microscopy, SPM）。

1.1 光学显微镜

光学显微镜又被称为第一代显微镜。很早以前，人们就知道某些光

学装置能够“放大”物体，比如在《墨经》里面就记载了能放大物体的凹面镜^[1]。早在公元前一世纪，人们就已发现通过球形透明物体去观察微小物体时，可以使其放大成像。后来逐渐对球形玻璃表面能使物体放大成像的规律有了认识。至于凸透镜是什么时候发明的，现在已经无法考证。凸透镜——有的时候人们把它称为“放大镜”能够聚焦太阳光，也能让人看到放大后的物体。单个凸透镜能够把物体放大几十倍，但这还远远不足以让人们看清某些物体的细节。

1590年，荷兰眼镜制造商詹森（Zaccharias Janssen）和他的儿子 Hans Janssen 制造出类似显微镜的放大仪器。1610年前后，意大利的伽利略（Galileo Galilei, 1564—1642）和德国的开普勒（Johannes Kepler, 1571—1630）在研究望远镜的同时，改变物镜和目镜之间的距离，得出合理的显微镜光路结构，当时的光学工匠遂纷纷从事显微镜的制造、推广和改进。当伽利略用自己制造的显微镜观察昆虫的眼睛时，发现了昆虫具有复眼结构。1660年，意大利医生马尔比基（Marcello Malpighi, 1628—1694）用显微镜研究了青蛙的毛细血管；1663年，英国的罗伯特·虎克（Robert Hooke, 1635—1703）在显微镜中加入粗动和微动调焦机构、照明系统和承载标本片的工作台，巧妙地利用透镜的组合，制造了复式显微镜，开辟了显微镜研究方面新的发展方向^[2]。1675年，荷兰生物学家安东尼·冯·列文虎克（Anthony Von Leeuwenhoek, 1632—1723）用显微镜发现了十分微小的原生动物和红细胞，甚至用显微镜研究动物的受精作用。列文虎克掌握了很高的磨制镜片的技艺，制成了当时世界上最精致的可以放大270倍的显微镜。1673~1677年期间，列文虎克制成单组放大镜式的高倍显微镜，其中有九台保存至今，如图1.1。19世纪，高质量消色差浸液物镜的出现，使显微镜观察微细结构的能力大为提高。1827年，阿米奇（G. D. Amici, 1786—1863）第一个采用了浸液物镜；19世纪70年代，德国人阿贝（Ernst Abbe, 1840—1905）奠定了显微镜成像的古典理论基础。这些都促进了显微镜制造和显微观察技术的迅速发展，并为19世纪后半叶包括科赫（Robert Koch, 1843—1910）、巴斯德（Louis Pasteur, 1822—1895）等在内的生物学家和医学家发现细菌和微生物提供了有力的工具。在显微镜本身结构发展的同时，显微观察技术也在不断创新：1850年出现了偏光显微术；1893年出现



图 1.1 各种不同时期的光学显微镜

了干涉显微术；1935 年荷兰物理学家泽尔尼克（Frits Frederik Zernike, 1888—1966）创造了相衬显微术，他为此在 1953 年获得了诺贝尔物理学奖。古典的光学显微镜只是光学元件和精密机械元件的组合，它以人眼作为接收器来观察放大的像。后来在显微镜中加入了摄影装置，以感光胶片作为可以记录和存储的接收器。现代又普遍采用光电元件、电视摄像管和电荷耦合器等作为显微镜的接收器，配以微型电子计算机后构成完整的图像信息采集和处理系统。

与 19 世纪的显微镜相比，现在人们使用的普通光学显微镜基本上没有什么改进，光学显微镜的放大成像原理如图 1.2 所示。原因很简单，光学显微镜已经达到了分辨率的极限。

普通光学显微镜通过提高和改善透镜的性能，使放大率达到 1000～1500 倍左右，但一直未超过 2000 倍。这是由于普通光学显微镜的放大

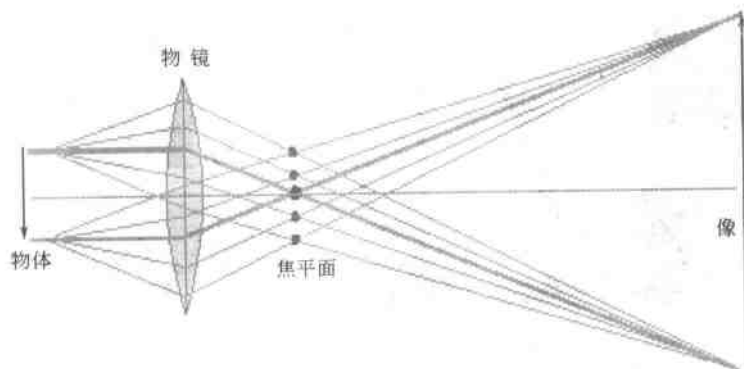


图 1.2 光学显微镜的放大成像原理

能力受到可见光波长的限制。光具有波粒二象性 (wave motion)，当两个光波相遇时会发生干涉 (interference) 现象。另外，当光波遇到障碍物时，尤其是在穿过小孔时，会有绕射 (diffraction) 现象。由于干涉与绕射的作用，使得光线在经过一孔径 (aperture) 成像时，人们所见到的不是一个光点，而是一个个同心的圆环，称之为艾里 (George Biddell Airy, 1801—1892) 斑 (Airy disk)，埃氏光环的大小与孔径大小、波长长短均有关联，此即影响分辨率的主要原因。根据瑞利 (J. W. S. Rayleigh, 1842—1919) 准则，当两点之间的距离 (δ) 达到一定值时才能被人眼分辨出来，此 δ 值即为光学显微镜的最高分辨率， δ 值的大小受到波长 (λ) 和目镜孔角 (α ，亦称孔径角) 的限制^[3]：

$$\delta = \frac{0.612\lambda}{n \sin \alpha} \quad (1.1)$$

式中， δ 为显微镜的分辨率 (resolution)； λ 为波长 (wavelength)； n 为折射率 (refractive index)； α 为孔径角 (angular aperture)。

各种物质的折射率如表 1.1 所示^[4]，透镜的最大孔径角 $\alpha = 70^\circ \sim 75^\circ$ ，在介质为油的情况下， $n = 1.5$ ，其数值孔径 $n \sin \alpha = 1.25 \sim 1.35$ ，由此式 (1.1) 可简化为：

$$\delta \approx \frac{\lambda}{2} \quad (1.2)$$

表 1.1 不同物质的折射率

物质名称 (液体)	分子式 (符号)	折射率	物质名称 (晶体)	分子式 (符号)	折射率	物质名称 (光学玻璃)	分子式 (符号)	折射率
丙醇	CH_3COCH_3	1.3593	冰	H_2O	1.313	冕牌玻璃	K6	1.51110
甲醇	CH_3OH	1.3290	氟化镁	MgF_2	1.378		K8	1.51590
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.3618	石英	SiO_2	1.544		K9	1.51630
苯	C_6H_6	1.5012	氧化镁	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.559	重冕玻璃	ZK6	1.61263
二硫化碳	CS_2	1.6276	锆石	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	1.923		ZK8	1.61400
四氯化碳	CCl_4	1.4607	硫化锌	ZnS	2.356	钡冕玻璃	BaK2	1.53988
三氯甲烷	CHCl_3	1.4467	方解石	$\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$	1.658	火石玻璃	F1	1.60328
乙醚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	1.3538	钙黄长石	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1.669	钡火石玻璃	BaF8	1.62590
甘油	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	1.4730	菱镁矿	$\text{ZnO} \cdot \text{CO}_2$	1.700	重火石玻璃	ZF1	1.64752
松节油		1.4721	刚石	Al_2O_3	1.768		ZF5	1.73977
橄榄油		1.4763	淡红银矿	$3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$	2.979		ZF6	1.75496
水	H_2O	1.3330	熔凝石英	SiO_2	1.45843			

这说明,显微镜的分辨率取决于可见光的波长,而可见光的波长范围为 $400 \sim 760\text{nm}$ (如图 1.3 所示),故对于光学显微镜来说,其最高分辨率大约为 200nm ^[5,6]。但是人们必须认识到根据 Raleigh 准则计算得到的光学显微镜的最高分辨率 (200nm) 是在假设镜片没有瑕疵并在没有考虑偏差的条件下得到的,而实际应用的光学显微镜很难做到 (参见阅读材料 1.1)。



图 1.3 可见光及紫外线波长

如上所述,虽然光学显微镜从发明到现在已经有了很大的发展,但其光学聚焦原理基本未变。理论上,根据数学公式推算,光学显微镜的分辨率只能达到所使用可见光波长的一半。一般所使用的光学显微镜其最高分辨率为 $0.2\mu\text{m}$,比肉眼小一千倍,因此一千倍即称为光学显微镜的最大有效放大倍率(maximum useful magnification)。虽然在使用光学显微镜时,放大倍率常可超过一千倍,但其实在这倍数以上,人们所看到的只是一个模糊的放大影像,并未观察到更微小的构造,所以超过千倍以上的倍数称为无效放大倍率(empty magnification)。要想看到组成物质的最小单位——原子,光学显微镜的分辨本领还差 $3\sim 4$ 个量级。为了从更高的层次上研究物质的结构,必须另辟蹊径,创造出功能更强的显微镜。

根据光学理论,为进一步提高分辨率,唯一的可能是利用短波长的射线。例如用紫外线($\lambda=100\sim 400\text{nm}$)作光源,但分辨率也仅能提高一倍左右。曾有人提出利用 X 射线和 γ 射线,但在技术上实现起来比较困难,没有很大发展。直到 20 世纪初,电子的波动性被发现后,电子很快就被用来作为提高显微镜分辨率的新光源,从而诞生了第二代显微镜——电子显微镜。

1.2 电子显微镜

电子显微镜被称之为第二代显微镜,是根据电子光学原理,用电子束和电子透镜代替光束和光学透镜,使物质的细微结构在非常高的放大倍数下成像的仪器。

进入 20 世纪,光电子技术得到了长足的发展,20 世纪 20 年代法国科学家德布罗意(Louis Victor De Broglie, 1892—1987)发现电子也具有波动性,其波长与能量有确定关系,能量越大波长越短^[7]。比如电子被 1000V 的电场加速后,其波长是 0.0388nm ,用 100000V 电场加速后波长只有 0.00387nm 。于是科学家们就想到是否可以用电子束来代替光波?这是电子显微镜即将诞生的一个先兆。

已知电子束具有波动性,对于运动速度为 v ,质量为 m 的电子,

其波长 $\lambda = h/mv$ 。一个初速度为零的电子，在电场中从电位为零处开始运动，因受加速电压 u （阴极和阳极之间的电位差）的作用获得运动速度为 v ，那么加速每个电子所做的功（ eu ）就是电子获得的全部动能，即

$$eu \approx \frac{mv^2}{2} \quad (1.3)$$

加速电压与电子波长的关系如表 1.2 所示。

表 1.2 加速电压与电子波长的关系

加速电压/kV	电子波长/Å	加速电压/kV	电子波长/Å
1	0.388	100	0.0387
10	0.122	500	0.0142
50	0.0536	1000	0.00687

注：1 Å = 10^{-10} m。

从表 1.2 中的数据可以看出，只要能使加速电压提高到一定值就可得到波长很短的电子。正是这一原因，用高压加速电子就成为近代电镜的最重要特点，用这样的电子束作为照明源就可显著提高显微镜的分辨本领。问题是能否制造出使电子束聚焦成像的透镜。

用电子束来制造显微镜，关键是找到能使电子束聚焦的透镜，因为光学透镜是无法汇聚电子束的。1926 年，德国科学家蒲许（H. Busch）提出了关于电子在磁场中运动的理论^[6]，他指出：“具有轴对称性的磁场对电子束来说起着透镜的作用”。这样，蒲许就从理论上解决了电子显微镜的透镜问题。因为对电子束来说，磁场显示出透镜的作用，所以称为“磁透镜”。

1932 年，德国柏林工科大学高压实验室指导老师克诺尔（Max Knoll, 1897—1969）与年轻的研究员鲁斯卡（Ernst Ruska, 1906—1988）在蒲许的理论基础上开始探索电子显微镜实现的可能性，在阴极射线示波器上装上了能起到透镜作用的线圈，成功得到了铜网的放大像——第一次由电子束形成的电子像。当时的加速电压为 7 万伏，最初放大率仅有 12 倍。尽管放大率微不足道，但它雄辩地用实验证实了使用电子束和磁场透镜可形成与光学像相同的电子像。由此电子

显微镜法便被正式确立。1933年,科技工作者提出了用“极靴”来代替前述的长线圈,从而制成了短焦距电子透镜,放大率自然得到了提高。把一个短焦距透镜作为物镜,另一个短焦距透镜作为投影镜,组合制成了二极放大的电子显微镜,经过不断地改进,鲁斯卡在1933年获得了金属箔和纤维的1万倍的放大像,制造出了世界上第一台透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)。1937年,鲁斯卡应西门子公司邀请建立了超显微镜学实验室;1939年,西门子公司制造出世界上最早的实用电子显微镜,分辨率达到3nm,并投入批量生产。电子显微镜的出现使人类的洞察能力提高了好几百倍,不仅看到了病毒,而且看见了一些大分子,甚至经过特殊制备的某些类型材料样品里的原子,也能够被看到。20世纪40年代,美国的希尔用消像散器补偿电子透镜的旋转不对称性,使电子显微镜的分辨率有了新的突破,逐步达到了现代水平。1952年,英国工程师Charles Oatley (1904—1996)制造出了第一台扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)^[6]。

电子显微镜是20世纪最重要的发明之一。由于电子的速度可以加速至很高,因此电子显微镜的分辨率可以达到纳米级(10^{-9}m)。很多在可见光下看不见的物体——例如病毒在电子显微镜下现出了原形。在中国,1958年研制成功透射式电子显微镜,其分辨本领为3nm,1979年又制成分辨本领为0.3nm的大型电子显微镜^[8,9]。电子显微镜的发展简史可用表1.3概括,图1.4和图1.5给出了TEM和SEM的工作原理。

表 1.3 电子显微镜的发展简史

年 份	大 事 记
1924	德布罗意(L. V. De Broglie)提出波粒二象性假说
1926	蒲许(H. Busch)发现了旋转对称,不均匀的磁场可以聚焦电子束
1933	德国的克诺尔(Knoll)和鲁斯卡(Ruska)研制出第一台透射电子显微镜(TEM)
1939	德国西门子公司生产出第一批商用透射电子显微镜(TEM)
1950	开始生产高压电镜(点分辨率优于0.3nm,晶格条纹分辨率优于0.14nm)
1952	英国的 Charles Oatley 制造出了第一台扫描电子显微镜(SEM)
1956	门特(Menter)发明了多束电子成像方法,开创了高分辨电子显微术

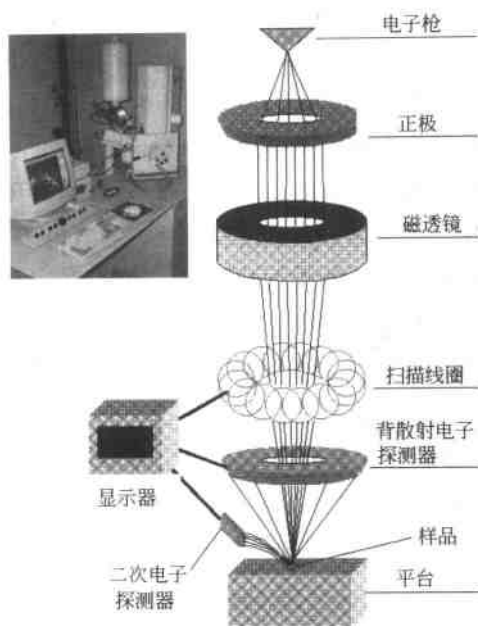


图 1.4 扫描电子显微镜 (SEM) 工作原理

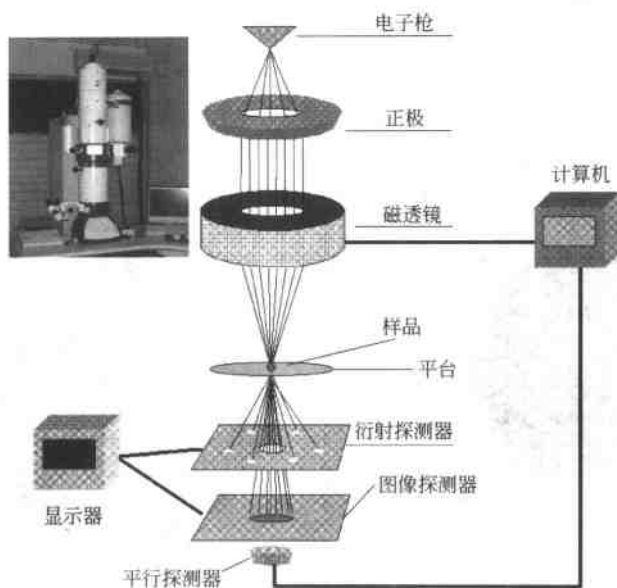


图 1.5 透射电子显微镜 (TEM) 工作原理