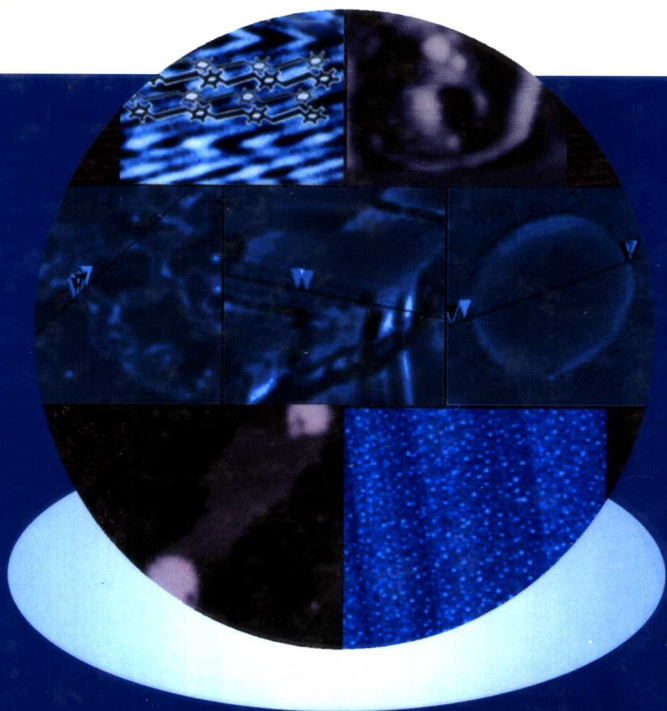




国家科学技术学术著作出版基金资助出版

扫描探针显微术 应用进展

朱传凤 王琛 著



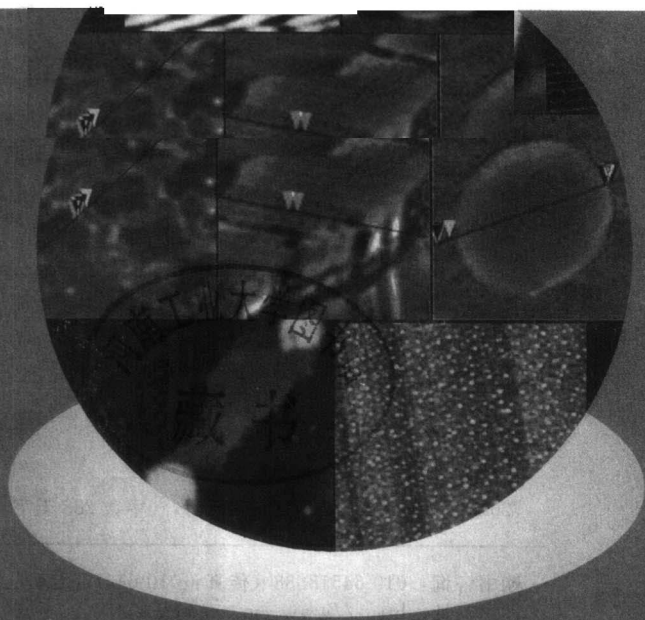
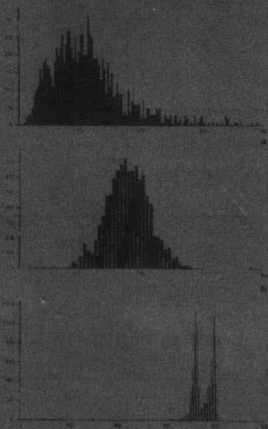
化学工业出版社



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

扫描探针显微术 应用进展

朱传凤 王琛 著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

扫描探针显微术应用进展/朱传凤, 王琛著. —北京:
化学工业出版社, 2007. 7
ISBN 978-7-122-00392-8

I. 扫… II. ①朱…②王… III. ①微探针分析②扫描电子显微术 IV. 0657.99 0766

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 062191 号

责任编辑: 成荣霞
责任校对: 郑捷

文字编辑: 刘志茹
装帧设计: 郑小红

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: 北京市振南印刷有限责任公司

装订: 三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 15 1/4 字数 288 千字 2007 年 7 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: 45.00 元

版权所有 违者必究

前言

1986 年第一台扫描隧道显微镜 (STM) 的问世, 使人们长期以来梦想直接观察到单个原子的愿望变成现实。原子力显微镜 (AFM) 及相关功能将功能新材料的结构与性能的研究推向了一个崭新的阶段, 同时, 也引起了各学科领域科学家的关注, 现已成为用于功能材料表面、界面表征与其相关性能研究的一种强有力的工具。由于纳米结构的形态和尺寸直接影响着其本体材料的各种性质, 因此, 在纳米科技中, 纳米检测和表征是功用性很强且具代表性的研究领域, 成为纳米科技得以发展的必要条件。随着人们对固体材料本质结构与性能认识的不断深化, 推动了材料科学的不断发展。纳米材料表现出一系列优异性能, 可为下一代能源、信息和国防等高技术工业领域的发展提供新型特种材料, 并将为这些领域新兴产业的崛起开创新的机遇。

十几年来, 作者应用 AFM 和 STM, 并结合分子力学计算方法等, 对数十种功能材料在分子级、纳米级水平上进行了比较系统的研究, 以三维角度作为主要视角, 以实验事实为依据, 从多方面探讨了微观结构中形态与组分、性能的关系。同时也从多角度探讨了与获得高分辨率结果有关的问题 (如制备样品的方法、条件等纳米技术); 应用扫描探针显微镜 (SPM) 技术与其相关功能 (力曲线方法、相位成像和磁力显微镜等), 并结合分子力学计算方法, 探讨了功能新材料的表/界面的微/纳米结构、组分与性能的关系和相关功能有机分子的识别研究。在与生命科学有关的单个细胞 (动/植物) 的微区结构、单分子药物与细胞特异结合以及细胞与可降解医用高分子薄膜的相容性等方面做了探索性研究。最近做了初步总结和整理, 把主要结果奉献给大家。希望能够为从事化学、物理、生命科学及材料科学, 尤其是纳米科学基础研究和应用研究的科学家和工程师提供有用的信息, 也希望能够引起相关交叉学科的朋友们的兴趣。书中内容以 SPM 及相关功能为主线, 所获得的相关材料的研究结果镶嵌在这条主线上, 形成了精彩的人工微观彩色世界。

书中内容共有 18 章: 第 1 章论述了 SPM 系统的基本原理; 第 2 章论述了应用自制的国内第一台 STM 获得的不同对应阴离子掺杂态聚苯胺薄膜的分子级分辨率的研究结果; 第 3~8 章以 SPM 系统的接触式 AFM、力曲线方法、摩擦力显微镜、轻敲式 AFM、相位成像模式和磁力显微镜六项功能为主线, 分别论述了不同功能新材料的研究结果; 第 9 章介绍 SPM 的几种功能相结合, 从多角度研究功能高分子新材料的研究结果; 第 10 章介绍单个生命体细胞的形态及其本身存在的纳米结构; 第 11 章的内容包含冬小麦细胞胞体内外微纳米结构的探讨和质膜中蛋白质组分与蛋白酶 K 的特异结合及其动态过程研究; 第 12 章是在纳

米尺度上探讨了乙型肝炎病毒核心抗原 (HBcAg) 的特异性药物的作用机制; 第 13 章展示了 SPM 的相关功能结合分子力学的理论计算结果进行有机分子的分子识别研究结果; 第 14 章探讨了纳米器件的集成及其形成机理, 展示了器件中的纳米级的界面信息; 第 15 章介绍了表征不同功能新材料的单条纳米线的结构特征; 第 16 章包括单个纳米粒子 (有机/无机) 的形态、纳米粉体的单分散技术及纳米粒子的测量和统计方法; 第 17 章介绍应用 Nano III a SPM DI3000 在微纳米尺度范围研究含铁酞菁功能材料的微区结构及其弱磁性信息; 第 18 章介绍了扫描器的校正方法, 这是获得可靠数据的保证。书中内容是作者十几年的主要研究经验的积累和重要研究结果的集合, 衷心希望读者有所获益。

借此机会, 感谢家人长时间的理解和支持; 感谢白春礼院士多年来给予的支持; 感谢万立骏等同事的帮助。书中参考了大量文献, 在此对文献的原作者表示衷心感谢。同时对本书责任编辑的辛勤工作, 及 2006 年度国家科学技术学术著作出版基金的资助, 并表示感谢。由于学识和水平有限, 书中不足之处在所难免, 敬请专家和读者批评指正。

朱传凤

2007 年 2 月

目 录

第 1 章 SPM 系统的基本原理	1
1.1 扫描隧道显微镜的基本原理	1
1.2 原子力显微镜的基本原理	2
1.2.1 接触式模式	3
1.2.2 力曲线方法	4
1.2.3 摩擦力显微镜	4
1.2.4 轻敲式模式	5
1.2.5 相位成像模式技术	5
1.2.6 磁力显微镜	5
1.2.7 非接触式模式	6
1.3 相关配件的制备和选择	7
1.3.1 STM 探针	7
1.3.2 AFM 探针	7
1.3.3 扫描器的选择	7
参考文献	8
第 2 章 掺杂态聚苯胺薄膜的微观结构及相关信息研究	9
2.1 三种对应阴离子掺杂态聚苯胺薄膜的微观结构研究	9
2.1.1 材料和实验	9
2.1.2 聚苯胺高分子链的理论模型	10
2.1.3 氯离子掺杂态聚苯胺薄膜表面的 STM 结果	10
2.1.4 高氯酸根离子掺杂态聚苯胺自支撑膜表面的 STM 结果	11
2.1.5 对甲苯磺酸根离子掺杂态聚苯胺薄膜表面的 STM 结果	12
2.2 结论	12
2.2.1 数据讨论	12
2.2.2 有意义的科学验证	13
参考文献	13
第 3 章 新型功能梯形高分子薄膜的微观结构与组分的关系研究	14
3.1 四种梯形高分子薄膜表面的微观结构研究	14
3.1.1 材料制备和实验	14
3.1.2 梯形高分子薄膜的设计的结构模型	14
3.1.3 梯形高分子薄膜表面的 AFM 结果	14
3.1.4 梯形高分子的构象模型	15
3.1.5 结论	16
3.2 有机纳米管系列薄膜的初步研究	17

3.2.1 设计的梯形高分子有机纳米管的结构模型	17
3.2.2 两种有机纳米管薄膜表面的 AFM 结果	18
3.2.3 相应于有机纳米管的超分子薄膜表面的 AFM 结果	19
3.2.4 有机纳米管及其超分子的构象模型	20
3.2.5 系列梯形高分子薄膜的力曲线的统计结果	20
3.2.6 结论	21
参考文献	21
第 4 章 力曲线方法的应用	23
4.1 特殊功能高分子薄膜的结构与性能的关系研究	23
4.1.1 材料和实验	23
4.1.2 设计的特殊高分子的结构式	23
4.1.3 特殊高分子薄膜的 AFM 结果	25
4.1.4 玻璃基底表面特殊高分子薄膜的力曲线的统计结果	27
4.1.5 结论	29
4.2 应用 AFM/力曲线法研究液晶器件新的取向材料	29
4.2.1 材料和实验	30
4.2.2 5 种有机薄膜的表面结构特征	31
4.2.3 5 种有机薄膜的力曲线的统计结果	31
4.2.4 结论	33
4.3 力曲线的采集与统计	33
4.3.1 单条力曲线的形貌特征及采集	33
4.3.2 力曲线的统计	35
参考文献	35
第 5 章 摩擦力显微镜在金属氧化物薄膜表面的纳米摩擦行为研究	37
5.1 金属氧化物薄膜表面的纳米摩擦行为研究	37
5.1.1 实验设计	37
5.1.2 材料和实验	38
5.1.3 原理	38
5.1.4 摩擦力数据的采集	39
5.1.5 数据处理和分析	39
5.1.6 对测量结果的分析	40
5.2 结果与讨论	40
参考文献	42
第 6 章 单链聚苯乙烯分子的形态研究	43
6.1 单链聚苯乙烯分子的形态研究实验	43
6.1.1 材料和实验	43
6.1.2 聚苯乙烯分子敏感的溶剂效应	43
6.1.3 溶液中的单链聚苯乙烯分子的动态过程	45

6.1.4 液氮以及不同温度条件下单链聚苯乙烯分子的结构特征	46
6.2 结论	47
参考文献	48
第7章 轻敲式/相位成像模式的应用	49
7.1 不同水质中的聚丙烯酰胺分子的形态特征	50
7.1.1 样品的制备与实验	50
7.1.2 不同水质中大庆石油大学制备的聚丙烯酰胺分子的形态特征	50
7.1.3 不同水质中东南大学制备的聚丙烯酰胺分子的形态特征	51
7.1.4 不同水质中北京的聚丙烯酰胺分子的形态特征	51
7.1.5 结论	52
7.2 功能聚丙烯酰胺高分子的形态和行为研究	53
7.2.1 材料和实验	53
7.2.2 设计的主、客体分子模型	54
7.2.3 本征态聚丙烯酰胺薄膜微区的形貌	54
7.2.4 极稀水溶液体系中乙酸铬分子的形态及特性	54
7.2.5 聚丙烯酰胺-乙酸铬复合体系的相关信息	56
7.2.6 80℃条件下聚丙烯酰胺-乙酸铬复合体系的形态与性能变化	57
7.2.7 过量乙酸铬存在条件下聚丙烯酰胺-乙酸铬复合体系的结构特征	61
7.2.8 结论	62
参考文献	63
第8章 功能新材料的磁性探讨	64
8.1 单个 $\text{Gd}@\text{C}_{82}-\text{OH}_x$ 纳米粒子的形态和性能研究	64
8.1.1 材料和实验	64
8.1.2 不同 pH 值的稀溶液体系中单个 $\text{Gd}@\text{C}_{82}-\text{OH}_x$ 粒子的形态特征	65
8.1.3 初步探讨 $\text{Gd}@\text{C}_{82}-\text{OH}_x$ 纳米粒子的磁信息	67
8.1.4 结论	69
8.2 无机纳米材料的磁性探讨	69
8.2.1 材料和实验	69
8.2.2 Ni-Cu 多层纳米线的形貌特征和磁性信息	70
8.2.3 Al_2O_3 -Ni 纳米阵列的相关信息	71
8.2.4 云母基底的相关信息	72
8.2.5 结论	72
参考文献	74
第9章 应用 AFM 的轻敲式/相位成像模式筛选功能有机高分子薄膜	75
9.1 探讨光学高分子薄膜的纳米结构与性能的关系	75

9.1.1	样品的制备和实验	76
9.1.2	设计的主体高分子和客体分子的结构模型	76
9.1.3	不同基底上非线性光学高分子薄膜的表面形貌图和相位成像 信息	76
9.1.4	不同基底上非线性光学高分子薄膜的微区结构和相位成像 信息	79
9.1.5	ITO 基底上非线性高分子薄膜的力曲线的统计分布分析	84
9.1.6	结论	86
9.2	新型 PVC 自支撑薄膜的微观结构与性能的研究	87
9.2.1	材料和实验	87
9.2.2	设计的 PVC 薄膜的主体分子等四种分子的结构模型	88
9.2.3	本征态 PVC 薄膜表面的微区结构信息	88
9.2.4	修饰的 PVC 薄膜表面的微区结构信息	89
9.2.5	掺杂剂对 PVC 薄膜表面微区结构的影响	94
9.2.6	结论	95
9.3	不同等离子体处理的可降解医用高分子 (PLGA) 薄膜的微观 结构研究	95
9.3.1	实验和材料制备	95
9.3.2	本征态 PLGA 薄膜表面的相关信息	96
9.3.3	O ₂ 等离子体条件下 PLGA 薄膜表面的结构变化	98
9.3.4	SO ₂ 等离子体处理的 PLGA 薄膜表面形貌	98
9.3.5	NH ₃ 等离子体处理时间对 PLGA 薄膜表面的影响	99
9.3.6	结论	101
9.4	功能蛋白质分子修饰的医用高分子薄膜表面的微区结构特征	101
9.4.1	实验和材料	102
9.4.2	BSA (FBS) 修饰的 PLGA 薄膜表面	102
9.4.3	BSA (FBS) 修饰的 NH ₃ 等离子体处理 1min 的 PLGA 薄膜	103
9.4.4	NH ₃ 等离子体修饰时间的延长对 PLGA 薄膜结构的影响	105
9.4.5	结论	107
	参考文献	107
第 10 章	生物学信息探讨	109
10.1	单个成骨细胞的形态及其微区结构信息的研究	109
10.1.1	实验和材料制备	110
10.1.2	生长在本征态 PLGA 薄膜表面的双成骨细胞的形态特征	110
10.1.3	经 NH ₃ 等离子体处理的 PLGA 薄膜表面成骨细胞的形态 特征	111
10.1.4	BSA 分子修饰的 PLGA 薄膜表面单个成骨细胞的形貌特征	113
10.1.5	低渗状态单个成骨细胞的微区结构信息	114
10.1.6	低渗状态成骨细胞胞体内的动态变化	115

10.1.7 结论	116
10.2 PLGA 薄膜及其薄膜表面生长的成骨细胞(触角)表面黏附力的统计分析——考察三类薄膜表面的生物活性	117
10.2.1 力曲线的采集	117
10.2.2 本征态 PLGA 薄膜的力曲线的统计分布	118
10.2.3 NH_3 等离子体修饰的 PLGA 薄膜的力曲线的统计分布	118
10.2.4 不同 PLGA 薄膜表面的成骨细胞(触角)表面力曲线的统计分布	119
10.2.5 结论	121
10.3 纳米生物学信息的初步研究	122
10.3.1 生物材料的制备及实验	122
10.3.2 正常海马神经元细胞及其微区的相关信息	123
10.3.3 低渗状态(10min)海马神经元细胞的形貌特征	123
10.3.4 单个淋巴细胞的相关信息	124
10.3.5 单分子药物在淋巴细胞表面的特异性结合探讨	125
10.3.6 结论	127
参考文献	127
第 11 章 冬小麦叶片中原生质体的有价值信息研究	128
11.1 冬小麦叶片细胞的纳米结构及其动态过程研究	128
11.1.1 材料和实验	128
11.1.2 冬小麦叶片的正常细胞的形态特征及微区信息	128
11.1.3 由冬小麦细胞表面微区结构变化解读内吞噬现象	129
11.1.4 冬小麦细胞内的亚结构信息	132
11.1.5 冬小麦细胞中蛋白质纳米粒子的形态特征及动态过程	135
11.1.6 结论	135
11.2 准自然环境冬小麦原生质体表面蛋白质组分的识别研究	137
11.2.1 材料和实验	137
11.2.2 冬小麦原生质体膜表面微区的形貌特征及较大尺寸蛋白质颗粒的形态特征及其性能	137
11.2.3 冬小麦原生质体中细胞表面较大尺寸蛋白质颗粒与蛋白酶 K 结合后的形态特征及其性能	139
11.2.4 冬小麦原生质体膜表面颗粒与蛋白酶 K 结合后单个纳米粒子的形态特征	139
11.2.5 蛋白酶 K 的单分散状态和单分子的结构特征及其性能	142
11.2.6 结论	143
参考文献	143
第 12 章 在纳米尺度上探讨乙型肝炎病毒核心抗原(HBcAg)的特异性药物的作用机制研究	144
12.1 材料和实验	144

12.2	药物 1 的分子模型及最小基元的结构特征	145
12.3	核心抗原二聚体的结构模型及其形态特征	145
12.4	核心抗原分子多聚体及其壳形结构	146
12.5	核心抗原分子与纳米药物 1 结合后的相关信息	148
12.6	核心抗体分子的形态特征及相位成像信息	149
12.7	核心抗体分子与核心抗原分子结合的相关信息	150
12.8	拉米夫定纳米粒子与核心抗原分子聚集体结合的相关信息	151
12.9	结论	152
	参考文献	152
第 13 章	功能有机分子的识别研究	153
13.1	具有苯环的高分子的分子识别探讨	153
13.1.1	单链聚苯乙烯分子的形态特征	153
13.1.2	掺杂态聚苯胺薄膜中的分子识别探讨	154
13.2	聚硅氧烷梯形高分子薄膜中的分子识别探讨	155
13.2.1	四种梯形高分子薄膜表面的实验结果	155
13.2.2	四种梯形高分子的分子力学计算结果	155
13.3	结论	156
	参考文献	156
第 14 章	纳米器件的集成及其形成机理的初探	157
14.1	不同条件处理的硅片制备的含氮氧化物超薄膜的表面、界面 信息研究	157
14.1.1	HF/H ₂ O 溶液体系处理的硅片的表面信息	158
14.1.2	HF/IPA (异丙醇)/H ₂ O 溶液体系处理的硅片表面信息	158
14.1.3	Si-SiO ₂ 体系的表面、界面信息 (HF/H ₂ O)	158
14.1.4	Si-SiO ₂ 体系的表面、界面信息 (HF/IPA/H ₂ O)	159
14.1.5	结论	160
14.2	在单分子水平上研究蛋白质芯片的形成机理 (生物分子的 识别)	160
14.2.1	材料和实验	161
14.2.2	硅-蛋白质芯片的组装过程	161
14.2.3	硅-蛋白质芯片的性能检测	165
14.2.4	结论	168
	参考文献	168
第 15 章	纳米线的样品制备、表征及其形态研究	170
15.1	两种铜酞菁纳米线的制备与表征	170
15.1.1	铜酞菁 (CuPc) 纳米线的制备	170
15.1.2	铜酞菁 (CuPc) 纳米线的表征	170
15.2	空心纳米线——纳米破管的样品制备与表征	171
15.2.1	空心纳米线——破纳米管的样品制备	172

15.2.2	不同基底表面的碳纳米管的结构特征	172
15.2.3	掺杂态聚苯胺稀溶液体系分散的单根碳管的形态特征	174
15.2.4	结论	176
15.3	聚硅氧烷有机纳米线的制备与表征	176
15.3.1	聚硅氧烷有机纳米线的由来	176
15.3.2	聚硅氧烷有机纳米线的样品制备	176
15.3.3	结果与讨论	177
15.3.4	结论	178
15.4	单个聚硅氧烷梯形高分子纳米线的特征构象的初步分析	179
15.4.1	材料和实验	180
15.4.2	设计的单个聚硅氧烷梯形高分子纳米线的结构模型	180
15.4.3	十二烷基(3%)聚硅氧烷梯形高分子纳米线的微观结构 特征	181
15.4.4	十二烷基(5%)聚硅氧烷梯形高分子薄膜的微观结构 特征	182
15.4.5	结论	183
	参考文献	183
第16章	纳米粉体的分散技术和单个纳米粒子的形态研究	184
16.1	金属纳米粉体的分散技术的应用探讨	184
16.1.1	蒙脱土和高岭土的分散	184
16.1.2	蒙脱土晶粒的结构特征	185
16.1.3	高岭土微粒的形态特征	186
16.1.4	金属氧化物纳米粉体的单分散技术	186
16.1.5	单个金属纳米粒子的形态特征	188
16.1.6	两种生物高分子的分散技术	188
16.1.7	单个特异性功能蛋白质分子的形态特征	188
16.1.8	单个具有多糖官能团的胆固醇分子的形态特征	189
16.1.9	结论	189
16.2	纳米涂层技术探讨	190
16.2.1	材料和实验	190
16.2.2	三种纳米粉体中单个粒子的结构信息	191
16.2.3	三种金属纳米涂层的相关信息	192
16.2.4	结论	193
16.3	纳米颗粒的测量方法	193
16.3.1	数据的采集	195
16.3.2	纳米颗粒的测量	195
16.3.3	纳米颗粒的数据的统计和计算	195
16.4	单个金属纳米粒子的研究进展	196
16.4.1	材料和实验	196

16.4.2	ZnO 系列粉体的形态特征	196
16.4.3	四种金属纳米粉体的最近的研究结果	198
16.4.4	结论	200
16.5	Al_2O_3 纳米粉体在功能聚酰亚胺高分子薄膜中的应用	201
16.5.1	聚酰亚胺薄膜的聚合及相关实验	201
16.5.2	本征态聚酰亚胺薄膜的 AFM/相位成像结果	201
16.5.3	施加 1000V 电压时考察本征态薄膜的抗老化能力	202
16.5.4	Al_2O_3 纳米粒子掺杂的聚酰亚胺超薄膜的结构特征	203
16.5.5	施加 1000V 电压后考察 Al_2O_3 纳米粒子掺杂的聚酰亚胺超 薄膜的抗老化能力	204
16.5.6	结论	205
16.6	来自国外的金属纳米粉体的单个粒子的形态特征	206
16.6.1	不同浓度的 Co 纳米粒子的研究	206
16.6.2	气敏 SnO_2 薄膜的微区结构研究	207
16.6.3	SnO_2 薄膜的制备和实验	207
16.6.4	结果和讨论	207
	参考文献	208
第 17 章	Nano III a SPM DI3000 的应用——含铁酞菁功能材料 的微区结构和弱磁性能的初步研究	210
17.1	材料制备和实验	210
17.2	铁酞菁 (FePc) 功能材料的微区结构和相位成像信息	211
17.3	铁酞菁 (FePc) 材料的磁信息存在的可能性	215
17.4	铜酞菁 (CuPc) 功能材料的相关信息	218
17.5	标准磁力薄膜样品的微区磁力信息	219
17.6	结论	220
	参考文献	221
第 18 章	扫描器的校正	222
	参考文献	225
附录 1	SPM DI3000 的使用	226
附录 2	Origin-Gausses 分析 (使用 Origin 软件画图)	228
	后记	229

第 1 章 SPM 系统的基本原理

SPM (scanning probe microscope, 扫描探针显微镜) 系统主要包括 STM (scanning tunneling microscope, 扫描隧道显微镜)、AFM (atomic force microscope, 原子力显微镜)、FFM (friction force microscope, 摩擦力显微镜) 和 MFM (magnetic force microscope, 磁力显微镜) 等系列功能。其中 STM 和 AFM 的 x 、 y 轴方向分辨率约为 0.1nm , z 轴方向分辨率约为 0.01nm 。它们的高分辨率完全适合各种功能新材料及生命科学领域的基础性研究和应用基础研究, 尤其在纳米科学与纳米技术的发展中扮演着重要角色。

1981 年, Binnig 和 Rohrer 等发明了 STM^[1], 它是 SPM 家族中的第一位成员。因此发明者于 1986 年被授予诺贝尔物理学奖, 同年 Binnig 等又发明了 AFM^[2], 它对于各种材料表面的成像研究带来了革命性的变化, 推动了 SPM 技术的发展。十几年来, SPM 系统在纳米技术、信息技术、新材料的研究开发和生命科学领域的发展进程中扮演了重要的角色, 其应用范围正逐渐拓展, 并且越来越受到各个学科领域科学家的关注^[3~6]。据不完全统计, 世界范围内的纳米技术论文呈普遍上升趋势, 各国在 2000 年之后论文的增长速度明显加快^[7]。随着纳米技术的发展, SPM 系统中的相关功能的有机结合将会成为分子识别、定位纳米结构的非常重要的、新的手段。它将在纳米技术逐渐向物理、化学、生物学、新材料、微电子、计算机、医学、航天航空、环境、能源、生物技术和农业等诸多领域渗透的过程中发挥更重要的作用。

与传统的光学显微镜和电子显微镜不同, SPM 不采用光学或电子光学系统来成像。SPM 采用纳米尺度或原子尺度的探针在样品表面扫描来检测探针和样品间的相互作用力。SPM 有许多优点: 可以在大气、液体和真空中进行操作; 以分子级、纳米级的空间分辨率显示样品或剖面形貌; 在纳米尺度上对样品表面的物理、化学性质成像和分析等。所以, SPM 在科学研究和工业生产中已得到广泛的应用, 新增加的 FFM、相位成像 (phase)、MFM 及力曲线方法 (force curve method) 等相关功能使得 SPM 更趋于完善。它就像一棵大树, STM、AFM 及相关功能就好比树干, 十几年来这棵大树已是硕果累累。本书中 STM 的研究结果采用国产 STM 仪器^[4], 而 AFM 研究结果则均为应用 Nano III a SPM 系统^[2~3]获得的相关信息。

1.1 扫描隧道显微镜的基本原理

STM 主要利用了针尖与样品间纳米间隔的量子隧道效应引起的隧道电流与

间隔呈指数关系,实现样品的局域探测,从此达到了新材料的表面微区结构的原子级分辨率。在样品与探针之间施加一定的电压,当样品与针尖距离非常近时($d < 1\text{nm}$),样品和针尖之间将产生隧道电流(I)^[8]。

$$I \propto V \exp(-2\kappa d)$$

式中, V 为探针与样品间的电压; d 为探针与样品间的距离; $\kappa = [2\pi/h \times (2m\Phi)^{1/2}]$,其中 Φ 、 m 、 h 分别为有效局局部功函数、电子质量和普朗克常数^[9,10]。从上式可以看出, I 与 d 呈指数关系,即隧道电流对样品的微观表面起伏特别敏感,当 d 减小 0.1nm 时, I 将增加一个量级,利用反馈线路控制隧道电流的恒定,并利用压电陶瓷材料控制针尖在样品表面上的扫描,则探针在样品的垂直方向上高低的变化就反映出样品的表面形貌。

STM实验中多采用恒流模式(constant current mode)。利用系统的反馈线路控制隧道电流恒定,用压电陶瓷材料控制探针在样品表面上的扫描,探针在垂直于样品方向上高低的变化将反映出样品表面的起伏,以 $z(v)$ 值来描述这种变化。当探针在样品表面运行时遇到电子态的密集区域,此处会产生较大的隧道电流,以 v_z 表示取出的隧道电流变化, v_z 负值的绝对值变小或 v_z 是正值,图像中显示出亮点。当探针运行到电子态稀疏的区域, v_z 负值的绝对值变大,隧道电流渐小,图像中出现暗点。众多亮、暗区域的集合,构成了许多导电材料表面的STM形貌图,显示出它们特有的形貌特征。

STM的另一常用工作模式为恒高模式(constant height mode),即通过控制探针在样品表面高度守恒扫描,记录隧道电流的变化,获得表面电子态密度的分布,以描述样品表面的形貌特征。由于受探针与样品间设定距离(通常小于 1nm)的限制,因此,恒高模式的应用有一定的局限性。

1.2 原子力显微镜的基本原理

原子力显微镜^[2],以下简称AFM,其原理参见图1-1。AFM结果是STM数据的很好的佐证,在满足样品制备的条件下,它适用于各类材料和各种样品的研究。AFM的基础是测量扫描探针与样品表面间的作用力。扫描探针是一个锥形体,通常通过溅射的方法把它固定在已知弹性常数为 K 的微悬臂上,通过压电陶瓷管三维扫描控制器驱动样品进行相对扫描,针尖和样品表面间相互作用使微悬臂发生形变,这种形变通过激光探测器检测,并通过反馈调整样品 z 轴方向的位置,保持针尖和样品间作用力恒定,通过测量检测信号对应样品的扫描位置的变化,就可以得到表面形貌。也就是记录下针尖在样品表面垂直方向上(z 轴方向)的力梯度变化,适时地在分子级、纳米级水平上,从三维的角度描述样品表面的微观结构及相关信息。它既可以对导电样品,又可以对非导电样品进行观察。它既可以在常温、大气条件下操作,也可以在液体环境或者真空条件下观察样品的表面结构特征。用它不仅能够获得样品表面的微区结构信息,而且能够用

于纳米反应和纳米操纵、表面力测量、材料表面的原子排列和微纳米器件的形成机理的研究等。因此,AFM 在诸多领域获得了广泛的应用,尤其在无机材料、半导体和电子材料、高分子材料、生物医学等领域备受科学家们的关注^[11~21]。经过十余年的发展,AFM 的实验技术获得了深入发展,由 AFM 派生出众多分支实验技术。例如,接触式模式(contact mode)下的摩擦力显微镜(FFM)、力曲线方法,以及轻敲式模式(tapping mode)下磁力显微镜(MFM)和相位成像(phase)功能等。

图 1-2 为采用理论计算方法模拟的 AFM 原理图,它形象地描述了探针与样品间的工作状态。原理图主要有两部分,即探针和样品。

探针为锥形体(SPM 的所有探针的末端均为锥形体),垂直于样品表面并与样品表面保持一定距离。图中的样品包括以不锈钢基片、云母、单晶硅片及 HOPG 作为基底制备的样品,通常根据不同样品的特性选择不同的基底,制备实验所需要的样品。其形状通常为如图所示的长方形或圆形,甚至于不规则的多边形也可以,注意样品的最大尺寸尽量小于 1.5cm(通常用多模式 AFM)。在实验条件下适时记录下探针在样品表面垂直方向(z 轴方向)上力梯度的微小变化,获得样品表面的形貌图及相关信息。

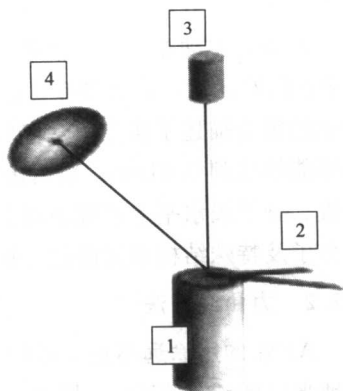


图 1-1 AFM 原理图

1—扫描器；2— Si_3N_4 探针；
3—激光器；4—激光探测器

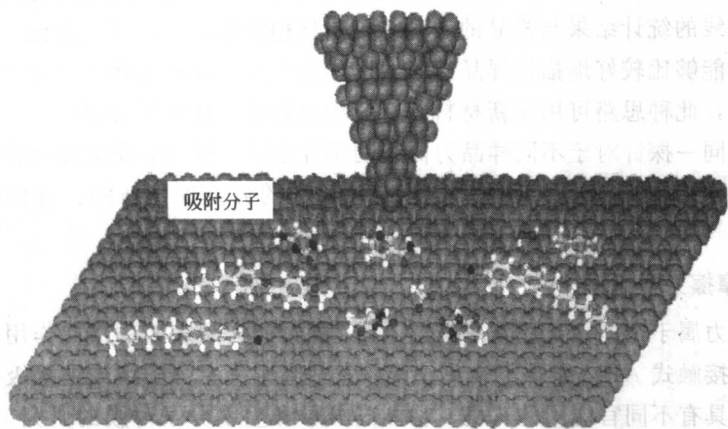


图 1-2 采用理论计算方法模拟的 AFM 原理图

1.2.1 接触式模式

接触式模式中针尖和样品之间的距离通常保持为约 0.5nm。通过反馈回路

保持微悬臂形变量不变,从而控制针尖和样品之间作用力保持恒定。经精确校正的压电陶瓷驱动器——扫描器(scanner),通过反馈回路输出的变化,精确测量 z 轴方向的运动,即扫描探针在样品表面垂直方向上力梯度的变化。这种力梯度变化的集合描述了实空间众多样品表面的真实的微区结构特征。AFM的 z 轴分辨率能够达到0.01nm,采用接触式模式可得到稳定的高分辨率图像,能够在纳米级、分子级水平上研究新材料的微区结构及相关信息,为新材料的改性和功能高分子及特殊结构单元的设计提供重要的科学依据。

1.2.2 力曲线方法

AFM的用途远不止于形貌测量和结构表征。它的另外一个重要的用途就是在纳米尺度(10^{-9} N)上探测AFM探针与样品间的相互作用力,进而提供样品表面的局域化学信息。作用在扫描探针上的力可由胡克定律 $F = -kz$ 计算得到。AFM能够测量数量级为 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ N的力。这种作用力被称为黏附力,属于纵向力。在接触式模式中,针尖和样品间的作用力多半为斥力和引力的叠加。斥力来源于针尖和样品上的电子云作用;引力则来源于针尖和样品间的化学键、范德华力、毛细力和静电作用。因此,应用力曲线的统计结果研究和识别新材料,尤其是功能有机新材料的组分及相关性质,将会被更多的科学家所接受,并在相关领域得以拓展。力曲线的采集采用AFM的接触式模式,在采集高质量形貌图的前提下,调好力曲线,然后,采集相关材料的力曲线数据。

AFM针尖在样品表面运行时,由于不同的样品(薄膜)所具有的分子或官能团不同,由此导致针尖与样品之间的作用力或针尖在样品表面垂直方向上的力梯度有所不同。分析相关样品的力曲线的统计结果可以提取有较大价值的信息。通常力曲线的统计结果与样品的表面结构信息相符合,可以互为佐证。力曲线的统计结果能够比较好地描述样品组分的区别和变化。结构依赖于组分在此同样适合。因此,此种思路可用于新材料、新药物的筛选,即采用特异性小分子修饰探针,分析同一探针对于不同样品力曲线的统计结果,探讨和研究修饰分子与研究对象的特异结合状态,为新材料的性能和组分的分析提供新的、有价值的科学依据。

1.2.3 摩擦力显微镜

摩擦力属于横向力,用它来描述AFM探针和样品表面的横向作用。摩擦力的数据在接触式AFM条件下采集获得,它适合于具有分子级或纳米级平整的块体材料及具有不同官能团的有机、功能高分子和生物分子薄膜的研究。AFM针尖在样品表面运行时,由于不同的样品(薄膜)所具有的分子或官能团不同,样品表面的摩擦系数也就不相同。在扫描角度为 90° 状态下,应用Scope mode软件记录下探针在样品表面在加载条件下,沿 x 轴方向、在 y 轴方向扭曲伸展的尺度变化(T_{mr} 值)。经过统计分析,识别并确定相关材料的组分,为相关新材料