

原子力显微镜及其在各个研究领域的应用

An Atomic Force Microscope and Its Application

刘延辉 王 弘 孙大亮 王 民 姚伟峰 杨雪娜

(山东大学晶体材料国家重点实验室 济南 250100)

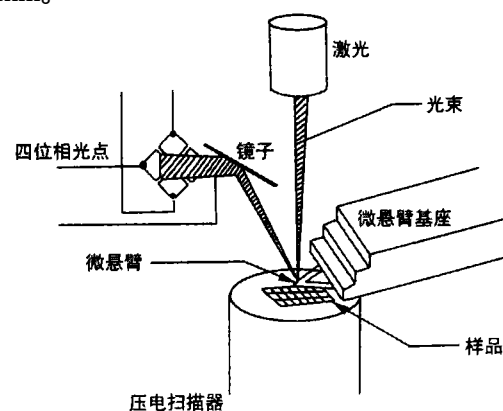
在当今的科学技术中,如何观察、测量、分析尺寸小于可见光波长的物体,是一个重要的研究方向。在众多的科学领域里,人们希望实时地看到具体的真实变化过程,而不仅仅是根据前后的现象和关系来推理,这就需要高分辨率的显微镜。适应这种需要,许多用于表面结构分析的现代仪器问世,如透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、场离子显微镜(FIM)、俄歇电子能谱仪(AES)、光电子能谱(ESCA)等,但是大多数技术都无法真正地直接观测物体的微观世界。在这之后,原子力显微镜出现了。

一、原子力显微镜的结构和工作原理

1982年, Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 在 IBM 公司苏黎世实验室共同研制成功了第一台扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM),这是扫描探针显微镜这一家族的第一个成员,其发明人 Binnig 和 Rohrer 因此获得 1986 年的诺贝尔物理学奖。扫描隧道显微镜的工作原理是:当探针与样品表面间距小到纳米级时,经典力学认为探针与样品在这时是不导电的,但按照近代量子力学的观点,由于探针尖端的原子和样品表面的原子有波动性,两者的波函数相互叠加,故在它们间会有电流,该电流称隧道电流。STM就是通过检测隧道电流来反映样品表面形貌和结构的。STM要求样品表面能够导电,从而使得 STM 只能直接观察导体和半导体的表面结构;对于非导电的物质则要求样品覆盖一层导电薄膜,但导电薄膜的粒度和均匀性难以保证,且导电薄膜掩盖了物质表面的细节。

为了克服 STM 的不足处, Binnig、Quate 和 Gerber 决定用微悬臂作为力信号的传播媒介,把微悬臂放在样品和 STM 的针尖之间,于 1986 年推出了原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)。AFM 是通过探针与被测样品之间微弱的相互作用力(原子力)来获得物质表面形貌的信息。因此, AFM 除导电样品外,还能够观测非导电样品的表面结构,且

不需要用导电薄膜覆盖,其应用领域更为广阔。它得到的是对应于样品表面总电子密度的形貌,可以补充 STM 对样品观测得到的信息,且分辨率亦可达原子级水平,其横向分辨率可达 2nm,纵向分辨率可达 0.01nm。



AFM 原理图

AFM 的核心部件是力的传感器件,包括微悬臂(Cantilever)和固定于其一端的针尖。

根据物理学原理,施加到 Cantilever 末端力的表达式为: $F = K\Delta Z$ 。式中, ΔZ 表示针尖相对于试样间的距离, K 为 Cantilever 的弹性系数。

力的变化均可以通过 Cantilever 检测。根据力的检测方法, AFM 可以分成两类:一类是检测探针的位移;另一类是检测探针的角度变化。由于后者在 Z 方向上的位移是通过驱动探针来自动跟踪样品表面形状,因此受到样品的重量及形状大小的限制比前者小。

微悬臂和针尖是决定 AFM 灵敏度的核心。为了能够准确地反映出样品表面与针尖之间微弱的相互作用力的变化,得到更真实的样品表面形貌,提高 AFM 的灵敏度,微悬臂的设计通常要求满足下述条件:(1) 较低的力学弹性系数,使很小的力就可以产生可观的位移;(2) 较高的力学共振频率;(3) 高的横向刚性,针尖与样品表面的摩擦不会使它发生

弯曲；(4) 微悬臂长度尽可能短；(5) 微悬臂带有能够通过光学、电容或隧道电流方法检测其动态位移的镜子或电极；(6) 针尖尽可能尖锐。AFM仪器的发展，也可以说是微悬臂和针尖不断改进的过程。一般 AFM 采用微机机械加工技术制作硅、氧化硅及氮化硅(Si_3N_4)微悬臂。但近年来，日、美等国相继展开了把压电微悬臂代替普通微悬臂用于 AFM 的研究，取得了很好的效果。我国对这方面的工作也开始重视。

综合起来讲，原子力显微镜工作原理就是将探针装在一弹性微悬臂的一端，微悬臂的另一端固定，当探针在样品表面扫描时，探针与样品表面原子间的排斥力会使得微悬臂轻微变形，这样微悬臂的微小变形就可以作为探针和样品间排斥力的直接量度。一束激光经微悬臂的背面反射到光电检测器，可以精确测量微悬臂的微小变形，这样就实现了通过检测样品与探针之间的原子排斥力来反映样品表面形貌和其他表面结构。

AFM 有 3 种工作模式：接触模式、非接触模式、轻敲模式。接触模式分辨率高，但易“拖刮”损伤样品表面，且还会由于探针与样品表面产生的粘滞力造成图像失真；非接触模式确实可以避免上述问题，但由于探针与样品表面距离较大、作用力太小，造成分辨率降低，且可能因表面张力干涉而造成图像变形；轻敲模式是新发明的一种较为先进的模式，它是采取探针垂直样品表面高频振动，交替地让针尖与样品表面“接触”和“抬高”。这种交替通常每秒钟 5 万 ~ 50 万次。这种模式结合了上述两种模式的优点，既不损坏样品表面又有较高的分辨率。

二、原子力显微镜在各个研究领域的应用

前已述及，AFM 是利用样品表面与探针之间力的相互作用这一物理现象，因此不受 STM 等要求样品表面能够导电的限制，可对导体进行探测，对于不具有导电性的组织、生物材料和有机材料等绝缘体，AFM 同样可得到高分辨率的表面形貌图像，从而使它更具有适应性，更具有广阔的应用空间。AFM 可以在真空、超高真空、气体、溶液、电化学环境、常温和低温等环境下工作，可供研究时选择适当的环境，其基底可以是云母、硅、高取向热解石墨、玻璃等。AFM 已被广泛地应用于表面分析的各个领域，通过对表面形貌的分析、归纳、总结，以获得更深层次的信息。

1. 原子力显微镜是进行晶体生长机理研究的有效工具

晶体生长理论在发展过程中形成了很多模型，可是这些模型大多是理论分析的间接研究，它们和实际情况究竟有无出入，出入有多大？这是人们最

为关心的。因而人们希望用显微手段直接观察到晶面生长的过程。用光学显微镜、相衬干涉显微镜、激光全息干涉术等对晶体晶面的生长进行直接观测，也取得了一些成果。但是，由于这些显微技术分辨率太低，或者是对实验条件要求过高，出现了很多限制因素，不容易对生长界面进行分子原子级别的直接观测。原子力显微镜则为我们提供了一个原子级观测研究晶体生长界面过程的全新有效工具。利用它的高分辨率和可以在溶液和大气环境下工作的能力，为我们精确地实时观察生长界面的原子级分辨图像、了解界面生长过程和机理创造了难得的机遇。

近几年，国外学者已经开始利用原子力显微镜进行晶体生长机理的研究，特别是研究生长界面的动态过程，这些研究已经对传统的晶体生长理论和模型带来了冲击和挑战，在此基础上，晶体生长理论可望有新的突破。这方面的工作不仅有利于晶体生长理论本身的发展，而且有利于指导晶体生产实践，具有重要的理论和实际意义。应用原子力显微镜研究和修正晶体生长机理已取得以下一些比较典型的进展。

(1) **BCF 模型受到冲击和挑战** BCF 模型于 1951 年提出并成为晶体生长理论研究的一个里程碑。原子力显微镜的原子级观测研究表明，BCF 模型中关于过饱和度与生长丘斜率等的关系并不完全正确。一些学者对此进行了研究，1997 年美国的 J. J. De Yoreo 和 T. A. Land 等观察研究了 KDP 晶体 {101} 面上的生长丘细节及台阶速度，发现在实验的过饱和度范围内 (3% ~ 30%)，生长丘上台阶宽度与过饱和度及位错结构都无关，这一点是与 BCF 模型相矛盾的。并且发现每一生长丘中心为一位源，Buegers 矢量大于一个晶胞高度时，位错中心有一空核，这一点早已被理论预测，但在以前的光学显微镜下是无法看到的。由于这一空核的存在，使传统的 BCF 模型中关于过饱和度与生长丘斜率的关系式需要修改。从最近的报道看来，有关 BCF 模型的修正还没有定论。

(2) **杂质对生长台阶的阻止作用** 杂质对生长台阶的影响早已有一些理论模型，比如于 1958 年提出的杂质浓度与二维临界核半径关系的 C—V 模型。该模型提出很长时间以来，缺乏直接的观测验证，在原子力显微镜出现以后，1999 年日本学者 Tōs-bitak Nakada 等利用原子力显微镜对有机大分子晶体溶菌酶上的杂质效应进行了研究，并验证了杂质浓度与二维临界核半径的关系，从而验证了 C—V 模型。更主要的是，同时也发现了 C—V 模型的局限性，促进了杂质对生长台阶影响这一课题的发展。

(3) **晶面结构各向异性对生长机理的影响** 晶面结构各向异性对晶面生长机理的影响早有研究，

但以前只能观察到大台阶,许多细微结构并未观察到。原子力显微镜为研究更细层次的晶面结构和生长各向异性提供了条件,这方面的研究已得到了一些非常有益的成果,而且这些成果没有被以前的任何理论模型所预见。例如,1999年美国学者A.J. Malkin借助原子力显微镜对有机大分子晶体的研究中就发现了晶面生长各向异性;在过氧化氢酶晶体的(001)面上,生长层高度恰为半个晶胞大小,相邻上下两层的生长花纹、生长快慢方向均呈二次轴的关系;而且上下两层生长快慢方向相反也正可解释“死带”现象(即在一定过饱和度条件下,本来晶本应该生长但未生长的现象,以前都是用杂质对台阶生长阻止效应来解释的)。这种结构造成的生长各向异性是具普遍意义的,但这样细节的生长各向异性在没有原子力显微镜时是无法看到的。

(4) 用于研究有机大分子晶体生长机理的特殊性 相对于无机晶体来说,有机大分子晶体生长的机理一直尚不清楚,但由于有机大分子晶体生长速度较慢、有较大的分子直径,所以这些特征都有利于用原子力显微镜来观察分析。近来的研究取得的一些成果表明,有机大分子晶体生长同无机晶体生长是有区别的。关于这方面,本文在后面还有所涉及。

2. 原子力显微镜在物理学中的应用

在物理学中,AFM可以用于研究金属和半导体的表面形貌、表面重构、表面电子态及动态过程,超导体表面结构和电子态层状材料中的电荷密度等。从理论上讲,金属的表面结构可由晶体结构推断出来,但实际上金属表面很复杂。衍射分析方法已经表明,在许多情况下,表面形成超晶体结构(称为表面重构),可使表面自由能达到最小值。而借助AFM可以方便地得到某些金属、半导体的重构图像。例如,Si(111)表面的 7×7 重构在表面科学中提出过多种理论和实验技术,而采用AFM与STM相结合技术可获得硅活性表面Si(111)- 7×7 的原子级分辨率图像。AFM已经获得了包括绝缘体和导体在内的许多不同材料的原子级分辨率图像。

随着扫描探针显微镜(SPM)系列的发展和技术的不断成熟,使人类实现了纳秒与数十纳米尺度的过程模拟,从工程和技术角度开始了微观摩擦学研究,提出了分子摩擦学和纳米摩擦学的新概念。纳米摩擦学是摩擦学新的分支学科之一,它对纳米电子学、纳米材料学和纳米机械学的发展起着重要的推动作用,而原子力显微镜在摩擦学研究领域的应用又将极大地促进纳米摩擦学的发展。原子力显微镜不仅可以实现纳米级尺寸微力的测量,而且可以得到三维形貌、分形结构、横向力和相界等信息,尤其重要的是还可以实现过程的测量,达到实验与测量的统一,是进行纳米摩擦学研究的一种有力手

段。近年来,应用原子力显微镜研究纳米摩擦、纳米磨损、纳米润滑、纳米摩擦化学反应和微型机电系统的纳米表面工程等方面都取得了一些重要进展。总之,原子力显微镜在纳米摩擦学研究中获得了越来越广泛的应用,已经成为进行纳米摩擦学研究的重要工具之一。

3. 原子力显微镜在电化学中的应用

现场STM在电化学中应用广泛,但存在法拉第电流等的干扰,而AFM在水或电解质溶液等电化学环境下工作稳定,因此化学工作者努力将AFM应用于现场电化学。1991年Manne等人使第一个现场电化学原子力显微镜(ECAFM)实验获得成功,目前AFM已成功应用于现场电化学研究。这些研究主要有3个方向:界面结构的表征、界面动态学和化学材料及结构,如观察和研究单晶、多晶局部表面结构、表面缺陷和表面重构、表面吸附物种的形态和结构、金属电极的氧化还原过程、金属或半导体的表面电腐蚀过程、有机分子的电聚合及电极表面上的沉积等。在电化学环境下,将AFM应用于对材料表面的纳米加工或修饰是当前一个热门课题。在AFM的作用下,可在材料表面均匀地产生大量金属纳米颗粒、诱导硅的局域刻蚀、增强导电聚合物的局域聚合等。Wu Huiquan等人用AFM研究了磷酸溶液中铝片的阳极氧化过程,观测了 $1\mu\text{m}$ 尺寸内铝片表面形貌的初始发展情况。

4. 原子力显微镜在生物大分子结构研究中的应用

原子力显微镜在生物大分子结构研究中具有明显优势,主要表现在:对样品无需金属包裹或者制作金属复制物,可以在空气或者各种溶剂体系中直接观测,能够在接近生理环境的条件下直接进行研究,这是其它化学和物理分析方法所无法比拟的;通过控制成像操作力的大小,采用合适的成像模式不会引起样品分子的漂移和损坏,图像的可重复性大大提高;现场操作性好,能够研究监测整个生化反应的动力学过程;载体的选择则更加简单,范围也更大。这些优点已使原子力显微镜成为这个领域的重要工具,并且具有很大的发展前景。

(1) 脱氧核糖核酸 自从Lindsay等首次用原子力显微镜获得脱氧核糖核酸的图像以来,原子力显微镜已经成为研究核酸分子结构的重要工具。1992年,Bustamante等用原子力显微镜在室温和干燥空气条件下得到可重复的质粒DNA的图像,图像重复性良好并且分辨率达到分子级水平,可以清晰地观测到三维环状DNA分子的结构,并可估算分子的宽度和高度。另外,Hansma等在丙醇体系中用轻敲式研究小片断DNA和双链DNA的分子结构,得到分辨率2nm的高清晰度图像。以上两点是原子力显微镜研究生物大分子的两个重大突破。

基于 ORDB 的 Web GIS 空间数据管理研究

A Study on the Management of Spatial Data of Web GIS Based on ORDB

刘长岐 甘国辉

(中国科学院地理科学与资源研究所 北京 100101)

进入 20 世纪 90 年代以来,随着网络技术的发展,原来的基于单机模式的 GIS 已经无法满足用户对共享地理信息的需要,越来越多的人期通过 Internet 获取地理信息,基于网络的 GIS 顺势而生。由于大多数网络 GIS 的客户端采用了 WWW 协议,因此学术界把类似的地理信息系统称为 Web GIS。其主要目的就是在网络环境下实现地理信息的存储、处理、分析与显示,使用户能通过通用浏览器(IE 或 NS)访问并获取地理信息^[1]。

一、Web GIS 的特点和空间数据可视化的过程

Web GIS 作为当前 GIS 领域的研究热点和未来的发展方向,相较于传统的 GIS,有以下几个特点^[2]: (1) 作为 GIS 在广域网环境下的一种应用, Web GIS 是 GIS 与分布式计算技术以及 Internet 技术相融合的产物; (2) 客户端具有平台独立性,即不论客户端的机器采用哪种操作系统,只要是支持通用浏览

(2) 蛋白质 原子力显微镜在膜蛋白、游离的蛋白质分子及结晶的蛋白质等 3 个方面都有重要应用。例如,可以用原子力显微镜研究蛋白质结晶的动态过程,最大的优点是蛋白质晶体在母液中的生长过程,可以在几乎不受外界干扰下用图像的方式记录下来,用于研究大分子晶体生长的机制及一些相关现象。

(3) 多糖 由于多糖分子往往带有支链,分子的均一性及线性不如 DNA 和蛋白质好,相对而言得到的图像的分辨率差一些,但是近年来这方面的发展很快,取得了很大进展。具体表现为:用原子力显微镜观测多糖分子的高级结构;用 AFM 观测二维多糖网络结构,并研究了多糖浓度及几种离子在不同浓度下对凝胶网络形成的影响;用 AFM 直接观察以纤维素微纤维素为主体的植物细胞壁。

近来 Kuznetso 等用 AFM 与计算机模拟技术相结合的方法来研究蛋白质晶体的空间结构,这为研究 DNA 等生物大分子的空间三维结构提供了重要启示。尽管 AFM 的分辨率受到探针尖端曲率半径的制约,但由于其良好的性能,无疑将会在生物大分子结构研究中发挥重要作用。

5. 原子力显微镜在其他研究领域的应用简述

(1) 在分子领域的应用 原子力显微镜由于发明不久即应用于分子领域,弥补了扫描隧道显微镜不能观测非导电样品的缺欠,因而受到重视,应用范围也不断扩展。最近几年,原子力显微镜的

应用已由对聚合物表面几何形貌的观测发展到深入研究高分子的纳米级结构和表面性能等新领域,并由此导出了若干新概念和新方法。

(2) 在粘土矿物学研究中的应用 研究粘土矿物表面组成与表面结构的手段和方法多种多样,但由于粘土矿物特殊的晶体结构,这些手段和方法都有一定的局限性和不足。原子力显微镜能够分辨粘土矿物硅氧四面体片上的六方环结构及八面体片的羟基团,是研究粘土矿物表面反应、表面改性及表面溶蚀作用的重要手段。

(3) 在生命科学领域的应用 原子力显微镜在研究生物大分子结构中的应用前面已经提到。此外,AFM 用于“透明质酸”、“髓鞘质”的研究也有了新的进展;用于纳米水平研究染色体的超微结构时,为下一级结构的研究打开了缺口。另外,还用于研究活细胞的力学响应,这为用物理方法制服病毒提供了可能性。就医学研究而言,在一些领域内已经初步具备了进入临床病理学检验的基本条件。

综上所述,原子力显微镜是功能强大的重要工具,具有很多优点,已经显示出它的巨大作用,并且随着制造技术的不断完善和提高,随着人们对它的了解的加深,原子力显微镜必将不断拓宽应用领域,显示出新的强大功能,从而在很大程度上促进多个领域的研究进展。

(删去全部 25 篇英文、11 篇中文参考文献目录)

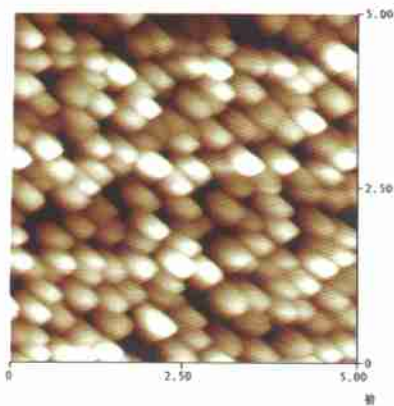
(责任编辑 王宏章)

原子力显微镜 及其应用

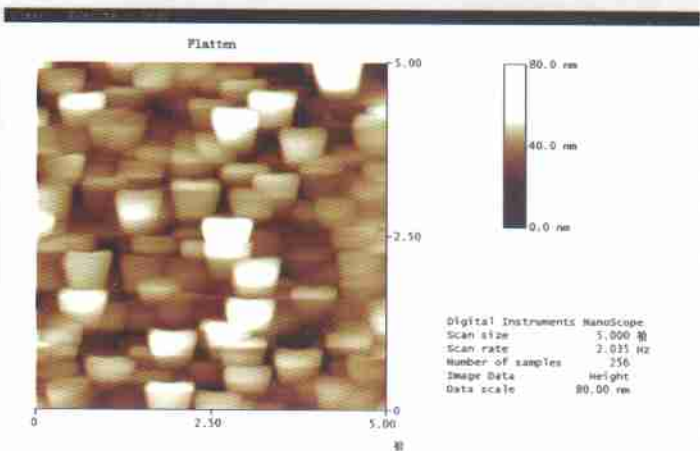
(见刘延辉等人文)



原子力显微镜



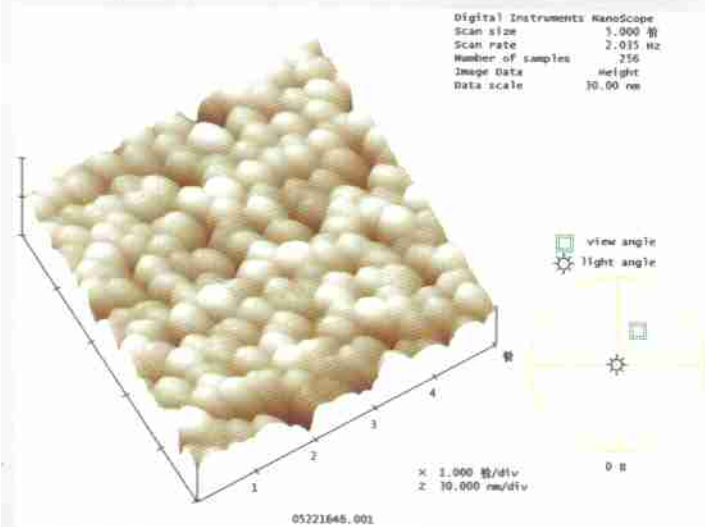
05221646.001



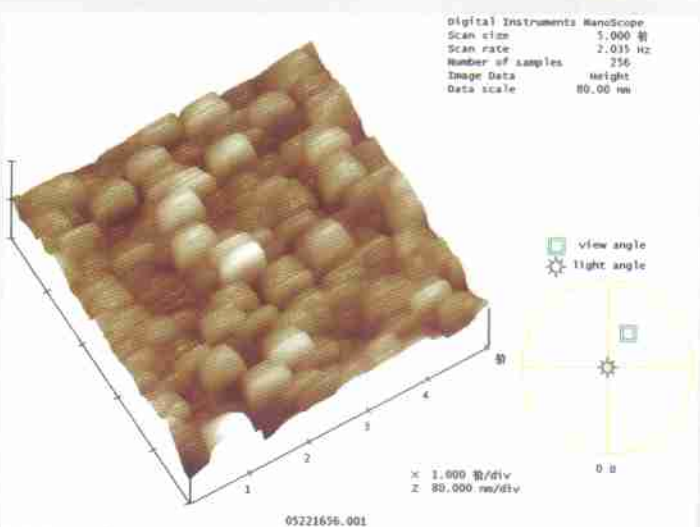
05221656.001

300℃时
用金属有机气相沉积方法做成的钛酸铋铁电薄膜(2—2相)热处理的原子力显微镜照片

600℃时



05221646.001



05221656.001

300℃时
用金属有机气相沉积方法做成的钛酸铋铁电薄膜(2—2相)热处理的立体原子力显微镜照片

600℃时