

原子力显微镜原理

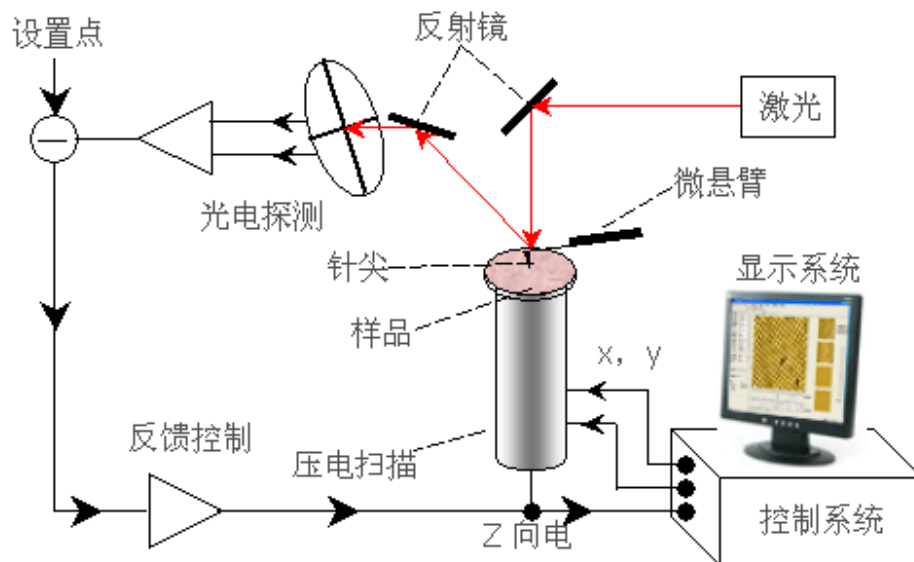
1982年, G. Binnig等人发明了扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, STM), 并因此获得了1986年的诺贝尔物理学奖, 但是, 由于STM工作时监测的是针尖和样品之间隧道电流的变化, 因此它只能直接观察导体和半导体的表面结构, 这使STM在应用上就有很大的局限性。为此, Binnig等人1986年在STM的基础上发明了原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM), AFM不仅具有很高的分辨率(横向分辨率达到1nm, 纵向分辨率达到0.01nm), 而且对工作环境、样品性质等方面的要求也非常低, 因此, AFM的出现为人们更多的观察微观世界提供了一个有效的手段和方法。

1. AFM的工作原理

在AFM上有一个安装在对微弱力极敏感的微悬臂(Cantilever)上的极细探针(Probe), 当针尖非常接近样品表面时, 就在针尖—样品之间产生极微弱的作用力(吸引或排斥力), 引起微悬臂偏转。根据物理学原理, 施加到微悬臂末端力的表达式为

$$F = K\Delta Z$$

式中, ΔZ 表示针尖相对于试样间的距离, K 为微悬臂的弹性系数。力的变化均可以通过微悬臂被检测。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^[1]。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。



原子力显微镜的工作原理图

在扫描时控制这种针尖—样品之间的作用力恒定，带针尖的微悬臂将对应于原子间作用力的等位面，在垂直于样品表面方向上起伏运动，通过光电测系统(通常利用光学、电容或隧道电流方法)对微悬臂的偏转进行扫描(图1)，测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化，将信号放大与转换从而得到样品表面原子级的三维立体形貌图像。

2. AFM的工作模式

目前AFM有三种工作模式，接触模式(Contact Mode)、轻敲模式(Tapping Mode)和非接触模式(Non-contact Mode)。

2.1 接触模式(Contact Mode)

接触模式包括恒力模式(constant-force mode)和恒高模式(constant-height mode)。在恒力模式中，通过反馈线圈调节微悬臂的偏转程度不变，从而保证样品与针尖之间的作用力恒定，当沿x、y方向扫描时，记录Z方向上扫描器的移动情况来得到样品的表面轮廓形貌图像。这种模式由于可以通过改变样品的上下高度来调节针尖与样品表面之间的距离，这样样品的高度值较准确，适用于物质的表面分析。在恒高模式中，保持样品与针尖的相对高度不变，直接测量出微悬臂的偏转情况，即扫描器在Z方向上的移动情况来获得图像。这种模式对样品高度的变化较为敏感，可实现样品的快速扫描，适用于分子、原子的图像的观察^[3]。

接触模式的特点是探针与样品表面紧密接触并在表面上滑动。针尖与样品之间的相互作用力是两者相接触原子间的排斥力，约为 $10^{-8} \sim 10^{-11}$ N。接触模式的优点是扫描速度快，分辨率高，是AFM技术中唯一可得到原子级分辨率的图像的模式，并且对于一些表面上垂直变化较大的样品，比较容易扫描。但由于针尖在样品表面上滑动及样品表面与针尖的粘附力，可能使得针尖受到损害，样品产生变形，故对不易变形的低弹性样品存在缺点，并且其应切力会使图像产生扭曲^[2]。

2.2 轻敲模式(Tapping Mode)

在轻敲模式中，通过调制压电陶瓷驱动器使带针尖的微悬臂以某一高频的共振频率和0.01~1nm的振幅在Z方向上共振，而微悬臂的共振频率可通过氟化橡胶减振器来改变。当针尖没有接触到表面时，微悬臂以一定的大振幅振动，当针尖接近表面直至轻轻接触表面时，其振幅将减小；而当针尖反向远离表面时，振幅又恢复到原先的大小。同时反馈系统通过调整样品与针尖间距来控制微悬臂振幅与相位，使得作用在样品上的力保持恒定，记录样品的上下移动情况即在Z方向上扫描器的移动情况来获得图像^[3]。

轻敲模式的优点是对大多数样品有比较高的侧向分辨率(1-5nm)，并且由于微悬臂的高频振动，使得针尖与样品之间频繁接触的时间相当短，针尖与样品可以接触，也可以不接触，且有足够的振幅来克服样品与针尖之间的粘附力。因此对样品的损害很小，适用于柔软、易脆和粘

附性较强的样品，且不对它们产生破坏。这种模式在聚合物聚合物的结构研究和生物大分子的结构研究中应用广泛。其缺点是扫描速度比接触模式要慢^[2]。

2.3 非接触模式(Non-contact Mode)

非接触模式是探针针尖始终不与样品表面接触，在样品表面上方5~20 nm 距离内扫描。针尖与样品之间的距离是通过保持微悬臂共振频率或振幅恒定来控制的。在这种模式中，样品与针尖之间的相互作用力是吸引力——范德华力。非接触模式AFM 的工作原理就是，以略大于微悬臂自由共振频率的频率驱动微悬臂，当针尖接近样品表面时，微悬臂的振幅显著减小。振幅的变化量对应于作用在微悬臂上的力梯度，因此对应于针尖-样品间距，反馈系统通过调整针尖-样品间距使得微悬臂的振动幅度在扫描过程中保持不变，就可以得到样品的表面形貌像^[3]。

非接触模式的优点是针尖不与样品接触，所以对样品完全没有损伤，且由于吸引力小于排斥力，针尖-样品作用力比接触式的小几个数量级，故灵敏度比接触模式高。但是非接触模式中针尖-样品距离较大，分辨率比接触模式低。非接触模式不适用于在液体中成像。并且扫描速度比接触模式和轻敲模式都要慢^[2]。

3. AFM的核心部件——探针

探针是AFM的核心部件，它直接决定AFM的分辨率。目前AFM的探针多为硅的氧化物或氮化物，而轻敲模式中的针尖一般为晶体硅^[2]。

氮硅化合物的探针由悬臂和在悬臂末端的尖锐的针尖组成，悬臂的性质和尺度对决定AFM的灵敏度和分辨率其重要的作用。在接触模式中，这种悬臂要很柔软，以便能检测到非常小的力，并且要有足够高的共振频率来避免震动的不稳定性所带来的影响。因此，这类的探针的悬臂都比较短（共振频率高），而且薄（力常数小）。氮硅化合物探针中一般有四个不同几何学的悬臂，具有不同的弹性系数。

晶体硅的探针同样由悬臂和针尖组成，并且是通过蚀刻技术来完成的。晶体硅的探针只有一个悬臂和一个针尖，这种探针要比氮硅化合物的探针僵硬很多，因此有更大的力常数和共振频率。

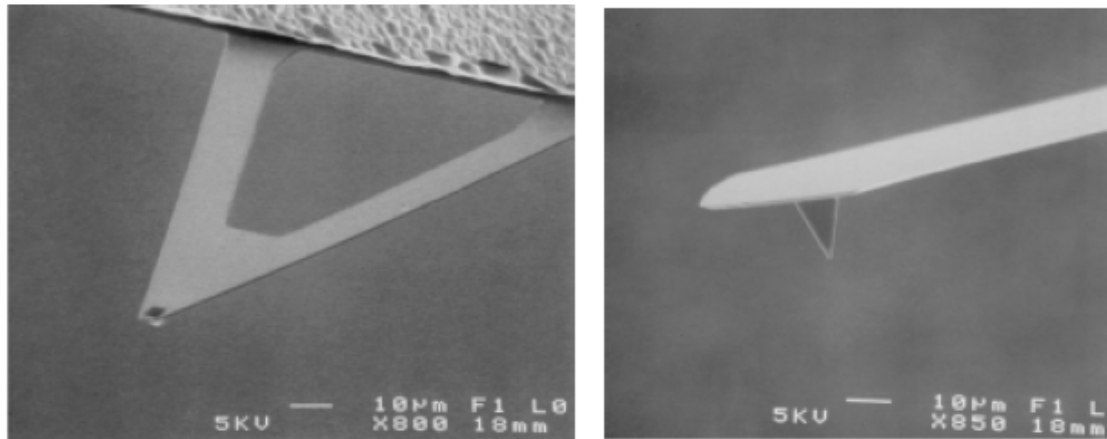
两种探针的各种指标（表1）和形状如下（图2）。

表1 标准的氮硅化合物探针和晶体硅探针的性质

| 性质 | 氮硅化合物探针 | 晶体硅探针 |
|----------|----------------------------|-----------|
| 弹性系数 (k) | 0.58, 0.32, 0.12, 0.06 N/m | 20-100N/m |
| 共振频率 | 200-400kHz | |
| 曲率半径 | 20-60nm | 5-10nm |

| | | |
|------|---------------|-------|
| 悬臂长度 | 100 and 200um | 125um |
| 悬臂性状 | V字形 | 单臂型 |
| 侧面角度 | 四个面都是35° | |

图2 两种类型的探针：氮硅化合物（左）和晶体硅（右）



鉴于探针是决定AFM灵敏度的核心,为了能够更准确地反映出样品表面与针尖之间微弱的相 AFM 的应用及展望、超高真空、气体、溶液、电化学环境、常温和低温等环境下工作,可供的功能。

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,探针的设计经常在不断更新。但是由于探针的尖端不是无限尖而是有一定的宽度,因此在横向测量一个分子时,会出现所谓的“加宽效应”,即测量值大于真实值,为克服这种“加宽效应”,就要研制更细的探针。碳纳米管这种新型材料,因其独特的性质,如亚纳米级的尖端曲率半径,较高的纵横比,针尖的锥角为0°,成像时针尖分子结构不发生改变等等,目前被越来越多的作为AFM探针的研究对象,并已经开始在应用中得以实践^[4],大大提高了原子力显微镜的性能。随着对碳纳米管探针的进一步深入而广泛的研究,它必将给生物学领域研究带来更大的突破。