扫描探针显微镜在纳米科技中的应用

The Application of SPM in Nanometer Scale Science and Technology

商广义　王　琛　裘晓辉　田　芳　白春礼*

（中国科学院化学研究所　北京　100080）

【摘要】 本文在介绍了扫描探针显微镜的发展和有关纳米科技知识的基础上，论述了扫描探针显微镜在纳米科技中的应用。

【Abstract】 The basic concept of nanometer scale science and technology and the development of scanning probe microscope(SPM) are described in this paper. The application of SPM in nanometer scale science and technology is discussed.

关键词：扫描探针显微镜　纳米科学和技术

Key words：Scanning probe microscope　Nanometer scale science and technology

1 引　言

人类仅仅用眼睛和双手认识和改造世界是有限的，例如：人眼能够直接分辨微小物体的最小间隔大约为 0.07mm；人的双手虽然灵巧，但不能对微小物体进行精确的控制和操纵。但是人类的思想及其创造性是无限的。当历史发展到二十世纪八十年代，一种以物理学为基础、集多种现代技术为一体的新型表面分析仪器——扫描隧道显微镜(STM)诞生了。STM 不仅具有很高的空间分辨率（横向可达 0.1nm，纵向优于 0.01nm），能直接观察到物质表面的原子结构；而且还能对原子和分子进行操纵，从而将人类的主观意愿施加于自然。可以说 STM 是人类眼睛和双手的延伸，是人类智慧的结晶。

基于 STM 的基本原理，随后又发展起来一系列扫描探针显微镜(SPM)如：扫描力显微镜(SFM)、弹道电子发射显微镜(BEEM)、扫描近场光学显微镜(SNOM)等。这些新型显微技术都是利用探针与样品的不同相互作用来探测表面或界面在纳米尺度上表现出的物理性质和化学性质。

纳米科学和技术是在纳米尺度上(0.1nm～100nm 之间)研究物质(包括原子、分子)的特性和相互作用，并且利用这些特性的多学科的高科技。其最终目的是直接以物质在纳米尺度上表现出来的特性，制造具有特定功能的产品，实现生产方式的飞跃。纳米科学大体包括纳米电子学、纳米机械学、纳米材料学、纳米生物学、纳米光学、纳米化学等领域。

虽然纳米科技的历史可以追溯到三十多年前著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼在美国物理年会上的一次富有远见的报告，但是“纳米科技”一词还是近几年才出现的，也正是 SPM 技术及其应用迅速发展的时期。第 5 届国际 STM 会议与第 1 届国际纳米科技会议于 1990 年在美国同时召开不能不说明 SPM 与纳米科技之间存在着必然联系。SPM 的相继问世为纳米科技的诞生与发展起了根本性的推动作用，而纳米科技的发展也将为 SPM 的应用提供广阔的天地。

2 SPM 的应用

2.1 STM 的应用

在纳米范围内，STM 已在表面科学、材料科学、生命科学等各个领域获得了广泛应用。人们利用 STM 已经对金、铝、铜等金属和 Si、GaAs 等半导体材料表面进行了广泛研究。结果表明，用 STM 不仅可以观察到这些材料清洁表面的原子或电子结构、清洁表面及有吸附质覆盖后表面的重构结构，还可以观察表面存在的原子台阶、平台、坑、丘等结构缺陷。当这些表面存在吸附质时，用 STM 可观察研究这些物质在表面上的分布、衬底对它的影响，以及吸附质在表面的生长、扩散、迁移、反应等表面动力学过程。这些问题如用 X 光衍射、低能电子衍射等手段进行研究，则往往要求样品长程有序，得到的大多是样品在较大范围和深度内的平均性质。而 STM 给出的结果是样品最表层的局域信息，不仅弥补了上述实验手段的不足，而且得到了用这些手段难以获得的结果。

对生物和有机材料在纳米尺度上进行研究是 STM 又一重要方面。由于 STM 在成像时对样品呈非破坏性，实验可在真空或大气及溶液中进行，或者样品在其表面覆盖一层水的情况下进行，因此 STM 在这一领域有着广泛的应用前景。尽管目前还存在着如何解释生物样品的 STM 图象、如何更好地制备生物样品以及选择合适衬底以沉积生物分子等问题，但实际应用中已经取得了不少好结果。例如在真空、大气和溶液条件下的 DNA 研究，球蛋白、胶原蛋白及红血球的研究等。

* 联系人

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

STM 不仅能够对样品表面进行成像，而且还能在纳米尺度上对材料表面进行刻蚀与修饰。纳米加工是纳米科技的重要组成部分。实现纳米加工有两种途径。其一是由宏观到微观，即用宏观的方法将机器制造得越来越小，可以说这是一种传统方法。至今在这方面已取得了很大成就，如超大规模集成电路的出现，直径只有 100 微米的金属齿轮的问世等。其二是由微观向宏观，即直接操纵单个原子或分子，对它们进行排列组合，以形成新的物质，或制造出具有一定功能的机器。这是实现纳米加工的新思想，而 STM 的出现使这一思想变成现实。STM 与其它微细加工方法相比有其独到的特点。首先，STM 可以在各种环境下和在纳米尺度上对表面进行加工。其次，STM 是目前能提供具有纳米尺度的低能电子束的唯一手段，在控制和研究诸如迁移、化学反应等过程中有着显而易见的重要性。自从 STM 问世以来，STM 作为一种纳米加工的工具的研究已涉及到表面直接刻写、电子束诱导沉积以及单原子操纵等方面，并取得了一批高水平的研究结果。而用现有实验手段是不可能得到这些结果的。

2.2 SPM 技术的发展和应用

如上所述，基于 STM 基本原理至今已发展起来一系列扫描探针显微镜。图 1 是扫描探针显微镜家族成员框图。除 STM 之外，它们还包括扫描力显微镜（SFM）、弹道电子发射显微镜（BEEM）、扫描隧道电位仪（STP）、扫描离子电导显微镜（SCIM）、扫描热显微镜、光子扫描隧道显微镜（PSTM）以及扫描近场光学显微镜（SNOM）等。借此以 SFM、SNOM 以及 BEEM 为例简述 SPM 技术的发展和应用如下。

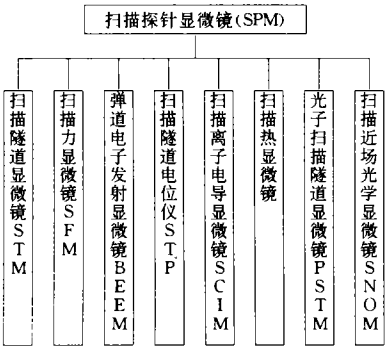

图1 扫描探针显微镜家族成员框图

2.2.1 扫描力显微镜（SFM）的应用

SFM 能够在原子或纳米尺度上探测探针与样品之间的相互作用力，并可达到原子级或纳米级的分辨率。如图 2 所示，根据显微成像原理 SFM 可分为原子力显微镜（AFM）、摩擦力显微镜（FFM）、化学力显微镜（CFM）、磁力显微镜（MFM）、静电力显微镜（EFM）等。此外 SFM 在显微成像技术包括：成像模式、成像环境等方面亦有其独特之处，以适合对不同性质的样品在不同的成像模式和不同的成像环境下进行有效的观测研究。利用 SFM 人们已经对层状化合物如二硫化钼、云母等，离子晶体如 LiF、NaCl 等以及生物分子如 DNA 和有机分子进行了广泛的研究；对在原子尺度上存在的摩擦力进行了探测；在纳米尺度上，对与工程技术密切相关的材料如磁性材料、光栅、光盘等进行了探测研究。此外 AFM 不仅可作为观测手段，而且也可以作为纳米加工的工具，例如经过改装的 AFM 可以实现对有机样品的改性和对 $Au/SiO_2/Si$ 体系的电荷存储。

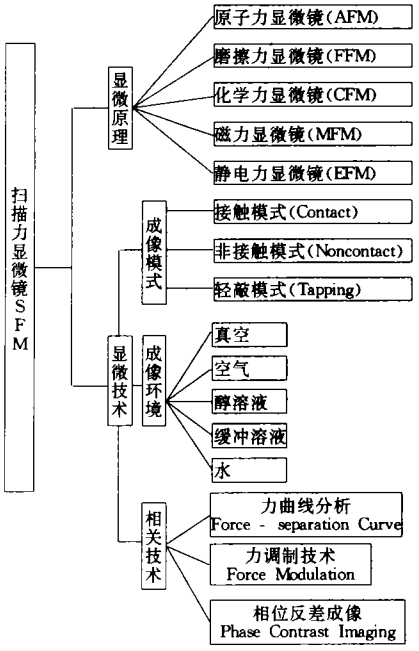

图2 SFM中采用的显微原理和显微技术示意图

2.2.2 扫描近场光学显微镜（SNOM）的应用

扫描近场光学显微镜（SNOM）是扫描探针显微技术与光学检测方法在纳米尺度上的结合，是 SPM 技术近年来的突出进展之一。由于不受传统的光学显微镜衍射极限的限制，SNOM 的分辨率可达纳米级。SNOM 较其它扫描探针显微镜更能发挥用武之地的是在化学、生物、环境等领域中样品的纳米分析。目前世界上已有一些 SNOM 的应用结果如：单一染料分子的 SNOM 象、线性量子阱半导体结构的近场光学象及其光谱分析、近场区域（100nm）拉曼光谱在钻石表面上的测量等。此外，SNOM 还能够用于近场高密度信息存储。

2.2.3 弹道电子发射显微镜（BEEM）的应用

以上介绍的无论是 STM、SFM、还是 SNOM 虽然具有原子或纳米级分辨率，但是这种技术不能对表面下的界面进行直接探测，只能观察界面的剖面。弹道电子发射显微镜（BEEM）是在 STM 基础上发展起来的一种界面探测新技术，它能够同时对表面和界面进行直接、实时及无损地探测并具有纳米级的空间分辨率。使人们能更深入地了解材料的表面和界面性质。

目前人们已经研制出大气、惰性气体、超高真空以及低温等不同环境中运行的 BEEM 系统，并对 Au/Si、Pd/Si、$NiSi_2$/Si、金属/GaAs 及 GaP 等不同体系进行了广泛研究，获得了这些体系局域肖特基势垒高度及其在纳米尺度上的空间分布等性质；对 $Pt/SiO_2/Si$ 体系的局域电荷存储及 InAs/GaAs 异质结的能带偏移进行了探测；此外还对 Au/Si 体系的界面改性进行了探索。总之，概括起来 BEEM 的应用主要包括以下几个方面：(1)探测金属/半导体界面的肖特基势垒高度及其空间分布，(2)研究界面的能带结构，(3)进行界面改性，(4)研究低能电子在固体中的散射。这些工作对进一步发展和完善对界面性质的认识，研究电子在界面及固体中的输运性质具有重要意义。

由上述可见，STM 及随后发展起来的 SPM 技术是在纳米尺度上研究物质的特性和相互作用的有力手段，能够获得用其它实验方法很难得到的结果，为纳米科技的诞生与发展起了根本性的推动作用。

3 关于纳米科技

当科技成就辉煌的 20 世纪就要过去，21 世纪即将开始之际，人们会饶有兴趣地谈论和思考着 21 世纪的科学与技术，有人说是分子电子学时代，也有人说是信息时代。实际上纳米科学与技术

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net