

# 扫描探针显微学在材料表面纳米级结构研究中的新进展\*

白春礼 林 璋

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

**摘 要** 应用扫描探针显微技术(SPM) [包括扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)、磁力显微镜(MFM)等],比较系统地研究了一些无机、有机和生物材料的表面精细结构;在极高分辨率的水平上,解释了如 C<sub>60</sub>Langmuir - Blodgett 膜、有机磁性薄膜的结构与样品制备、形成条件的关系;研究并揭示了碱金属与半导体表面吸附相互作用,红细胞表面精细结构等;拓宽了扫描探针显微技术的应用范围,在实验方法和研究成果上具有明显的创新性.

**关键词** 扫描探针显微学,材料表面纳米级结构

## ADVANCES IN THE STUDY OF NANOSCALE SURFACE STRUCTURES BY SCANNING PROBE MICROSCOPY

Bai Chunli Lin Zhang

(Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** The fine structures of several kinds of organic, inorganic and biological materials have been investigated using scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy and magnetic force microscopy. The relationship between the structures and the sample preparation methods of films such as C<sub>60</sub> Langmuir - Blodgett films and organic magnetic films have been explained. The adsorption of alkali metals on semiconductor surfaces and the fine structure of red blood cells have been studied in detail. The experimental methods are novel and the results new, further expanding the field of application of scanning probe microscopy.

**Key words** scanning probe microscopy, nanoscale structures of the materials

### 1 研究工作的背景

扫描探针显微学(SPM)作为一门新兴的学科领域其历史可追溯到 80 年代初期扫描隧道显微镜(STM)的发明. 1981 年, IBM 公司苏黎世实验室的科学家 G. Binnig 和 H. Rohrer 及其合作者发明了扫描隧道显微镜<sup>[1]</sup>. 这种新型显微仪器的诞生,使人类能够实时地观测到原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质,对表面科学、材料科学、生命科学以及微电子技术的有着重大意义和重要应用价值. 为此, 1986 年,它的发明者 G. Binnig 和 H. Rohrer 获得了诺贝尔物理学奖. 在短

短的几年里,STM 以它独特的性能激起了世界各国科学家的极大兴趣和热情,在表面科学、材料科学及生命科学等研究领域均获得广泛应用. 相应地,STM 仪器本身及其相关仪器也获得了蓬勃发展,相继诞生了一系列在工作模式、组成结构及主要性能与 STM 相似的显微仪器,以获取用 STM 无法获取的有关表面结构的各种信息. 这些仪器组成扫描探针型的显微仪器家族,成为人们认识微观世界的有力工具. 目前与扫描探针显微技术发展同步而进行的各项研究统称为扫描探针显微学,其研究领域不

\* 国家自然科学基金和中国科学院资助项目  
1998 - 03 - 31 收到初稿,1998 - 04 - 15 修回

断扩大,在诸如纳米级乃至原子级的水平上研究物质表面的原子和分子的几何结构及与电子行为有关的物理、化学性质,在纳米尺度上研究物质的特性,在新型材料的研究和开发中均发挥着非常重要的作用。

基于 STM 的基本原理,目前已发展起来的扫描探针显微镜 (SPM) 有原子力显微镜 (AFM)、磁力显微镜 (MFM)、弹道电子发射显微镜 (BEEM)、光子扫描隧道显微镜 (PSTM)、扫描电容显微镜 (SCaM)、扫描近场光学显微镜 (SNOM)、扫描近场声显微镜、扫描近场热显微镜、扫描电化学显微镜<sup>[21]</sup>等。这些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,各有其适用范围和优势。例如 STM 是基于量子理论中的隧道效应原理研制而成。STM 图像不仅包括材料表面的形貌信息,而且包含样品表面电子态密度信息。它的分辨率能达到原子级。然而它只限于直接观测导体或半导体的表面结构。对于非导体材料须在其表面覆盖一层导电膜。导电膜的存在往往掩盖了表面的结构细节,而使 STM 失去了能在原子尺度上研究表面结构这一优势。AFM 探测的是针尖和样品之间的短程的原子间相互作用力。从理论上讲,由于原子力的等高图比态密度的等高图更忠实于真实的表面形貌,原子力显微镜所观察的图像比 STM 像更易于解释。由于它分辨率高,而且不受样品导电性的影响,其研究对象几乎不受什么局限,因此得到了广泛的应用。不仅如此,它还可直接观察记录在溶液体系中液-固界面的一些生物或化学反应过程。因此,最近几年,它在生命科学、材料科学等方面的应用不断增加,已成为普遍关注的热点<sup>[3,4]</sup>。作为由 AFM 发展起来的 MFM,是研究磁性物质的一种很新的实验技术。与 AFM 不同的是, MFM 采用的探针是一磁性探针,通过检测针尖离开样品表面 10—20nm 范围内磁力这一长程作用力的变化,而得到样品表面磁畴结构的信息。它具有高分辨率,不破坏样品及样品无需特别制备等特点。近年来,在研究磁记录体系、

磁性薄膜磁畴结构以及铁磁学基本现象等方面, MFM 越来越显示出其重要性和优越性。而利用 MFM 对有机铁磁体以及生物分子磁性的研究也逐渐引起广泛重视<sup>[5]</sup>。

## 2 研究内容和意义

中国科学院化学研究所从 80 年代中期开始以 SPM 为工具,通过对本领域前沿课题的分析,再结合自己的学科优势,在纳米级水平上研究物质的微观结构及其与电、磁、力等相互作用有关的新现象和新效应。在表面物理化学和相关性等方面开展了广泛、深入并富有成效的研究活动。我们对一系列无机、有机、矿物和生物材料的表面精细结构进行了实验研究,如首次用 STM 和 AFM 研究了氮氧自由基有机铁磁体、C<sub>60</sub>Langmuir - Blodgett 膜、BEDT - TTF 电荷转移复合物、聚苯胺等有机固体,无机材料中的高温超导体和磁性材料的表面结构,红细胞、变性 DNA、胰岛素、多肽、烟草花叶病毒等生物材料,方铅矿、辉银矿、辉钼矿、黝锡矿等矿物,以及纳米硅、宇宙尘埃等。这些研究结果在极高分辨率水平上解释了材料表面结构与样品制备、形成条件的关系,在实验方法和研究成果上具有明显的创新性。

### 2.1 C<sub>60</sub> 及 C<sub>70</sub>Langmuir - Blodgett 膜表面结构的 STM 研究<sup>[6]</sup>

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,新材料的开发与研究是当前国际上非常热门的一大研究方向。有机材料由于其优良的性能和广泛的应用前景,越来越受到各行各业的重视。C<sub>60</sub>是 1985 年发现的一种碳的同素异形体,由于它特殊的结构和性质,在诸如超导、纳米化学、高分子、催化剂、润滑剂、光电开关元件等领域均具有非常诱人的应用前景,成为从多学科角度进行研究的重要材料。1990 年,美国科学家首次获得了在真空及大气环境下 C<sub>60</sub>分子的扫描隧道显微镜 (STM) 图像,所用样品为 C<sub>60</sub>粉末,真空升华至基底上进行观察。对 C<sub>60</sub>LB 膜的 STM 研究则未见报道。我们在室温大气

环境下,对转移到 Au(100) 表面的 C<sub>60</sub>LB 膜的 STM 研究表明,C<sub>60</sub>在受压成膜时,分子形状会产生一些形变,且分子半径较 X 射线粉末衍射数据小,这可解释为疏水性球形分子在溶液铺展及成膜压缩过程中产生聚集所造成的表观现象.在对以同样方法制备的 C<sub>70</sub>混合花生酸体系(混合比 1:1)LB 膜的 STM 研究中,发现存在 3 类不同的区域:纯 C<sub>70</sub>区、纯花生酸区以及二者的混合区(混合比 1:1).这是同类研究中国际上首次报告的成果.

## 2.2 有机磁性薄膜的磁力显微镜研究<sup>[7]</sup>

随着科技的进步,人们发现了许多与磁现象有关的生物生命现象.外磁场可诱导 DNA、多肽取向的研究也有报道,这些都是典型的有机和生物磁性现象.有机铁磁体具有能够进行分子设计、化学合成或选择不同的自旋相互作用来调整材料的磁性和磁各向异性等优点.关于有机磁体的研究已逐步成为现代化学中的研究热点.尽管电子自旋共振(ESR)技术及 SQUID 方法已用来测量有机磁体的宏观磁性质,但是这些技术不能用来测定材料表面的局域磁行为,不能取得磁畴结构的信息.中国科学院化学研究所的研究者们利用磁力显微镜(MFM)成功地观察到合成的 2-(4-十六烷氧基苯基)-4,4',5,5'-四甲基-4,5'-二氢-1H-咪唑-1-羧基-3-氧基物 LB 膜的拟一维条带状磁畴结构,其宽度为 900nm,长度为 2500nm,并估算出每个条状畴中包含的化合物的分子数约为 56000 个.分子的磁矩来源于化合物中的硝基,这些分子磁矩可能在 LB 膜的制备过程中发生自发极化,或在扫描过程中通过 MFM 的铁磁针尖的作用而形成平行排列的条带磁畴,该研究直接证明了有机 LB 膜磁性的存在,排除了微量铁离子污染的可能性.这一研究表明,MFM 是研究若干分子层厚的薄膜的磁信号的一种非常有前途的方法.可以预见,在未来的有机和生物分子磁性研究领域,由于高灵敏度和高分辨率,MFM 必将在其中扮演很重要的角色.

## 2.3 碱金属在半导体表面吸附行为的研究<sup>[8]</sup>

研究碱金属在半导体表面吸附行为对于理解金属/半导体界面的性质具有重要意义.这一体系的研究在国外已开展了 20 余年,但一些理论和间接实验结果有相互矛盾之处.关于电荷在碱金属/半导体界面的转移存在有两种截然不同的观点,对于钠原子在 GaAs(110) 表面的吸附位、吸附行为等问题的研究也一直悬而未决.我们与合作者一起,根据 STM 和 LEED 衍射实验结果,无歧义地确定了钠原子的吸附位,并详细研究了表面结构随着表面覆盖度的不同而产生的变化,以及钠原子在 Si(111) 表面吸附所引起的表面重构,引起了国际同行的重视.

## 2.4 红细胞表面精细结构的研究<sup>[9]</sup>

由于扫描探针显微镜技术具有高分辨率、对表面的检测不产生损伤效应以及适用于不同环境中成像的特点,使得其在生物材料的表面精细结构研究中具有极大的潜力,具有难以为其他方法替代的作用.近年来,SPM 对于核酸、蛋白、细胞结构的应用研究取得了很大的进展.例如,采用生物标记技术对 DNA 特殊位点定位和物理测序的研究<sup>[4]</sup>,在缓冲液体系中对 DNA/RNA 和酶的相互作用过程的观察<sup>[3]</sup>等,均标志着 AFM 技术在这一领域的一些重要进展.我们实验室的 AFM 实验证实了扫描电镜(SEM)中观察到的红细胞聚集特性,而且进一步发现固定的红细胞表面的形态大致为直径 7.2 $\mu$ m、高度 1.0 $\mu$ m 左右的面包圈形式.通过采用分区观测方法,实现了对单个红细胞表面的直接观测,首次得到红细胞全表面的精细结构,分辨率达到纳米级.结果显示红细胞表面具有大量纳米尺度的沟槽,并且覆盖有纳米尺度的颗粒.这很可能就是脂-球蛋白镶嵌模型中的主体蛋白和周围蛋白,为进一步研究红细胞的构造提供了良好基础.该结果被选为 1995 年第四期《Scanning Microscopy》的封面照片.

## 2.5 深入探讨显微原理和发展显微技术

扫描探针显微学近年来发展迅速,是一个非常活跃的学科领域.这也具体表现在对显微原理的深入探讨和显微技术的不断发展和完善

上.我们自行研制的我国第一台激光原子力显微镜,和与中国科学院物理研究所合作研制的低温扫描隧道显微镜<sup>[10]</sup>很好地反映了这一趋势.这些新型显微仪器集精密机械、电子、光学、计算机技术等多学科知识于一体,其性能达到国际先进水平,并且分别于1992年12月和1993年5月通过中国科学院组织的院级鉴定.这些新型系列显微仪器的研制成功,不仅从无到有,代表了我国在这一高技术领域的研究水平,而且为深入开展扫描探针显微学的应用研究奠定了必要的物质基础.

### 3 展望

毫无疑问,扫描探针显微学这一新的微观分析方法一经与材料科学中的重要内容相结合,将对材料表面的物理和化学性质的深刻认识产生积极的推动作用.如何拓展扫描探针显微技术的研究范围和内容,不失时机地在材料科学、生物学、表面科学、纳米科技等学科的前

沿领域抢先取得突破,对于促进我国在这一领域工作的开展以及取得国际水平的研究结果都具有非常重要的意义.

### 参 考 文 献

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta.*, **55** (1982), 726.
- [2] 白春礼,扫描隧道显微术及其应用,上海科学技术出版社,(1992).
- [3] A. E. Dorothy, Y. Guoliang, C. S. Holly et al., *Science*, **266**(1994),1562.
- [4] W. L. Shaiu, D. D. Larson, J. Vesenka et al., *Nucl. Acids. Res.*, **21**(1993),99.
- [5] R. B. Proksch, T. E. Schaffer, B. M. Moskowitz et al., *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995),2582.
- [6] J. Guo, Y. Xu, Y. Li et al., *Chemical Physics Letters*, **195** (1992),625.
- [7] 田芳、王乃新、白春礼,材料研究学报,**10**(1996),561.
- [8] C. Bai, T. Hashizume, D. - R. Jeon *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**(1993),525.
- [9] P. - C. Zhang, C. Bai, Y. - M. Huang et al., *Scanning Microscopy*, **9**(1995),981.
- [10] F. Cao, C. Dai, Z. Chen et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**(1994),1927.

## - 族半导体激光器的新材料——ZnO 量子点 \*

柯 炼 缪熙月 魏彦峰 王 杰 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

**摘 要** 介绍了研制 - 族半导体激光器方面的一个新途径——自组织生长 ZnO 量子点微晶结构. ZnO 已经实现了室温下光泵激发的受激发射. 它将是继 - 族硒化物、 - 簇氮化物之后的又一种半导体激光器材料.

**关键词** 量子点, ZnO, 受激发射

### ZnO QUANTUM DOTS — A NOVEL MATERIAL FOR THE FABRICATION OF - SEMICONDUCTOR LASERS

Ke Lian Miao Xiyue Wei Yanfeng Wang Jie Wang Xun

(State Key Laboratory for Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** Self - organized ZnO quantum dots, a novel material for - semiconductor lasers are discussed. Stimulated emission from ZnO by optical pumping has been realized at room tem

\* 1998 - 03 - 06 收到初稿, 1998 - 05 - 06 修回