

\* 学科发展 \*

# 原子、分子世界的直观图像——扫描 探针显微镜的应用

李 民 乾

(上海原子核研究所)

**〔摘要〕** 本文简明地介绍了 80 年代物理学中一项重大发明——可直接观察原子的扫描探针显微镜(SPMs)的原理和应用。以一系列有代表性的原子、分子图像形象地概述了该领域的最新进展。最后评论了基于 SPMs 用原子直接制造产品的可能性。

科学的发展一般是循序渐进的,但有时也会有突破和飞跃。对微观世界的认识即是如此。60 年代一位大学教师告诉现在正从事原子世界探索的美国加州大学圣巴巴拉分校的物理学教授 P. Hansma 说:“人类永远不可能看见原子”。20 年后的 1981 年,两位在苏黎士 IBM 实验室工作的科学家 G. Binnig 和 H. Rohrer 发明了可“看见”原子的显微镜——扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope——STM),并于 1986 年获诺贝尔物理学奖。其后导致了原子力显微镜(Atomie Force Microscope——AFM)等一系列扫描探针(Scanning Probe)显微镜(SPMs)的发明。最近两、三年各国学者利用 SPMs 揭示了一系列原子、分子世界的图象,使人们可直观地“看”到原子、分子的庐山真面目。

什么是扫描探针显微镜(SPMs)呢?它包括 STM、AFM 和其它基于类似原理的显微镜家族,例如,磁力显微镜、电化学 STM 等。读者大概都知道电子显微镜吧,那么请记住 SPMs 的空间分辨率要比电子显微镜高十倍,而造价却要低十倍。从固体物理、生物学基础研究到集成电路、超导材料等工业应用均已显示了其重大的价值和潜力。它是近年来在高科技领域内跃然升起的一颗明星。

关于 STM,过去两、三年中在我国报刊上已间有介绍。中科院化学所、电子显微镜实验室、上海原子核所和北京大学等单位均已先后研制成功 STM 并能提供产品。这里仅简单介绍一下原子力显微镜。顾名思义,所谓原子力显微镜就是利用原子间的相互作用力来达到观察目的的显微镜。Binnig 在 1985 年产生了这个想法。粗看起来觉得难以想象,原子间的作用力那么小,能灵敏地加以利用?当人们认真一算后,惊奇地发现可以很容易地制造一个悬臂,其弹性系数可弱于原子间相应的量。例如,结合在分子或晶格中的原子的振荡频率  $\omega$  为  $10^{13}\text{Hz}$  或更高。原子质量为  $10^{-25}\text{kg}$  量级,则原子间的弹性系数 ( $\omega^2 m$ ) 为  $10\text{N/m}$  量级。而一片  $4\text{mm}$  长  $1\text{mm}$  宽的家用铝箔的弹性系数为  $1\text{N/m}$ 。因此利用这类可敏感到  $0.1\text{nm}$  的偏移量的弹性悬臂,人们可以获得原子级的形貌图像。而且所利用的这种力还不致于大到将原子推离它原来位置的程度。这就是原子力显微镜的物理基础。AFM 的原理见图 1a,一个

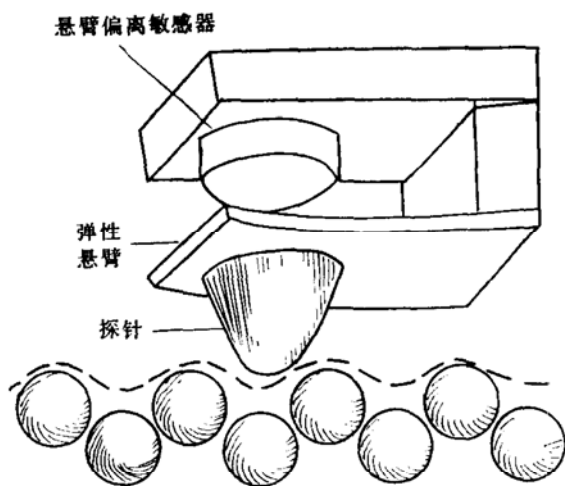


图 1a AFM 原理示意图

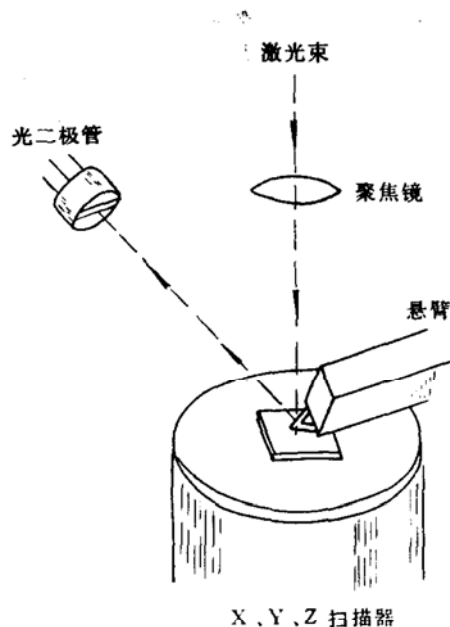


图 1b 用激光束测量弹性悬臂起伏的 AFM

很尖的探针固定在一个很灵敏的弹性悬臂上,当针尖很靠近样品时,其顶端的原子与样品表面原子间的作用力会使悬臂弯曲,偏离原来的位置。倘若有灵敏的方法能测量这个偏离量,则当探针扫描样品表面时即能获得原子级的表面形貌图。这与唱机的唱针扫描唱片纹路的情况差不多。AFM 与电流无关,因此 AFM 还可应用于非导电样品。现代的 AFM 均以激光束来测量弹性悬臂的上下起伏(图 1b)。一束激光聚焦后射至悬臂顶端,由于悬臂的偏离导致反射光的偏折,用一对光二极管可灵敏地测量这束激光偏折的大小。用一个电子学反馈系统可保持折射激光束的位置,即原子间的作用力(也即原子间的间距)不变。这点可由反馈系统控制样品的上、下( $z$  方向)移动来实现。同时  $x$ 、 $y$ 、 $z$  扫描器还可将样品在水平面( $x$ 、 $y$  平面)内作二维扫描。这样在计算机屏幕上即可能获得样品表面的三维结构(图 3 和图 10b 见封三)。图 2 是以微电子技术用氮化硅制作的悬臂与探针的集成件实物照片。水平弹性悬臂长为  $100\text{--}200\mu\text{m}$ ,顶端下面为四方锥形的探针,在理想情况下探针尖端的曲率半径仅十至几十纳米(称纳米探针)。这种微型悬臂的弹性系数为  $0.1\text{--}1\text{N/m}$ ,共振频率为  $10\text{--}100\text{kHz}$ ,适合于 AFM 的需要。

下面精选一些有代表性的原子、分子图象。在游览原子、分子世界时,也许读者会发现它们不仅有揭示微观结构的科学意义而且颇具美学上的欣赏价值。

先看两幅原子图象。图 3(见封三)是高序石墨表面碳原子的 AFM 图象,可以看到原子结构中的单个原子的缺陷(见图中央部位)。图 4(见封三)是硫化钼的原子图像,硫原子(桔黄色)和钼原子(绿色)的有序排列历历在目。

在分子世界中人们首先瞩目于决定人类遗传性状的 DNA 分子。第一张 DNA 分子的 STM 图象于 1989 年元月问世,并被评当年美国的第一号科技成果。图 5(见封三)是中科院上海原子核所应用自己研制成功的 STM 与上海细胞生物学所合作于 1989 年 8 月获得的 Z-DNA 的 STM 图象,清晰地显示了左手螺旋的特性。图 6(见封三)是上述两单位与前苏联科学院分子生物学所合作获得的一种新的 DNA 构型——平行双链 DNA (P-DNA) 的

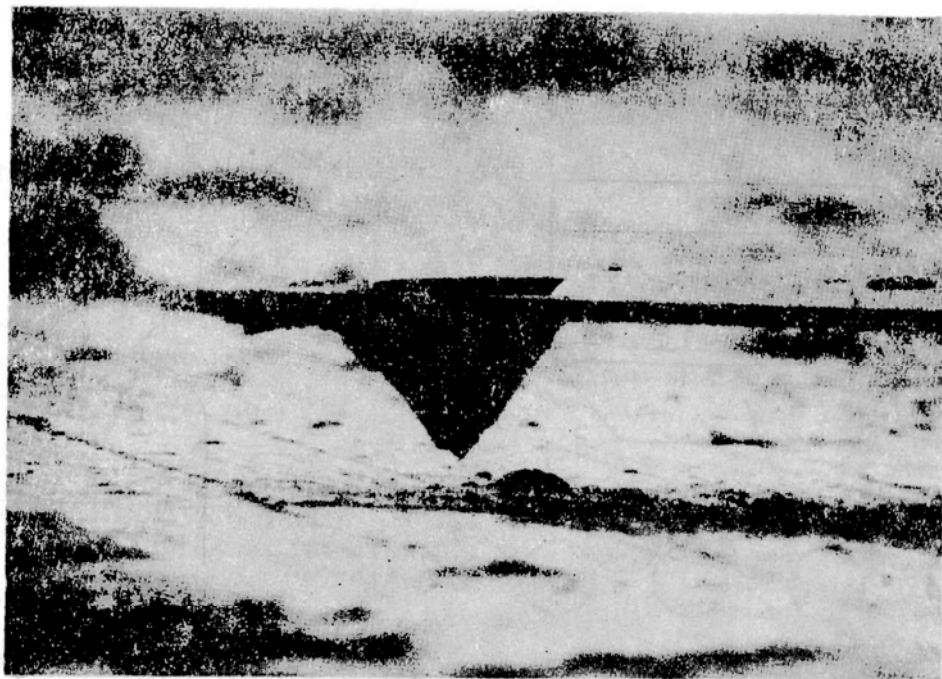


图2 用氮化硅制作悬臂与探针的集成件实物照片

STM 图象,直观地显示了 P-DNA 的结构特征:右手螺旋及磷酸根—戊糖脊的等距间隔(从照片上则相应地可看到条纹的等距间隔和右手螺旋)。DNA 的复制过程是无时无刻都在到处进行着,但人们从未直接看到过。图 7a (见封三)是中科院原子核所与上海生物化学所合作,利用 STM 拍摄到的表征 DNA 复制过程中一瞬间的照片。图中央是 DNA 聚合酶,图左下角为 DNA 双链分子,其结构模型见图 7b (见封三)。

揭示并调控基因的表达,是现代生物学的一个中心任务。人们猜想,在这个调控过程中当 DNA 分子与调控蛋白结合时可能会形成一些特殊的局域结构 (Local structures)。经上海原子核所和上海细胞生物学所合作研究,获得了在人体  $\beta$  珠蛋白基因调控过程中 DNA 形成环结构 (Loop structure) 的 STM 图象(图 8,见封三)。在图的中右部突起部分系调控蛋白的结合位点,中下部系 DNA 的环形结构,其外径为 9nm,内径为 5nm。生物学家们认为这种环结构对理解基因的调控机制有重要的意义。

在 DNA 的测序或基因调控的研究中往往将 DNA 片段组合至质粒 DNA 中。质粒 DNA 具有一定的线度及闭合的环形结构,这是区别样品衬底上可能产生的缺陷图形的绝好特征。因此质粒 DNA 的成像成为最近研究的又一热点。图 9 (见封三)是作者在美国加州大学 (UCSB), Hansma 实验室利用 AFM 在改进了制样方法后获得的质粒 (BSII)DNA 图象。只需纳克级的样品即可获得重复、稳定、清晰的 AFM 图象。为今后进一步的基础研究,特别是样品量极少的结构研究打下了良好的基础。

AFM 和 STM 在工业应用上也获得了巨大成功。图 10a (见封三)是作者在 Hansma 实验室利用 AFM 测得的激光唱片 (Compact Disk) 大范围 ( $50\mu \times 50\mu$ ) 的 AFM 图象,  $2\mu\text{m}$  宽的长、短突起即为数字化的音乐印记。图 10b (见封三)系其中局部的三维图象。图 11a 是集成电路的 AFM 图象,制作工艺过程中的缺陷都将暴露无遗。图 11a 中  $\times$  号上部即是一个缺陷。另外可获得任何局部的三维图象(图 11b 见封三)。这种在正常大气环境中快速

获得的高分辨的图象对监督和改进亚微米集成电路的工艺具有特殊的作用。目前国际上即将推出移动式的大范围扫描的 STM, 可在微电子工业的实时监控中应用。图 12(见封三)是斯坦福大学的研究者获得的高温超导薄膜(200nm 厚)的 AFM 图象( $2\mu \times 2\mu$ ), 可看到特征的方形颗粒。图 13(见封三)则是作者在 Hansma 实验室利用 AFM 观察导电高分子(聚苯胺)膜获得的图像。线度约 100nm 的簇族结构, 可为研究其导电性、稳定性的机制提供信息。

一谈到显微镜, 人们总会认为这仅仅是观察的工具。但是 SPMs 则不然, 它们不仅是观察而且还是改造微观世界的工具。最近已陆续报道了利用 STM 排布原子的成功例子。这是一个突破性的进展。从此人们开始认真对待利用原子直接制造产品这个想法了。以致日本政府决定拨巨款, 创办“原子工厂”。1991 年 IBM 的科学家 D. Eigler 利用 STM 能快速地重复地在镍表面同一个位置上“拾”起或“放”下一个氙原子, 原则上创造了一个双向的开关装置。这可能导致一个原子级的计算机开关的诞生。图 14(见封三)上面两个图即为图示的这个过程, 上左图为单个 Xe 原子(品红色)静置于镍表面上, 上右图为探针(桔红色)“拾”起该单个原子的情景。图 14 下面两个图分别显示了相应的两种状态的 STM 图象。IBM 的访问学者 P. Zeppenfeld 更有趣地利用 STM 将 28 个一氧化碳分子在铂表面上排布成世界上最小的“分子人”(图 15, 见封三)。STM 和 AFM 能操纵原子、分子的潜力导致了纳化学(Nanochemistry)和纳生物学(Nanobiology)等新学科的出现。

这些新进展已逐渐促使科学家乃至公众意识到: 我们或许已面临了一个科技的新纪元——纳米科学技术时代。