



合肥工业大学

HeFei University
OF Technology

扫描探针显微镜 (SPM)

材料现代研究方法精品课程——黄新民



- 继透射电子显微镜（TEM）、扫描电子显微镜（SEM）后，1982年G.Binnig和H.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)，使人们首次能够真正实时地观察到单个原子在物体表面的排列方式和与表面电子行为有关的物理、化学性质。STM的横向分辨率达0.1nm，在与样品垂直的z方向，其分辨率高达0.01nm。



- 由于STM只能观察金属材料，为了观察绝缘材料表面的原子图像，1986年G.Binnig和斯坦福大学的C.F.Quate、C.Gerber合作，发明了原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)。当时AFM的横向分辨率达到2nm，纵向分辨率达到0.01nm，而且AFM对工作环境和样品制备的要求比电镜的低得多，因此立即得到了广泛的重视。1986年G.Binnig和H.Rohrer被授予诺贝尔物理学奖。



- STM和AFM是继高分辨透射电子显微镜、场离子显微镜之后，第三种以原子尺寸观察物质表面结构的显微镜且不受其他表面结构分析仪器的真空测试环境的限制，可在大气、液体环境下，直接观察到物质的表面特征。
- AFM的进一步发展又衍生了磁力显微镜（MFM）、静电场力显微镜（EFM）等分析仪器，今天这些STM、AFM、MFM、EFM等统称扫描探针显微镜（SPM）。



扫描隧道显微镜 (STM)

- 隧道效应已有很长的历史，1928年 Gamow, Condon 和 Gurney 就应用隧道效应解释研究放射性核的 α 衰变中发现的物理问题。上世纪50年代，人们研究“金属——绝缘体——金属”结构的导电性时，发现在加上偏压后，当绝缘体厚度很薄时会产生隧道电流。当偏压小时， I - V 呈线形关系；当偏压高时， I - V 呈指数关系。



- 一般情况下，金属中位于费米能级（ E_F ）上的自由电子，若要逸出金属表面，必须要获得足以克服金属表面逸出功（ Φ ）的能量。根据量子力学理论，金属中的自由电子具有波动性，电子波（ Ψ ）向表面传播，在遇到边界时一部分被反射，而另一部分则可透过边界，从而在金属表面形成电子云。当两侧金属靠近到很小间距时，两侧金属表面电子云相互重叠即产生隧道效应。隧道电流是自由电子在电极之间的相互运动而形成的。这种相互运动在任何条件下都在发生，在没有电位差的情况下，由于两侧电极的费米能级相互持平，两个方向的电流幅度相等而不出现可检测电流。加上外加偏压，则必有一侧电极的费米能级要相对下移，从而产生可检测的净电流。



- 扫描隧道显微镜是以原子尺度的探测针尖和金属样品作为两个电极，通过它们之间的隧道电流来揭示样品表面结构形貌，如图10-1所示。基于隧道电流理论人们给出扫描隧道显微镜针尖和样品表面间的隧道电流为：

- $$I = \frac{2\pi e}{h^2} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (10-1)$$



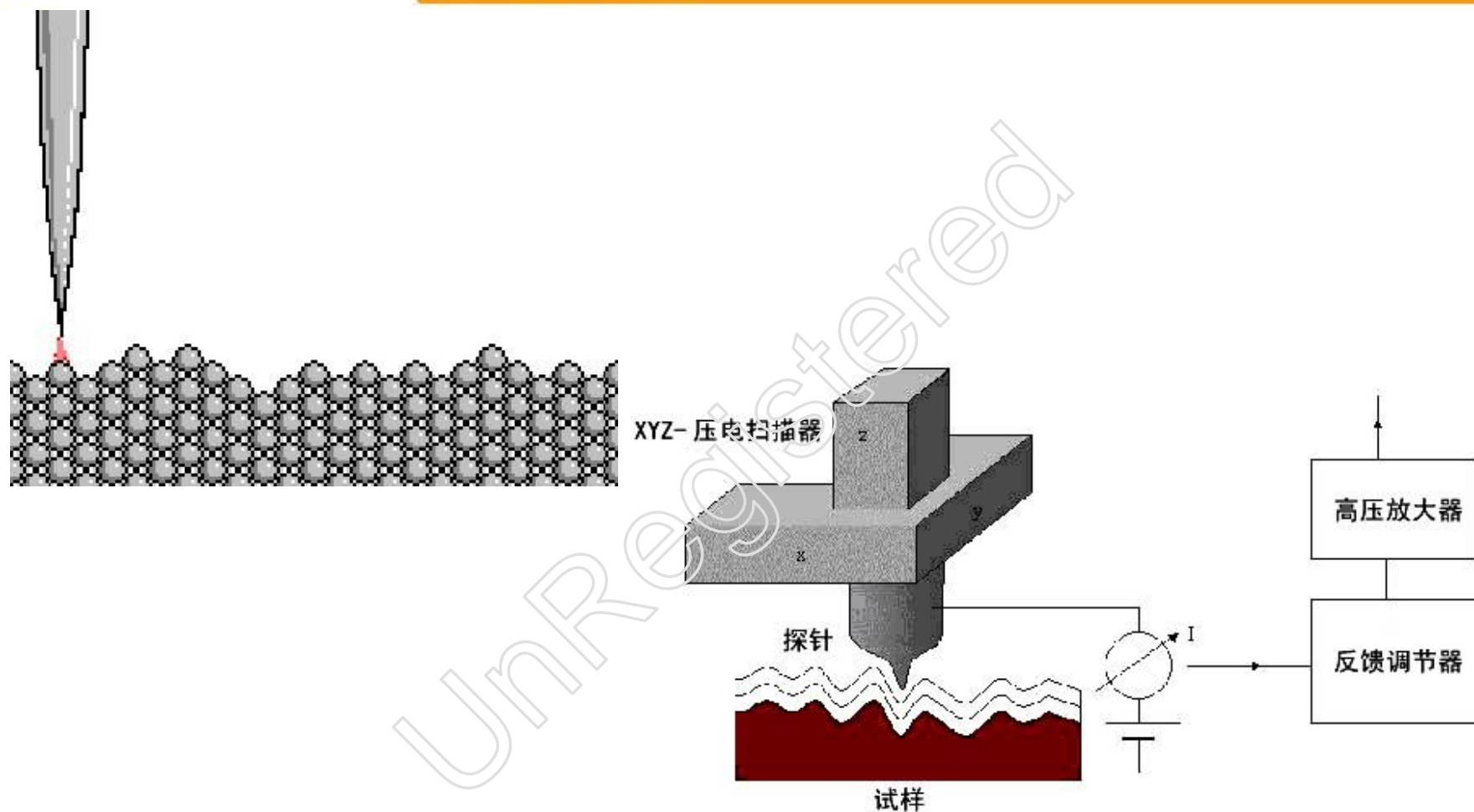
- 上式中， $M_{\mu \nu}$ 表示隧道矩阵元， $f(E_{\mu})$ 为费米函数， V 为跨越能垒的电压， E_{μ} 表示状态 μ 的能量， μ, ν 表示针尖和样品表面的所有状态， $M_{\mu \nu}$ 可表示为
- $$M_{\mu \nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int ds \cdot (\Psi_{\mu}^* \nabla \Psi_{\nu} - \Psi_{\nu}^* \nabla \Psi_{\mu}^*) \quad (10-2)$$
- 上式中， ψ 为波函数。
- 在低温低压下，隧道电流 I 可近似地表达为
- $$I \propto \exp(-2kd) \quad (10-3)$$



- 上式中， I 表示隧道电流， d 表示样品与针尖间的距离， k 为常数，在真空隧道条件下， k 与有效局部功函数 Φ 有关，可近似表示为
- $$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m\Phi} \quad (10-4)$$
- 上式中， m 为电子质量， Φ 为有效局部功函数， h 为普朗克常数。



- 当 Φ 近似为 4eV ， $k=10\text{nm}^{-1}$ 时，由式(10-3)可得：当间隙 d 每增加 0.1nm 时，隧道电流 I 将下降一个数量级。由此可见隧道电流 I 对样品表面的微观起伏十分敏感，这也就是STM能观察样品表面原子量级微观形貌且具有极高分辨率的物理本质。





- 在扫描隧道显微镜进行隧道扫描测量时，仅仅考虑两侧电极的态密度是不够的，更重要的是通过针尖局域特征波函数来解释扫描隧道显微镜成像机理和空间分辨能力。隧道电流 I 并非样品表面起伏的简单函数，它表征样品和针尖电子波函数的重叠程度，隧道电流 I 与针尖和样品之间距离 d 以及平均功函数 Φ 之间的关系可表示为
- $$I \propto V_b \exp(-A\Phi^{1/2}d) \quad (10-5)$$
- 上式中 V_b 是偏压， d 是针尖与样品之间的距离， Φ 是平均功函数。



- 从式(10-5)可知，在 V_b 和 I 保持不变的扫描过程中，如果功函数随样品表面的位置而异，也同样会引起探针与样品表面间距的变化。如样品表面原子种类不同，或样品表面吸附有原子、分子时，由于不同种类的原子或分子团等具有不同的电子态密度和功函数，此时STM给出的等电子态密度轮廓不再对应于样品表面原子的起伏，而是表面原子起伏与不同原子和各自态密度组合后的综合效果。



- 扫描隧道显微镜的工作原理如图10-2所示。针尖可以在样品表面进行 x , y 方向扫描运动, z 方向则根据扫描过程中针尖与样品间相对运动的不同, 可将STM的工作分为恒电流模式(图10-3(a))和恒高度模式(图10-3(b))。



- 恒电流模式是通过一定的电子反馈系统，驱动针尖随样品高低变化而做升降运动，以确保针尖与样品间的隧道电流始终一致。此时针尖在样品表面扫描时的运动轨迹（图10-3（a）中虚线所示）直接反应了样品表面态密度的分布。如果是等电子态密度，样品的表面态密度即是样品表面的高低起伏，也就是样品的轮廓形貌。恒电流模式是目前**STM**仪器设计时常用的工作模式，适合于观察表面起伏较大的样品。



- 恒高度模式是控制针尖在样品表面某一水平面上扫描，针尖的运动轨迹如图10-3 (b) 所示，则随着样品表面高低起伏，隧道电流不断变化，通过记录隧道电流的变化，可得到样品表面的形貌图，此即恒高度模式。恒高度模式适合于观察表面起伏较小的样品，一般不能用于观察表面起伏大于1nm的样品。恒高度模式下，STM可进行快速扫描，而且能有效地减少噪音和热漂移对隧道电流信号的干扰，从而获得更高分辨图像。



- 扫描隧道显微镜的运动精度要求很高，普通的机械控制是达不到的。目前，常见STM仪器中针尖的升降、平移运动均采用压电陶瓷（Pz）控制。利用压电陶瓷特殊的电压、位移敏感性能，通过在压电陶瓷材料上施加一定电压，使压电陶瓷制成的部件产生变形，并驱动针尖运动，只要控制电压连续变化，针尖就可以在垂直方向或水平面上作连续的升降或平移运动，其控制精度要求达到0.001 nm。目前，由压电陶瓷制成的三维扫描控制器控制的针尖运动在z方向的运动范围可以达到1 μm以上，在x，y方向的运动范围可以达到125 μm × 125 μm。

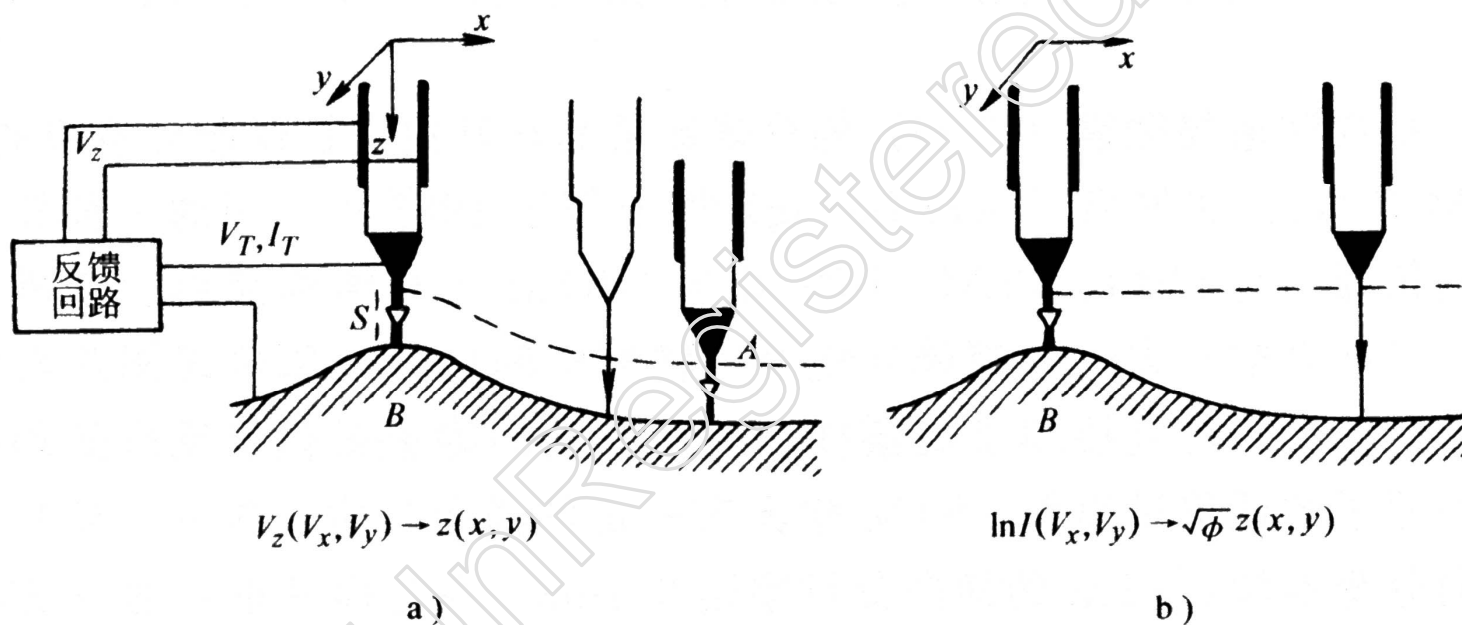


图 10-3 扫描隧道显微镜的工作原理示意图

a) 恒电流模式 b) 恒高度模式



- 探针是扫描隧道显微镜的重要部件。探针的制备方法很多，有电化学腐蚀法、机械成型法等。常用的针尖是钨丝或铂铱合金丝经电化学腐蚀后再经适当处理制成的。
- 扫描隧道显微镜分析的样品表面状态对显微图象的质量也有重要的影响。通常样品要经过一系列的处理获得平坦而纯净的表面。



- 与其它分析方法比较，扫描隧道显微镜有其独特的优点：
- 1) 具有极高的分辨率。扫描隧道显微镜不象光学显微镜、透射电子显微镜那样受照明波长的限制而难以提高分辨率。扫描隧道显微镜的分辨率可以达到横向 $\leq 0.1\text{nm}$ ，纵向 $\leq 0.01\text{nm}$ 的水平，可以分辨单个原子。
- 2) 可以适时进行三维成像，观察样品的三维结构。
- 3) 可以在各种环境下工作，真空、大气、溶液、常温、高温等都可以进行扫描隧道显微分析。
- 4) **STM**不仅可作为表面分析的手段用来研究表面性质，还可作为一种表面加工手段在纳米级尺度上对各种表面进行刻蚀与修饰，实现纳米加工。
- 5) 相对于透射电子显微镜来说，扫描隧道显微镜的结构简单，成本低廉。



- 由此可见，STM具有极优异的分辨本领，可有效地填补SEM，TEM，FIM的不足，而且，从仪器工作原理上看，STM对样品的尺寸形状没有任何限制，不破坏样品的表面结构。这诸多的特点使得STM广泛应用于材料、物理、化学、生物等学科领域，用以研究固体表面结构及其在物理、化学过程中的变化，揭示材料表面原子尺度的结构及其变化规律。
- STM最早是用来直接观察金属、半导体材料的周期性结构和无周期特征的结构，观察表面因吸附等产生的重构以及表面结构的缺陷。这些直接观察可以帮助我们研究材料表面的几何结构、电子结构和表面形貌等。



- **STM**可以原位观察材料表面发生吸附的过程、外延生长的过程、催化反应的过程和相变的过程，这些物理、化学现象动力学过程的研究可以促进深入认识化学反应的原理和物理相互作用的本质。
- **STM**不仅能够观察分析表面结构，还能够能够在观察的同时对表面进行蚀刻、诱导沉积或搬动原子或分子，进行纳米加工，由此产生的一种新技术——原子技术或原子工艺。原子技术可以人为地改变材料表面结构或制造人工分子。



- STM虽然有诸多优点，但也存在局限性。STM的局限性主要表现在下列几个方面。
- 1) 不能探测深层结构信息。
- 2) 扫描范围小。
- 3) 探针质量具有不确定性，常常依赖于操作者的经验。
- 4) 无法直接观测绝缘体材料。



- **STM**由单一的观察仪器向观察、分析仪器，进一步向观察、分析、加工的多功能仪器方向发展。因为**STM**的工作环境可以是真空、气体氛围和液体，工作温度可以是极低温、室温和高温，同时可以外加电场、磁场、加湿和激光调制作用于样品表面，因此可以分析研究表面的各种力学、电学、光学和磁学特性。



原子力显微镜 (AFM)

- 扫描隧道显微镜不能直接观察绝缘体材料，使得扫描隧道显微镜应用受到很大限制。1986年C.Binnig在STM的基础上发明了新的分析仪器——原子力显微镜 (Atomic Force Microscope——AFM)。1988年初，中国科学院化学所白春礼等人在成功地研制了国内第一台扫描隧道显微镜(STM)，同年又研制出我国第一台原子力显微镜(AFM)。



- **AFM**的原理是将一个对微弱力极为敏感的微悬臂(**Contilever**)的一端固定，另一端固定一个微小针尖，针尖与样品表面可轻轻接触。针尖尖端的原子与样品表面原子间存在着极微小的吸引力或排斥力，将这种力控制为恒定，带有针尖的微悬臂在垂直于样品表面的方向上起伏运动，记录下悬臂对应于扫描各点的位置变化，从而获得样品表面形貌的信息。



- AFM的原理与指针轮廓仪（Stylus Profilometer）相似。指针轮廓仪利用针尖（指针），通过杠杆或弹性元件把针尖轻轻压在待测表面上，使针尖在待测表面上作二维扫描，针尖随表面的凹凸作起伏运动，用光学或电学方法测量起伏位移随位置的变化，于是得到表面三维轮廓图。指针轮廓仪所用针尖的半径约为 $1\mu\text{m}$ ，所加弹力（压力）在 $10^{-2} - 10^{-5}\text{N}$ ，横向分辨率达 100nm ，纵向分辨率达 1nm 。但是AFM微悬臂上所加弹力很小，可达 10^{-18}N 。理想的针尖半径就是一个原子，所以在空气中测量，横向分辨可达 0.15nm ，纵向分辨达 0.05nm ，接近STM的分辨率。



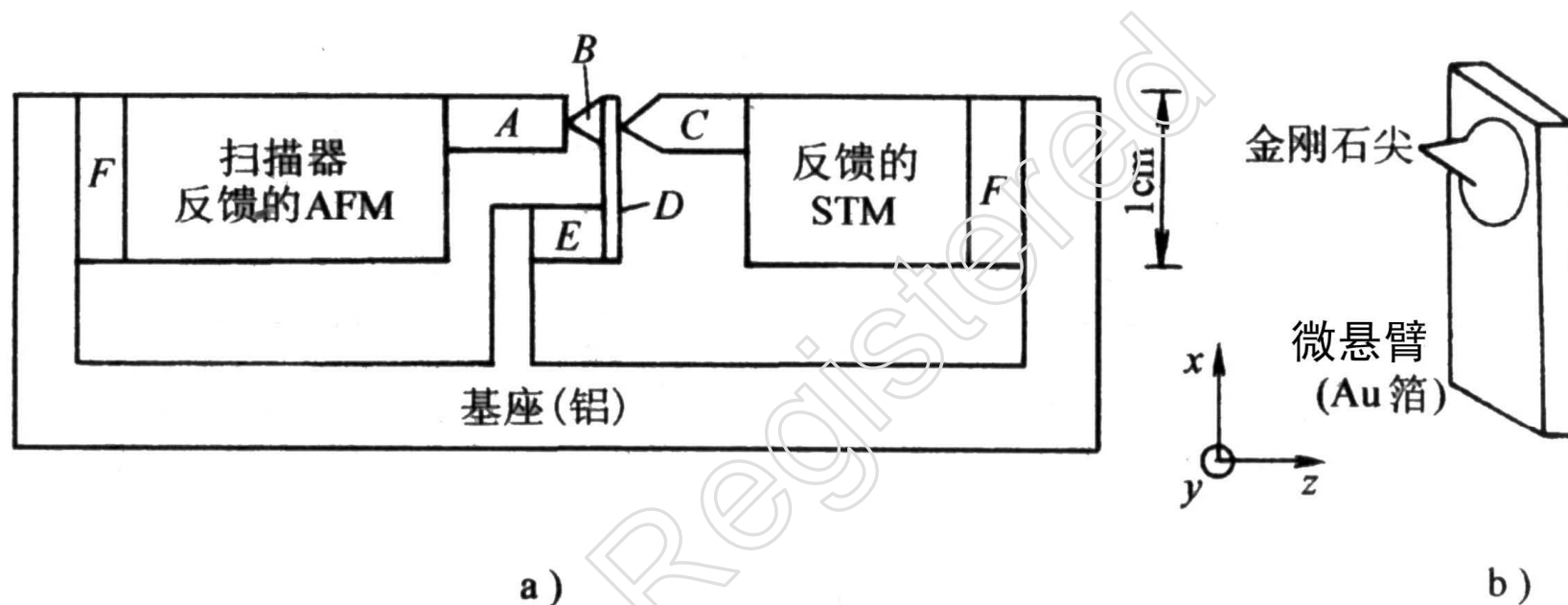
- AFM工作过程中，当针尖非常接近样品表面时，就在针尖一样品之间产生相互作用力，该力作用下微悬臂产生的弹性形变量(Δz)，对于弹性元件，受力为
- $F = k \cdot \Delta z$ (10-6)
- 式中 k 为微悬臂的弹性系数。微悬臂的弹性系数与质量和固有振动频率有关
- (10-7)
- 式中 E 为弹性模量， I 为转动惯量， L 是微悬臂长度， m 是微悬臂质量，通常在 10^{-10} kg 左右， f 是微悬臂的共振频率，通常在 10 kHz。



- 因为AFM微悬臂针尖工作过程中受到的力极微小，所以产生的位移(Δz)也是极小的。如何测定这么小的位移(Δz)有三种方法。隧道电流方法、电容法和光学法。隧道电流方法是早期AFM使用的方法，电容法用得很少，目前最常用的是光学法。



- Binning1986年提出的AFM的结构原理图（图10-4）就是隧道电流方法。隧道电流方法是在AFM微悬臂针尖后安装一个STM，通过隧道电流反映AFM微悬臂针尖的位移大小。图10-4中有两个针尖和两套压电晶体控制机构。B是AFM的针尖，C是STM的针尖，A是AFM的待测样品，D是微悬臂，又是STM的样品。E是使微悬臂发生周期振动的调制压电晶体，用于调制隧道结间隙。



- 图10-4 a) AFM结构原理, b) 微悬臂尺寸。A-AFM样品, B-AFM针尖, C-STM针尖, D-微悬臂, 同时作为STM样品, E-压电晶体, F-氟橡胶



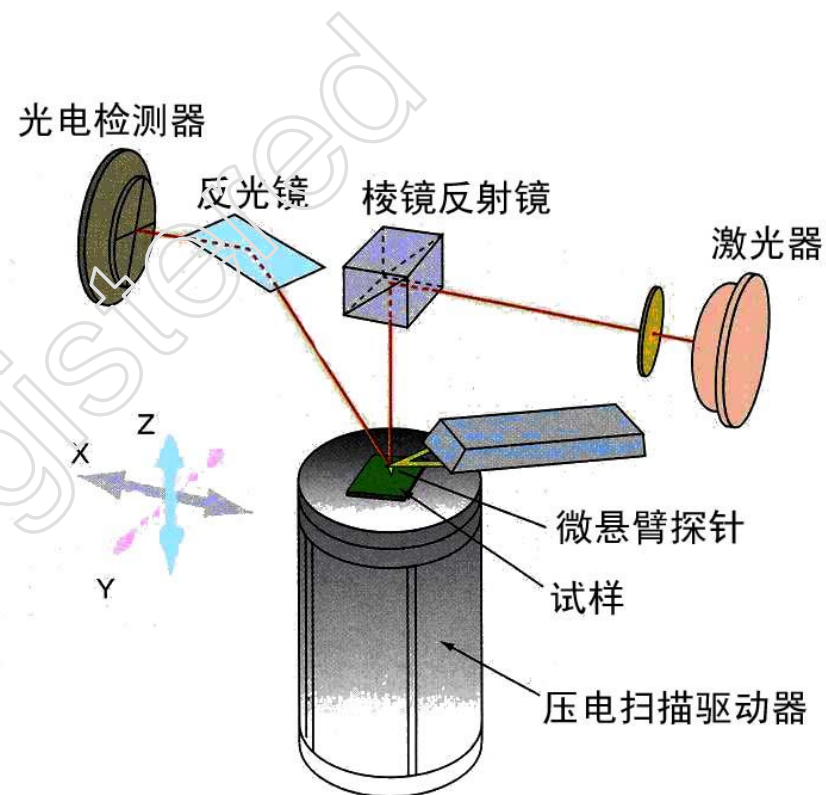
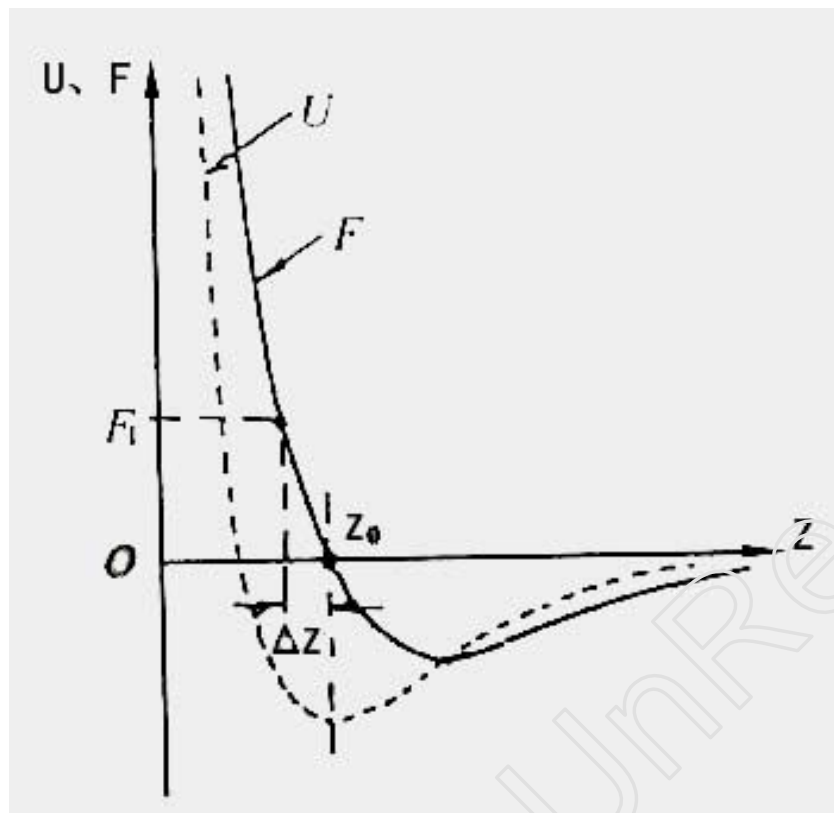
- 当针尖接近样品时，样品表面势能和表面力的变化如图10-5，在距离样品表面较远时表面力是负的（负力表示吸引力），随着距离变近，吸引力先增加然后减小直至降到零。当进一步减小距离时，表面力变正（排斥力），并且表面力随距离进一步减小而迅速增加。



- 隧道电流方法测量过程如下：先使样品A离针尖B很远，这时微悬臂位于不受力的静止位置，然后使STM针尖C靠近微悬臂D，直至观察到隧道结电流 I_{STM} ，使 I_{STM} 等于某一固定值 I_0 ，并开动STM的反馈系统使 I_{STM} 自动保持在 I_0 数值，这时由于B处在悬空状态，电流信号噪声很大。然后使AFM样品A向针尖B靠近，当B感受到A的原子力时，B将稳定下来，STM电流噪声明显减小。此时B首先感到A的吸力，B将向左倾，STM电流将减小，STM的反馈系统将使STM尖向左移动 Δz 距离，以保持STM电流不变，从STM的Pz所加电压的变化，即可知道 Δz ，知道 Δz 后，根据式（10-6）可求样品表面对微悬臂针尖的吸力F。样品继续右移，样品A表面对针尖B的吸力增加，到吸力最大值时，微悬臂D的针尖向左偏移量亦达到最大值。样品进一步右移时，表面吸力减小，位移 Δz 减小，B将向右倾，直至样品A和针尖B的距离相当于 z_0 时，表面力 $F=0$ ，微悬臂回到原位。样品继续右移，针尖B感受到的将是排斥力，即微悬臂D将后仰（右移）。



- 总之，样品和针尖**B**之间的相对距离可由AFM的**Pz**〔控制**z**向位移的压电陶瓷〕所加的电压和STM的**Pz**所加的电压确定，而表面力的大小和方向则由STM的**Pz**所加的电压的变化来确定。这样，我们就可求出针尖**B**的顶端原子感受到样品表面力随距离变化的曲线。为了描述隧道电流方法测量过程，以上的分析没有考虑STM针尖和微杠杆之间的原子力，也未考虑针尖或样品在力的作用下的变形。





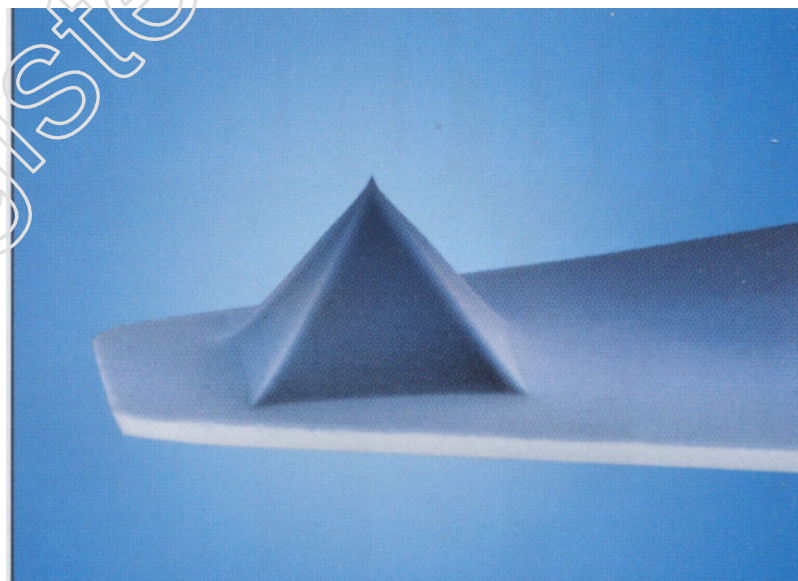
- 隧道电流法的优点是敏度高，并且不需要特别的检测手段，只要在**STM**仪器上稍加改进就可进行**AFM**测量。缺点是当微悬臂上产生隧道电流的部位被污染时，其性能将下降。
- 另一种微悬臂变形量检测方法是光学检测法，这也是商业仪器中广泛使用的方法。目前探测悬臂微形变的常用方法是光束偏转法（图10-6）。一束激光经微悬臂背面反射进入位置灵敏光检测器（**PSPD**），而**PSPD**由光电二极管组成，它将输出灵敏反映反射光位置的信号。



- 光电检测单元是仪器的核心，它由激光器、光学透镜、微悬臂、四象限光电探测器等组成。半导体激光束经准直后聚焦在微悬臂背面上，微悬臂背面镀金作为反光镜，经微悬臂反射的光照到四象限的两个光敏面上分别给出信号，当样品扫描时微悬臂在力的作用下将发生微小位移，激光偏转对微悬臂位移的放大作用为
- $$\delta L = (2R/l) \times \delta z \quad (10-7)$$
- 式中 δL 为光斑在光电探测器上的位移， l 为微悬臂的长度， δz 为微悬臂在方向的微小位移， R 为微悬臂到光电探测器的距离。



- AFM中最为关键的技术是对于微弱力作用极其敏感的微悬臂的设计、为获得高分辨率的非常尖细的针尖制备及其微小形变的检测技术。图10-7是氮化硅微悬臂及探针。





- AFM有三种不同的工作模式：接触模式(Contact Mode)、非接触模式(Noncontact Mode)和共振模式或轻敲模式(Tapping mode).

①接触模式

- 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。
- 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 $10^{-8} \sim 10^{-11} \text{ N}$ 。接触模式通常就是靠这种排斥力来获得稳定、高分辨样品表面形貌图像。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。



②非接触模式

- 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。在这种模式中，AFM对应的针尖-样品间距在几到几十纳米的吸引力区域，相互作用力是吸引力—范德华力，比接触式的小几个数量级，因此直接测量力的大小比较困难。然而该范围的特点是力梯度为正，其大小随针尖-样品距离减小而增大。通常，悬臂的共振频率与弹性系数和质量有关系式 $f = (k_{\text{eff}}/m)^{1/2}$ ，式中有效弹性系数 $k_{\text{eff}} = k - F'$ ，而 k 是自由空间的弹性系数， F' 是力梯度。当以共振频率驱动的微悬臂接近样品表面时，由于受到逐渐增大的力梯度的作用，使得微悬臂的有效共振频率减小。在频谱上，对应着共振曲线的左移，因此在给定共振频率处，微悬臂的振幅将减小很多。非接触式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。
- 非接触AFM由于针尖-样品距离较大，由于吸引力小于排斥力，故灵敏度比接触模式高，但分辨率比接触模式低。非接触模式不适用于在液体中成像。

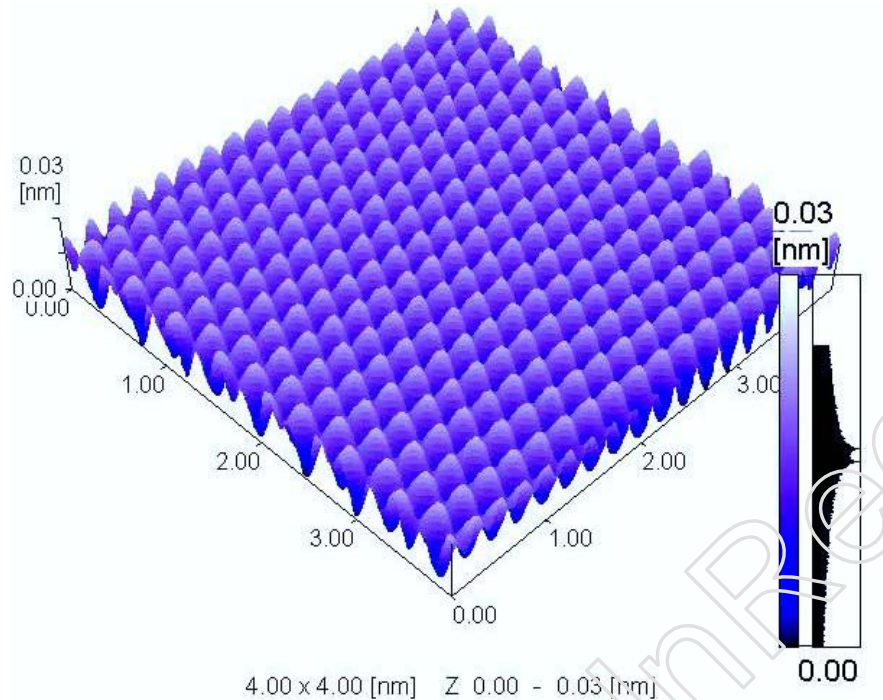


③轻敲模式

- 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 $0.01 \sim 1 \text{ n m}$ 的振幅在方向上共振，而微悬臂的共振频率可通过氟化橡胶减振器来改变。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，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。
- 轻敲模式是新发展的测量模式，它介于接触模式和非接触模式之间。扫描过程中在共振频率附近以更大的振幅($>20 \text{ n m}$)驱动微悬臂，使得针尖与样品表面间断地接触。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。反馈系统根据检测该振幅，不断调整针尖-样品之间的距离来控制微悬臂的振幅，使得作用在样品上的力保持恒定。由于针尖同样品接触，分辨率几乎同接触模式一样好，又因为接触非常短暂，剪切力引起的对样品的破坏几乎完全消失。轻敲模式适合于分析研究柔软、粘性和脆性的样品。



- **AFM**的应用非常广泛，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。理论上金属的表面结构可由晶体结构推断出，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，可使表面自由能达到最小值。借助 A F M 可以方便得到某些金属、半导体的重构图像。**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如图10-8的云母结构图。



• 图10-8 云母表面结构的AFM图象

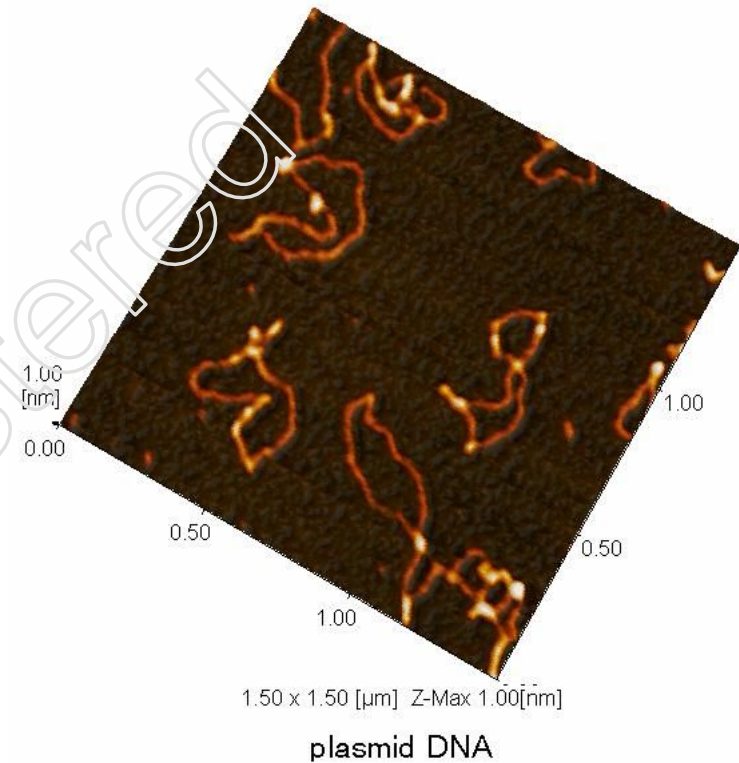
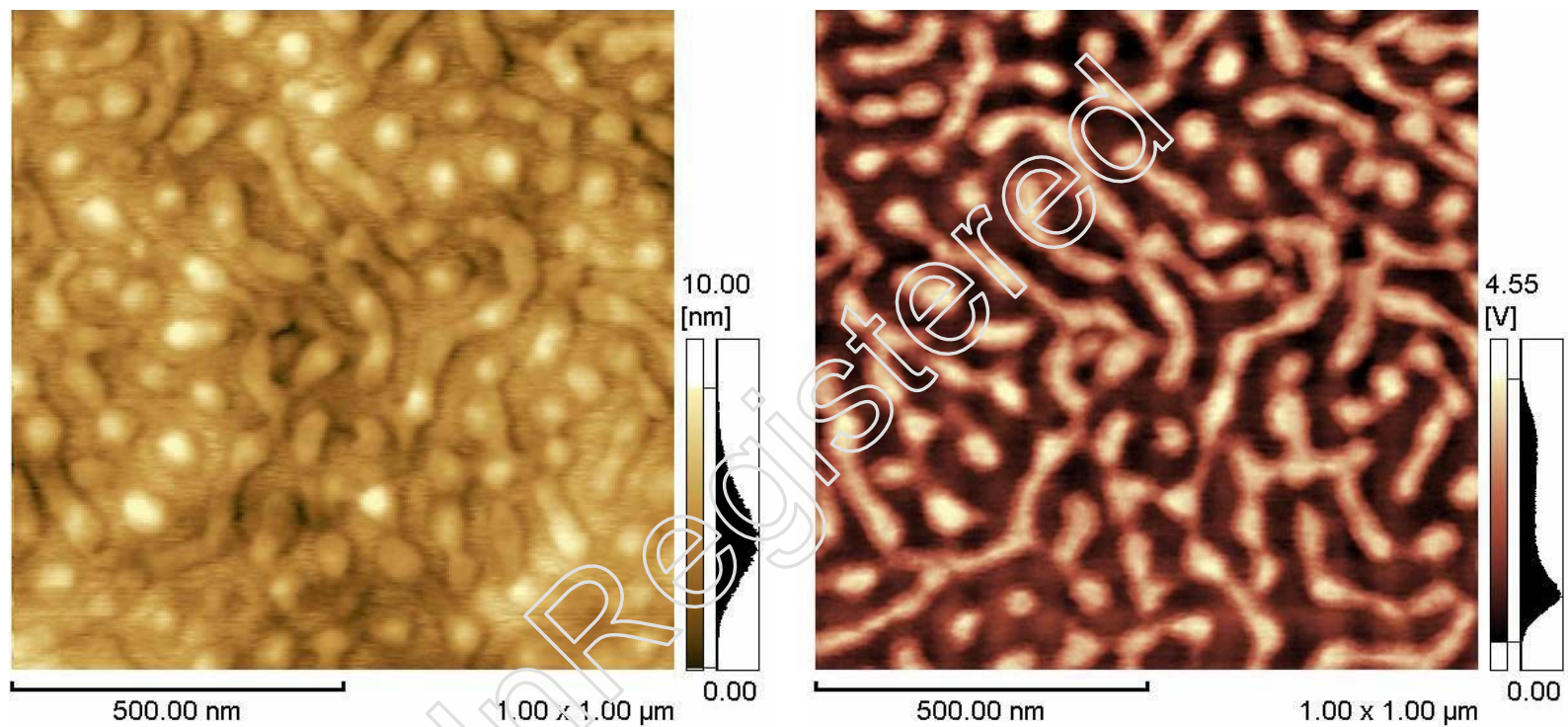


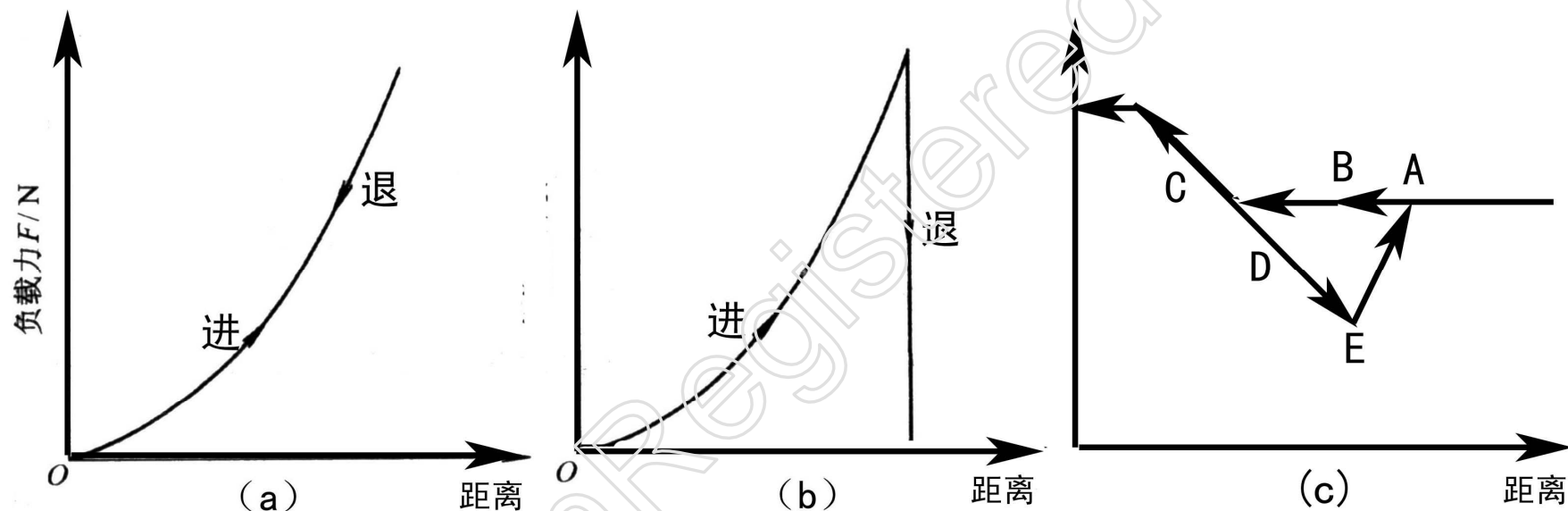
图10-11 Plasmid DNA的AFM图



- 图10-9 黄铜腐蚀的AFM原位观察图象



- 图10-10高分子材料苯乙烯/丁二烯嵌块共聚物的高度像a)，和相位像b)



- 图10-12 试样的力—距离曲线：a) 理想弹性材料，b) 理想塑性材料，c) 实际材料



- 根据针尖材料与样品材料的不同以及针尖一样品间距的不同，针尖一样品的相互作用力中可以存在原子间斥力、范德瓦尔斯吸引力、弹性力、粘附力、磁力和静电力等，以及针尖在扫描过程中产生的摩擦力。对应于各种各样的力，不仅可以观察样品的形貌结构，而且通过分析针尖-样品之间的相互作用力，就能够了解样品表面局域的各种性质。



- 除了上述应用外，**AFM**的工作环境可以多样化。既可以在真空中，也可以在大气中；既可以在气体氛围中，也可以进行湿度控制，既可以加热样品，也可以冷却样品，既可以对样品进行气体喷雾，也可以在溶液中观察样品。利用摩擦力显微镜(**LFM**)可以分析研究材料的摩擦力；利用磁性针尖的磁力显微镜(**MFM**)，成为分析研究磁性材料尤其是磁记录介质的强有力工具；利用导电针尖的电力显微镜(**EFM**)，可以分析研究样品表面电势、薄膜的介电常数和沉积电荷；在观察形貌的同时进行电流成像等。采用特殊的针尖可以测量材料的微硬度和纳米/微米刻痕。**AFM**可以进行原子和分子的操纵、修饰和加工，设计和创造新的结构和物质。



- 由于AFM诸多的功能，今天的应用非常广泛，包括力学、物理、化学、材料科学、电子学和生物学等众多领域。AFM和STM及其衍生仪器在纳米科技中发挥着举足轻重的作用。与STM一样，观察被研究的物体，测量和理解它的各种性质，操纵和修饰该物体，根本上评价和控制它可能的性能和过程，将成为AFM的发展趋势以及纳米科学与技术的重要研究领域。