

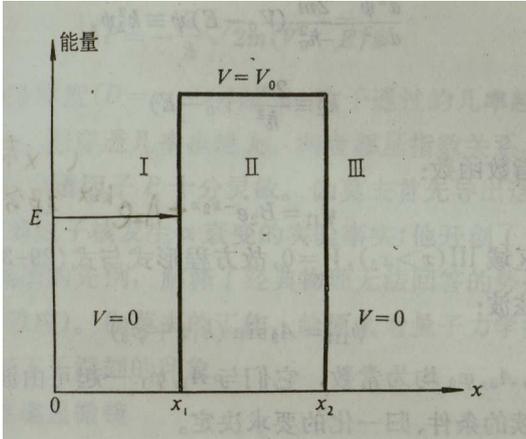
STM 与 AFM 实验的实验原理

初稿编撰：马进

第一节 STM 的原理

一、隧道效应

考虑一个方势垒的穿透问题。方势垒如图：



$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < x_1, x > x_2 \\ V_0, & x_1 < x < x_2 \end{cases} \quad (1-1)$$

从一维定态薛定谔方程出发：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E]\psi \quad (1-2)$$

分三个区域求解。

在区域 I ($x < x_1$) , $V=0$, 故方程变为：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi \equiv -k_1^2\psi \quad (1-3)$$

$$\text{其中 } k_1^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar^2}$$

其解为正弦波：

$$\psi_I = A_1 \sin(k_1 x + \varphi_1) \quad (1-4)$$

式中 A_1 、 φ_1 均为常数。

在区域 II ($x_1 < x < x_2$) $V = V_0 > E$, 故方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)\psi \equiv k_2^2\psi \quad (1-5)$$

$$\text{其中 } k_2^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)$$

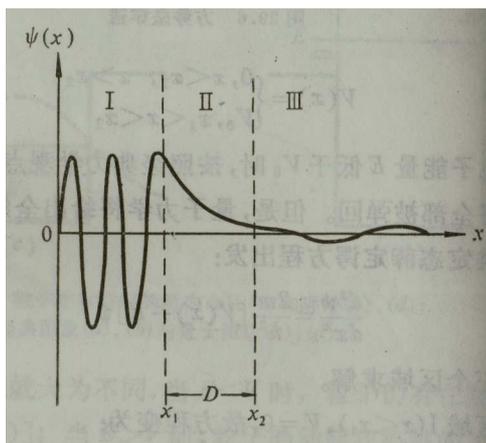
其解是指数函数:

$$\psi_{II} = B_2 e^{-k_2 x} \quad (1-6)$$

在区域 III ($x > x_2$), $V = 0$, 故方程形式与式 (1-4) 类同, 其解也是正弦波:

$$\psi_{III} = A_3 \sin(k_1 + \varphi_3) \quad (1-7)$$

式中 A_3 、 B_2 、 φ_3 均为常数, 它们与 A_1 、 φ_1 一起可由波函数在 x_1 、 x_2 两点连续的条件、归一化要求决定。



由此可见, 在区域 III 的波函数并不为零; 原在区域 I 的粒子有通过区域 II 进入区域 III 的可能, 见上图。

粒子从 I 到 III 的穿透几率:

$$P = e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} D} \quad (1-8)$$

由此可见, 势垒厚度 $D = x_2 - x_1$ 越大, 粒子通过的几率越小; 粒子的能量 E 越大, 则穿透几率也越大。两者都呈指数关系, 因此, D 和 E 的变化对穿透因子 P 十分灵敏。

二、STM 的工作原理

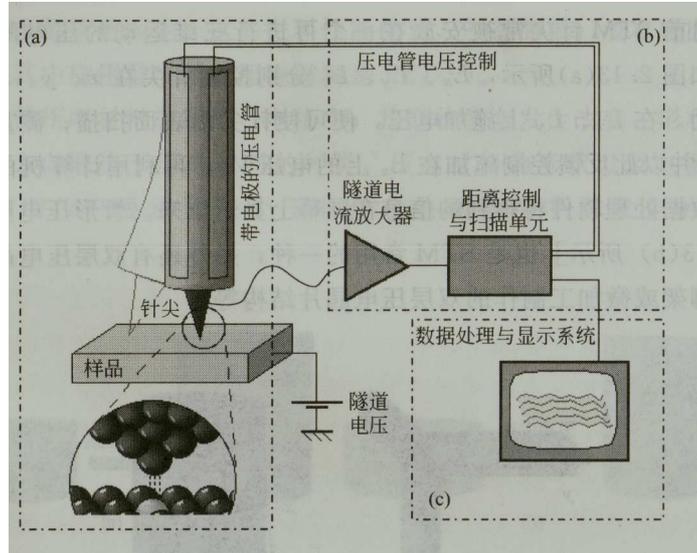
由于电子的隧道效应, 金属中的电子并不完全局限于表面边界之内。即, 电子密度并不在表面边界突然降为零, 而是在表面以外呈指数衰减; 衰减长度约为 10 \AA , 它是电子逸出表面势垒的量度。如果探针和待测样品互相靠得很近, 那么, 它们表面的电子云就可能发生重叠。如果在两金属之间加一微小电压 V_T , 那就可以观察到它们之间的电流 J_T (隧道电流)

$$J_T \sim V_T e^{-A\sqrt{\phi_s}} \quad (1-9)$$

式中 A 为常数, s 为两金属间距离, ϕ 为样品表面的平均势垒高度。如果 s 为 1 \AA 为

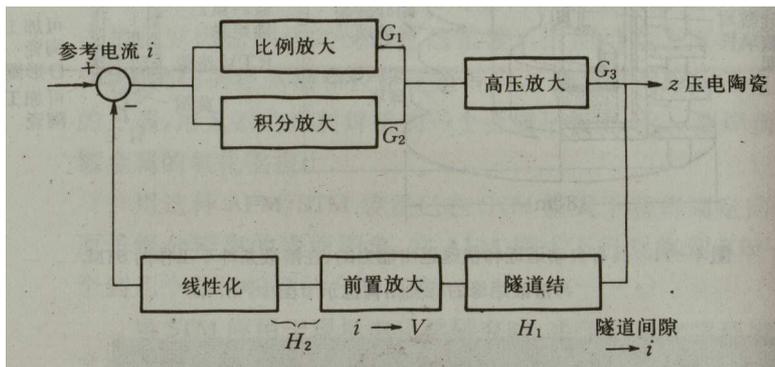
单位，则 $A=1$ ， ϕ 的量级为 eV ，因此，当 s 变化 1Å 时， J_T 呈数量级变化，十分灵敏。这样，当探针在样品上扫描时，表面上小到原子尺度的特征就显现为隧道电流的变化。依此，可以分辨表面上分立的原子，提示出表面上原子的台阶、平台和原子阵列。这就是扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscopy）的基本原理。

三、 STM 的控制装置



通过一个可以三维伸缩的压电陶瓷管控制针尖的在 X - Y 平面的扫描，获得的隧道电流信号进入电子系统，通过一个放大电路和反馈电路控制压电陶瓷管，从而控制针尖的扫描和起伏，得到的信息同时进入计算机的数据处理与显示系统，用户即可得到所需的信息。

四、 模拟信号反馈系统



以 laplace 变换给出每个单元的响应函数和整个反馈系统的传递函数：

$$G_1(s) = k_p / (s\tau_p + 1) \quad (1-10)$$

$$G_2(s) = k_i / (s\tau_i + 1) \quad (1-11)$$

$$G_3(s) = k_{hv} / (s\tau_{hv} + 1) \quad (1-12)$$

$$H_1(s) = \omega_n^2 k\tau / (s^2 + \omega_n s / Q + \omega_n^2) \quad (1-13)$$

$$H_2(s) = k_1(s_1 + 1) \quad (1-14)$$

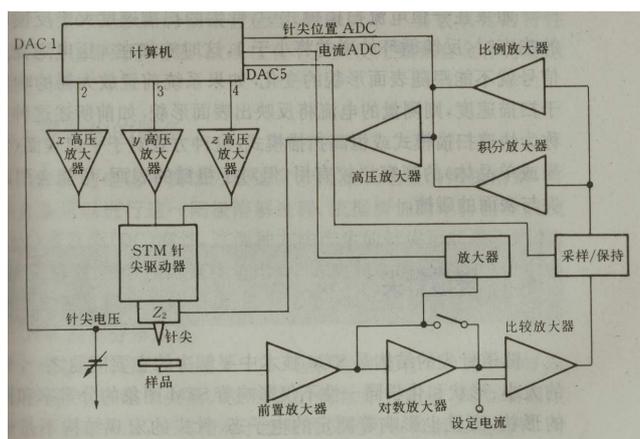
$$T(s) = \frac{[G_1(s) + G_2(s)]G_3(s)}{1 + [G_1(s) + G_2(s)]G_3(s)H_1(s)H_2(s)} \quad (1-15)$$

其中 k 和 τ 是每个系统的增益和时间常数。

隧道间隙的共振频率和 Q 因子可由实验测量。

用 $i\omega$ 置换 (1-6) 中的 s , 可导出这个反馈系统的频率响应。

五、 计算机控制系统



1. 针尖与样品间的偏压可由计算机数模转换通道给出,这在采集隧道谱数据时是十分必要的。
2. 产生的隧道电流用 $10^6 \sim 10^9$ V/A 增益的前置放大器测量。有的系统彩二级前放,这样可使一级前放做得小巧,并尽可能缩短隧道电流到前放的引线长度,以减少噪音的干扰。
3. 由前置放大器输出的信号经过对数放大器使其线性化,以增加信号的动态变化范围。如果待测样品表面比较平坦,也可不采用对数放大,而将隧道电流与距离的指数依赖进行线性近似。
4. 将测量到的隧道电流与设定电流进行比较,将差值输入到可变积分时间常数和积分放大器和正比放大器组成的主反馈放大器。
5. 由反馈系统输出的反馈信号,经高压运算放大器放大后输入到压电陶瓷扫描控制器的 z 轴,在 x - y 方向的扫描控制可由计算机的数模转换通道给出,或使用三角波信号发生器来控制扫描。为了扩大扫描范围,不论是由 D/A 还是由信号发生器给出的扫描电压,都要经过高压运算放大器后再加到压电陶瓷扫描控制器上。

六、 振动隔绝系统

由于 STM 工作时的针尖与样品间距一般小于 1nm , 而隧道电流与隧道间距成指数关系, 因此任何微小的振动, 如, 由说话的声音和人的走动所引起的振动都会对仪器的稳定性产生影响。通常, 在 STM 的恒流模式扫描中, 表面起伏通常为 0.01nm , 因此, 一般由振动所引起的隧道电流间距变化必须小于 0.001nm 。

建筑物一般在 10 到 100Hz 之间摆动, 通风管道、变压器和马达所引起的振动

在 6 到 65Hz 之间，房屋骨架、墙壁和地板一般在 15 到 25Hz 易产生与剪切和弯曲有关的振动。实验室工作人员所产生的振动（如在地板上行走）在 1 到 3Hz 范围。因此，STM 减震系统的设计应主要考虑 1 到 100Hz 之间的振动。

隔绝振动的方法主要靠提高仪器的固有振动频率和使用振动阻尼系统。

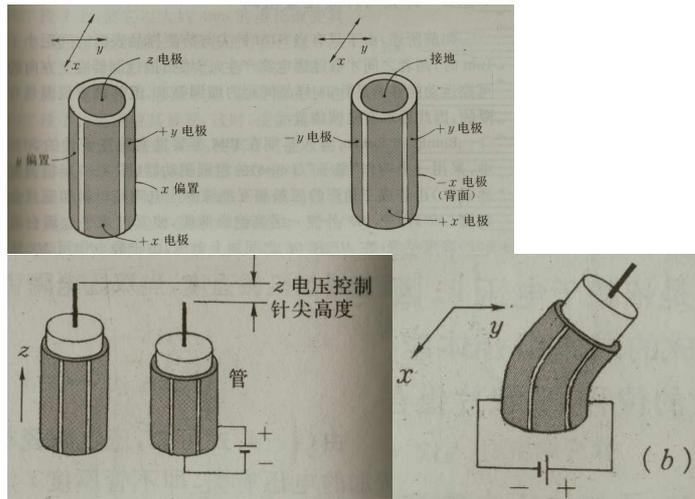
七、 压电陶瓷——三维扫描控制器

1. 压电陶瓷

所谓压电现象是指某种类型的晶体在受到机械力发生形变时会产生电场，或给晶体加一电场时晶体会产生物理形变的现象。

2. 三维扫描控制器

目前，STM 常用的是单管扫描器。陶瓷管外部的电极分成面积相等的四份，管子内壁为一整体电极，在其中一块电极上施加电压，管子的这一部分就会伸展或收缩（由电压的正负和压电陶瓷的极化方向决定），这导致陶瓷管向垂直于管轴的方向弯曲。通过在相邻的两个电极上按一定顺序施加电压就可以实现在 x-y 方向的相互垂直移动。在 z 方向的运动是通过在管子内壁电极施加电压使管子整体收缩实现的。管子外壁的另外两个电极可同时施加相反符号的电压使管子一侧膨胀，相对的另一侧收缩，增加扫描范围，亦可加上直流偏置电压，用于调节扫描区域。

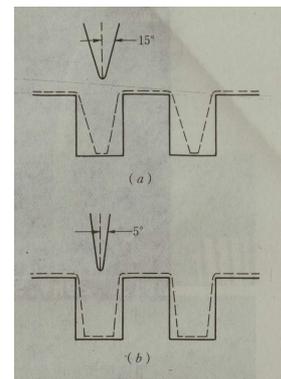


3. 压电陶瓷步进电机

利用静电力、机械力或磁力的夹紧、并配合压电陶瓷材料的膨胀或收缩，使样品架或针尖向爬行。可用于 STM 进针退针，还有其他一些方式，这里不再详述。

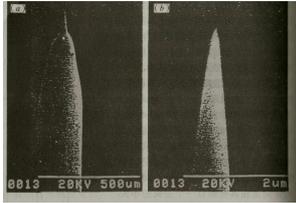
八、 隧道针尖

针尖的大小、形状和化学同一性不仅影响着 STM 图象的分辨率和图象的形状，而且也影响着测定的电子态。

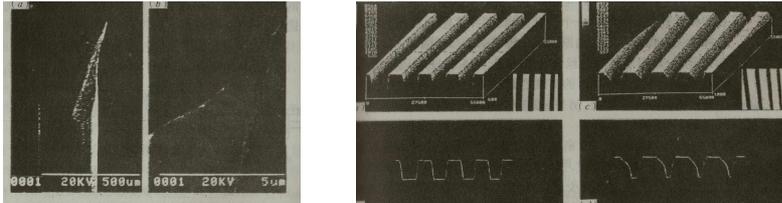


铂铱合金针尖的制备:

两步法: 先在溶液中腐蚀使端部有一个尖锐的小尖, 再使该尖端在腐蚀剂中上下移动和快速接触, 这样小尖就会更为尖锐、表面更加光滑。



机械成型法: 该实验中用的这种方法, 简单易行, 且能获得与两步法制得针尖相近的分辨率, 但由于针尖的宽度和形状使获得的图象发生畸变, 会发生窄效应。



九、 STM 的工作模式

1. 恒流模式

利用一套电子反馈线路控制隧道电流 I , 使其保持恒定。再通过计算机系统控制针尖在样品表面扫描, 由于要控制隧道电流 I 不变, 针尖与样品表面之间局域高度也会保持不变, 因而针尖就会随着表面的高低起伏而作相同的起伏运动, 高度的信息就由此反映出来。

优点: 可以适应样品表面的较大起伏, 获取的图像信息全面, 显微图像质量高。

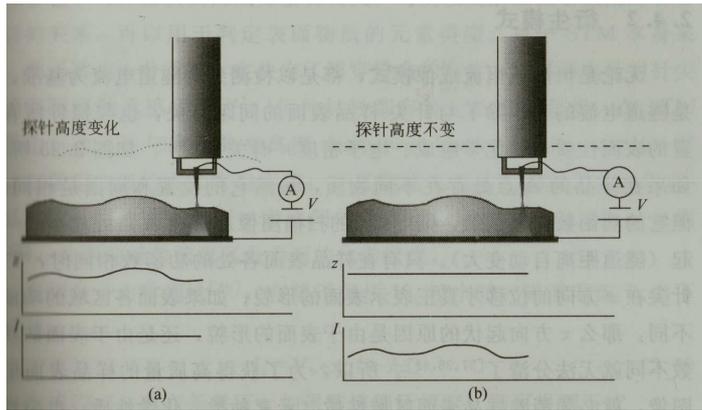
缺点: 当扫描器扫到某点时, 即使隧道电流等于电流设定值, 扫描器还是要等待一个固定的时间后再进行下一个点的扫描, 导致扫描速度较慢; 扫到某点时, 如果隧道电流不等于电流设定值, 扫描器在等待一个固定时间后, 不论隧道电流不等于电流设定值, 扫描器在等待一个固定时间后, 不论隧道电流值是否等于电流设定值便进行下一点的扫描, 使得该点数据为一虚假数据; 容易受低频信号的干扰。

2. 恒高模式

探针以设定的高度扫描样品表面, 由于表面的高低变化, 导致针尖与表面之间的距离时大时小, 隧道电流值也随之改变。即使表面只有原子尺度的起伏, 也会导致隧道电流接近数量级的变化, 这样就可以通过测量电流值的变化来反映表面上原子尺度的起伏。

优点: 无需进行反馈电路控制, 所以可以实现对样品表面的快速扫描, 能够捕捉到样品表面的一些动态变化。

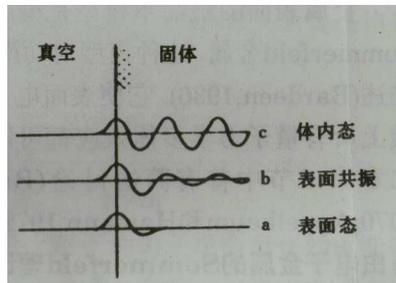
缺点: 扫描范围内的样品表面不能起伏太大, 否则很容易造成样品或探针的损坏。



十、扫描隧道谱

1. 表面波函数的类型

在晶体表面存在三种类型的波函数。



- 布洛赫态由于表面而终止,它进入真空时很快消失,但在体内保持周期性。
- **表面态**是在表面处创生的新态,它们位于体内态的能隙中,同时向体内和真空衰减。
- 布洛赫态在体内与表面态组合而形成**表面共振态**,在近表面处有大的振幅,在体内如同布洛赫态那样是小振幅。

在理想晶体内,电子态遵循布洛赫定理,它们有形式:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \quad (1-16)$$

其中 \mathbf{k} 是布洛赫波矢,而 $U_{\mathbf{k}}(\vec{r})$ 是一个与晶格有相同周期性的函数。能量是 \mathbf{k} 的函数。在表面化处 z 平面内,沿 z 方向的周期平移对称性消亡。对理想表面,侧向 (x, y) 的周期平移对称性保留。在表面处任何态必须遵循二维空间内的布洛赫定理。换言之,表面处任何波函数应具有形式:

$$\psi_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_{\parallel}\cdot\vec{r}} U_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\vec{r}) \quad (1-17)$$

其中 $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$ 是侧向布洛赫波矢,而 $U_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\vec{r})$ 是具有表面周期性的一个函数。这种态的能量应是 \mathbf{k}_{\parallel} 的函数。

2. 表面能

晶体的表面能是晶体沿着一个平面一分为二而形成新表面时单位面积所需的能量。换言之,这是金属表面的表面张力。

3. 表面态的概念

表面态的存在是固体原子结构的结局。在无限而均匀的周期势中，存在布洛赫函数，可说明不同固体的能带结构。在固体表面，表面态存在于能隙中的一些能级上。

具有周期性为 a 的一维周期势 $U(x)$ 的布洛赫定理的证明：

$$U(x) = U(x+a) \quad (1-18)$$

势的平移对称性启示波函数有下述性质：

$$\psi(x+na) = C^n U(x) \quad (1-19)$$

其中 C 是常数，而 n 是整数。对无限大的固体，波函数的振幅必须是有限值。继而常数 C 必须是模为 1 的一个复数（否则波函数在某些方向成为无穷大）。结果就得出布洛赫定理，它表明波函数必须有下述形式：

$$\psi_k(x) = e^{ikx} U_k(x) \quad (1-20)$$

其中 $U_k(x)$ 是具有周期性 a 的周期函数。在固体的边界处，在垂直于表面的方向，常数 C 其模必须是 1 的限制可以取消。特别是，它可以是非 1 的实数。在固体内部的波函数可有形式：

$$\psi_\gamma(x) = \pm e^{-\gamma x} U_\gamma(x) \quad (1-21)$$

其中 γ 是正的实数，而 $U_\gamma(x)$ 仍然是周期性为 a 的一个周期函数。具有边界为 $x=0$ 的半无限固体，它表示波函数进入固体作指数衰减，也就是**表面态**。负号表示在 $x_1 = x+a$ 时变号的一个态。

通过解薛定谔方程，可获得表面态的显性表达式以及它们的能级。在 Kronig-Penney 模型中确定的能带是：

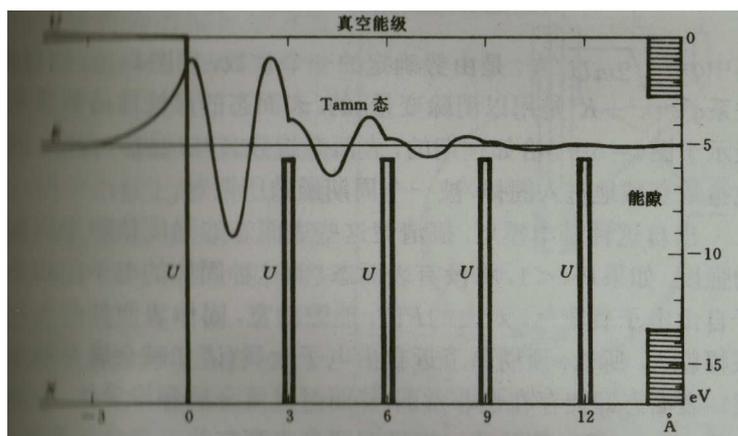
$$S(Ka) \equiv \frac{P}{Ka} \sin Ka + \cos Ka = \cos ka \quad (1-22)$$

其中 $K = \sqrt{2mE} / \hbar$ ， P 是表示周期性势垒的一个常数。以 Ka 为尺度的一系列区间， $|S(Ka)|$ 大于 1，对此式没有解。这此 Ka 值在能量尺度上对应于能隙。

Tamm 提出若 k 值允许是复数，如设 $k = i\gamma$ ，则式 (1-22) 变为：

$$\frac{P}{Ka} \sin Ka + \cos Ka = \pm \cosh \gamma a \quad (1-23)$$

在能隙中确实有解。



表面态还要满足

另外的边界条件。在真空范围内，波函数为：

$$\psi = \text{const} \times e^{\kappa x} \quad (1-24)$$

其中 $\kappa = \sqrt{2m(U - E)} / \hbar$ 是真空中衰减常数。式 (1-24) 与固体内的解在 $x=0$ 处的连续性条件导致另一个方程。即：

$$\cos Ka + \frac{\kappa}{K} \sin Ka = \pm e^{-\gamma a} \quad (1-25)$$

(1-23) 和 (1-25) 可得表面态能级的方程：

$$\cot Ka = \frac{q^2 a^2}{2P} - \sqrt{q^2 - K^2} a \quad (1-26)$$

其中 $q = \sqrt{2mU} / \hbar$ ，是由势确定的一个常数。关系 $q^2 = \kappa^2 + K^2$ 是用以消除变量 κ 的。表面态的显性波函数及其能级如上图。

该模型表明，这些表面态的强度依赖于周期势的强度。如果 $P \ll 1$ ，将没有表面态，而这种固体的电子结构类似于自由电子费米气。对大的 P 值，能隙就宽，固体表面处的表面态振幅就大。

4. 表面电子结构

数据的常用形式包括总电荷密度、特定电子态的电荷密度、局域电子态密度。这方面的资料请自行查阅。

5. 隧道谱的概念

我们知道，在原子水平上，表面上的原子并不是具有明确边界的硬球。当 STM 的图象对应于表面原子形貌时，STM 实际上是测量表面的态密度。

电子态是一个电子所处的特定的能量值。由于隧道电流反映了样品表面的局域态密度 (LDOS)，所以 STM 可用于测量原子级分辨的谱学性质，即扫描隧道显微谱 (STS)。从 STS 数据中可以获得表面占据态和未占据态的信息，还可以得到样品表面的化学组成、成键状态、能隙、能带弯曲效应和表面吸附等方面的细节。

6. 实验方法

- 电流-电压隧道谱

在恒定针尖-样品间距时测量电流 I 与电压 V 的函数。

- 电流-间隙特性

在改变针尖高度条件下测量的隧道电流提供了针尖与样品表面间局域势垒高度的数据。

大多数场合，局域势垒高度数据对应于功函数，即从当前态移走一个电子所需能量的量度（以 eV 表示）。

电流相对于距离的导数（ $d \ln I / dS$ ）与隧道势垒高度有关。

- 恒电流形貌图（CCT）

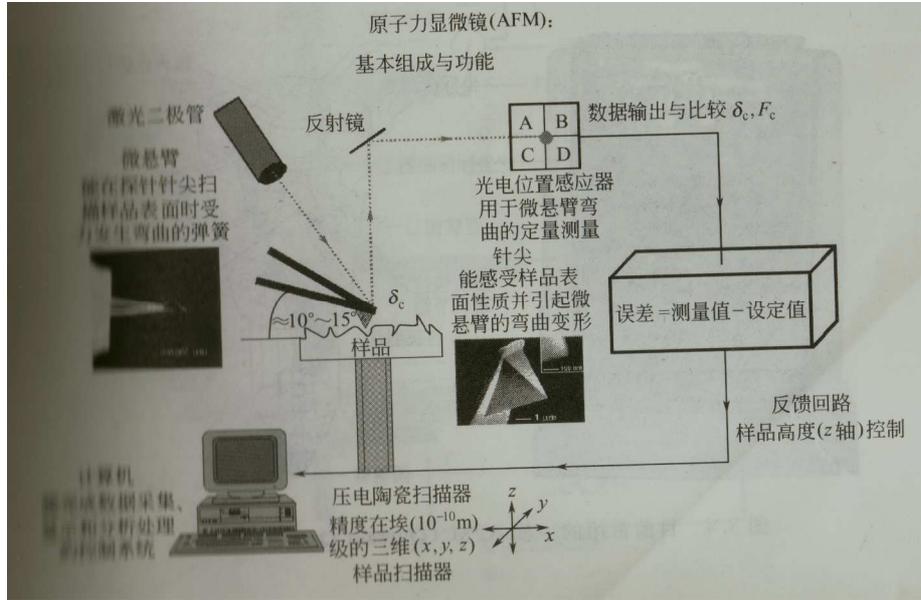
保持隧道电流恒定，并在不同偏压下测量控制针尖高度的电压得到的。这种获取实空间表面态图象的方法的基础，是在许多偏置电压下，只有那些在针尖和样品费米能级间的电子态才对隧道电流产生贡献。

- 电流成象隧道谱（CITS）

第二节 AFM 的原理

一、 工作原理

将一尖锐针尖装在一个对微弱力非常敏感的微悬臂上,并使之与待测样品表面有某种形式的力接触,通过压电陶瓷三维扫描控制器驱动针尖或样品进行相对扫描。



二、 与 AFM 有关的力

探针进行恒力扫描,范德华力和接触排斥力一般是给出样品的形貌。磁和静电力则产生一个额外吸引或排斥力,而粘附和结合力在摩擦力研究中很重要,会产生原子尺度上的针尖粘附滑动行为;同时样品的弹性和塑性性质则可通过刻压类实验来研究,并且改变接触模式中的图像反差。

范德华力存在于各种原子或分子间,它的有效距离从几个埃到几百埃,由三部分组成: i) 偶极-偶极力: 具有永久偶极矩的分子通过偶极-偶极相互作用。例如,单分子偶极子 HCl 和 H_2O , 四偶极子 CO_2 和 C_2H_2 , 八方偶极子 SiF_4 和 CF_4 。具有永久多偶极子的分子可以诱导极矩,否则为非极性分子。

ii) 诱导偶极力: 永久偶极场可以在非极性分子中诱导产生一个偶极子,之后这个诱导偶极子的相互作用也称为偶极-偶极相互作用。

iii) 色散力: 由于电荷分布的波动,正电荷中心对应负电荷中心瞬间会存在偏移。这样在一定时刻就有偶极子存在,并在另一原子中诱导偶极子。因此,非极性原子(如氩)或分子也是相互吸引的。

作用在悬臂上垂直于样品表面的力为 $F = -\partial U / \partial D$, D 是悬臂与表面的垂直距离。悬臂需要来回移动保持总力等于零。样品势能 U 的二级导数,或负的力梯度 ($\partial^2 U / \partial D^2$) 简称为样品力梯度。总力梯度发生变化时能够改变悬臂的振动性质。

恒力或恒力梯度扫描结果反映的是样品形貌。由于范德华力与材料有关,因此能够揭示样品表面的化学不均匀性。在范德华力区域扫描成像是非接触的,可以避免损伤针尖。

三、 计算机控制系统（包括模拟信号反馈系统）、振动隔绝系统、三维扫描控制（压电陶瓷）与 STM 相似，且不是本文要探讨的重点，这里不再详述。

四、 微悬臂及其形变检测

1. 微悬臂的要求

为测量较小的力，悬臂弹性系数就必须尽可能的小。

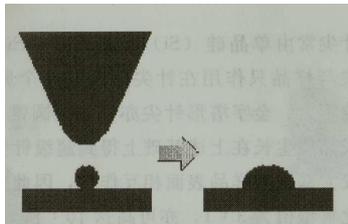
软悬臂（小 k ）虽然增加了仪器对力的灵敏度，然而对于接触模式操作，针尖样品相互接触时容易发生碰撞，引起损坏。即使是非接触模式，软的悬臂需要更大的针尖-样品距离来避免悬臂的不稳定。但是，图像分辨率与针尖大小及针尖-样品间距有直接关系，针尖-样品间距越大，图象分辨率就越低。

对于小 k ，悬臂应当是软、薄和长的；而具有大 k 的悬臂应当是硬、厚和短的。同时这些需要必须同高共振频率要求相一致。因为 $\omega^2 = k / m$ ，所以小 k 悬臂的质量必须非常小，以保证高共振频率。对于大 k 悬臂，增加悬臂的厚度对悬臂共振频率的影响最大。悬臂共振频率至少高于仪器数据采集、分析速度及噪音频率。这意味着 ω 至少在 kHz 量级。因此，要求悬臂应当是刚性的、薄的、轻的而短的。

2. 针尖

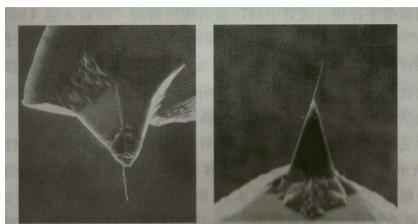
探针是 AFM 的核心部件，针尖形状直接影响到 AFM 的分辨率。针尖的表现依赖于其形状和尺寸，并与化学组成和表面性质密切相关，传统针尖常由单晶硅和氮化硅制作。在接触模式下由于针尖与样品只作用在针尖附近的几个原子上，若晶平整宏观针形影响不大，而在非接触模式下，由于针尖较大部分与样品表面相互作用，因此宏观针形要求为细长圆锥管，高宽比典型值为 3: 1，亦可高达 10: 1。

当样品的尺寸大小与探针的尖端曲率半径相当或更小时，会出现所谓的“加宽效应”。当探针在样品上方扫描时，由于针尖较粗，探针的侧面将先于针尖与样品发生接触，从而引起所成图象的失真。这就是通常所说的针尖卷积。



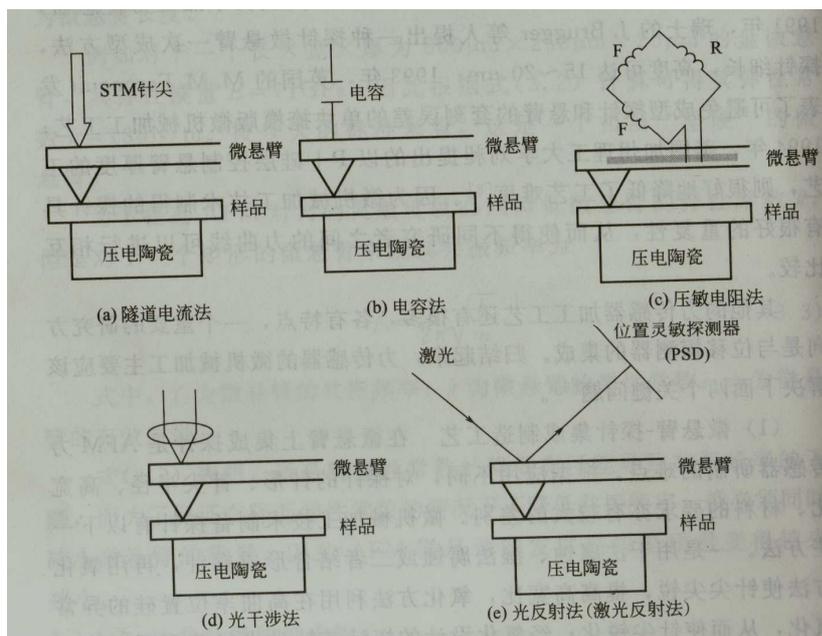
为克服“加宽效应”：i) 发展更尖的探针；ii) 在原有 AFM 针尖上粘附碳纳米管来制备超级 AFM 探针；iii) 对标准探针进行生物或化学修饰。

碳纳米管针尖的优点：i) 高的纵横比；ii) 高的机械柔软性，针尖扫描时，即使撞击到样品的表面也不会使针尖损坏；iii) 高的弹性变形，可有效地限制针尖在样品表面上的作用力，从而减少对样品的损害，对柔软的生物样品特别有利；iv) 稳定的结构，碳纳米管针尖圆柱形，且末端总是封闭的，即使在制作针尖的时为调整其长度而截掉一段后也是如此。



3. 微悬臂的形变检测

微悬臂的形变检测方法有多种：

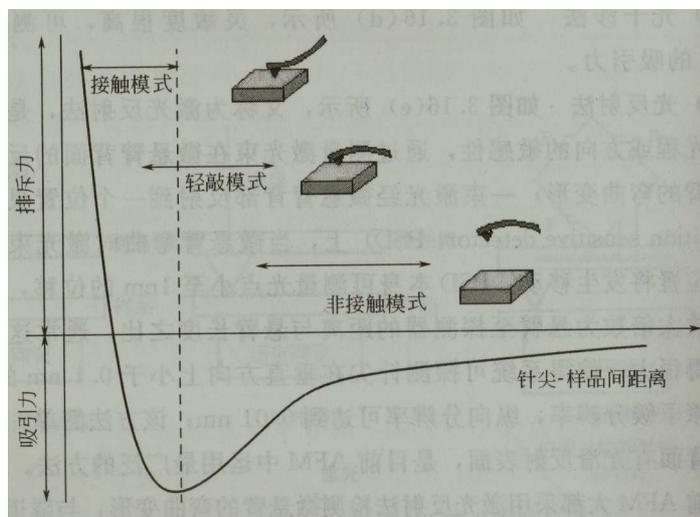


本实验所用仪器为激光反射法，故本文主要介绍激光反射法。

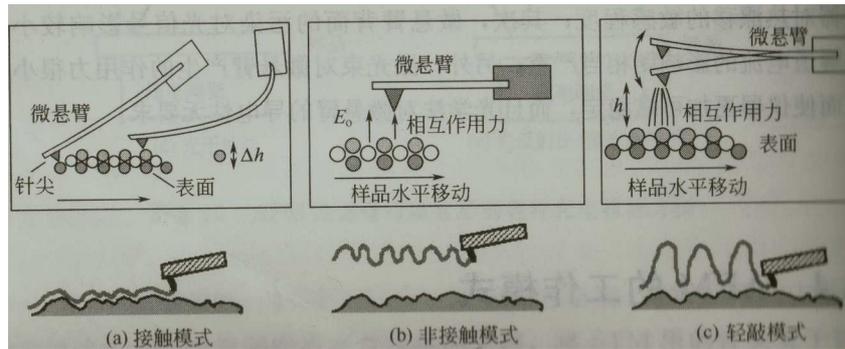
利用光束对其光程或方向的敏感性，通过测量激光束在微悬臂背面的反射来测量微悬臂的弯曲形变；一束激光经微悬臂背部反射到一个位置灵敏探测器（PSD）上，当微悬臂弯曲时激光束在探测器上的位置将发生移动，PSD 本身可测量光点小至 1nm 的位移，微悬臂位移的放大倍数为悬臂至探测器的距离与悬臂长度之比。通常这一比例可以做得很大，使得系统可以探测针尖在垂直方向上小于 0.1nm 的位移。可达到原子级分辨率，纵向分辨率可达到 0.01nm。该方法简单，但要求悬臂梁背面有光滑反射表面，是目前 AFM 中运用最广泛的方法。

五、 工作模式

当 AFM 的微悬臂与样品表面原子相互作用时，通常有几种力同时作用于微悬臂，其中最主要的是范德华力，它与针尖-样品表面原子间的距离关系曲线如下：



根据探针同样品作用力性质的不同，AFM 仪器主要有三种成像模式：接触式、非接触式、轻敲式。如下图：



1. 接触模式

针尖始终同样品接触并简单地在表面上移动。针尖-样品间的相互作用力是互相接触原子的电子间存在的库仑排斥力，其大小通常为 $10^{-8} \sim 10^{-11}$ N。该模式可以产生稳定、高分辨率图像，但它在研究低弹性模量样品时有一些缺点。例如探针在样品表面移动以及针尖-表面间的粘附力有可能使样品产生相当大的形变，并对针尖产生较大的损害，从而可能在图像数据中出现假象。

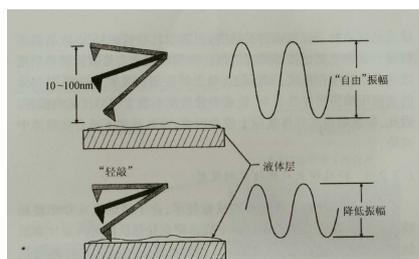
2. 非接触模式

控制探针在样品表面上方 $5 \sim 10$ nm 距离处扫描，探针始终不与样品接触，因而针尖不会对样品造成污染或产生破坏。在非接触模式中，针尖-样品间相互作用力是很弱的长程力——范德华吸引力。由于吸引力远小于排斥力，因此为了提高信噪比，必须在针尖上加一个小的振荡信号，以便 AC 检测方式能够用来检测针尖-样品间较小的作用力。针尖和样品间距是通过保持微悬臂共振频率或振幅恒定来控制的。这种非接触模式虽然增加了显微镜的灵敏度，但在相对较长的针尖-样品间距情况下分辨率要比接触模式的低。

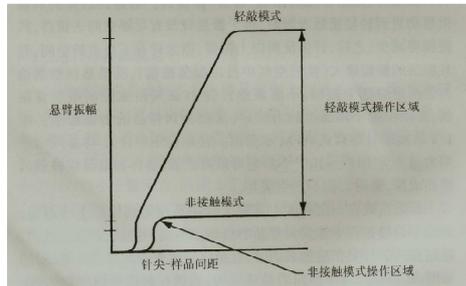
3. 轻敲模式

扫描过程中微悬臂也是振荡的，但具有比非接触模式更大的振幅（大于 20 nm），针尖在振荡时间断地与样品接触。由于针尖与样品接触，分辨率几乎与接触模式一样好，同时由于接触非常短暂，因此剪切力引起的对样品的破坏几乎完全消失，克服了常规扫描模式的局限。

轻敲模式在大气中成像，是利用压电晶体在微悬臂机械共振频率附近驱动微悬臂振荡。当针尖不与表面接触时，微悬臂是高振幅“自由”振荡的。当振荡的针尖向表面移动直到轻轻接触表面时，由于微悬臂没有足够空间去振荡，其振幅将减少；之后，针尖反向振荡，微悬臂有了更多的空间，并且振荡的振幅增大，反馈系统根据检测器测量的这个振幅，不断高速针尖-样品间距来控制台微悬臂振幅，亦即作用在样品上的力恒定。下图给出了该模式的示意图：

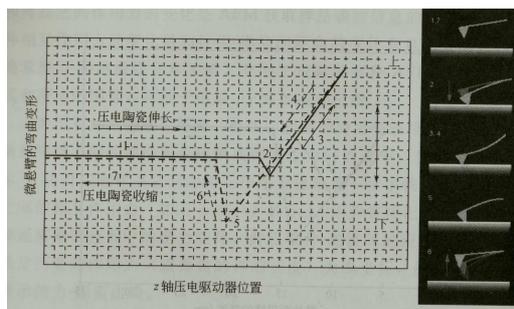


轻敲模式的针尖与接触表面时，有足够振幅来克服针尖-样品间的粘附力，同时，由于作用力是垂直的，表面材料受横向磨擦力、压缩力和剪切力的影响较小。轻敲模式同非接触模式相比另一个优点是较大的线性操作范围，使得垂直反馈系统高度稳定，可对样品进行重复测量。



六、力-距离曲线

AFM 的力-距离曲线所要描述的是针尖在接近-接触-远离样品表面时所受到的力的变化。如下图所示，在微悬臂接近和远离样品的过程中，位于微悬臂自由端的针尖受力不断变化，并由此引起微悬臂弯曲变形的变化；记录下微悬臂的弯曲变形（或换算为针尖的受力）和微悬臂的移动距离（或压电陶瓷的伸缩距离），就可以绘制出力-距离曲线。



在 1 点处，针尖距离样品很近，针尖-样品之间没有力的作用；在 2 点处，针尖与样品表面已经很接近，针尖因受到样品表面的引力而突然跳跃至与样品表面发生接触；随着压电陶瓷继续伸长，微悬臂也进一步向下移动，并导致针尖压迫样品表面，见 3 点处；压电陶瓷伸长到设定值时开始收缩，见 4 点；由于针尖与表面接触过程中可能形成粘附或化学键，引起微悬臂被粘附在样品一段距离，直至微悬臂弯曲变形产生的弹性力与粘附力平衡时，针尖才与样品分离，见 5 点处；6 点处，微悬臂的弹性导致针尖脱离偏压后产生一定的振荡；这之后，针尖随微悬臂一起上升至设定值，7 点处，等待下一个循环。

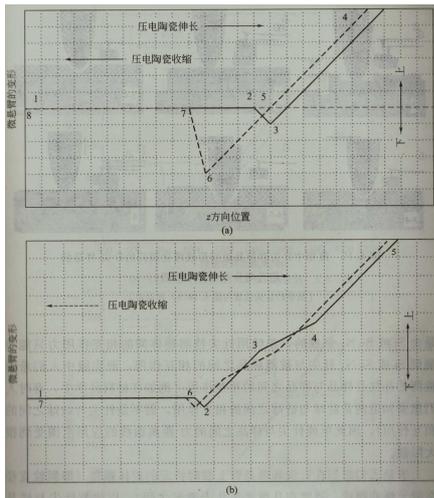
力-距离曲线的应用

1. 样品表面硬度检测

在针尖压迫样品过程中，记录下（压电陶瓷驱动）微悬臂固定端的移动距离和微悬臂自由端的移动距离，就能够获得样品的弹性性质。下图显示了针尖压迫柔软的和坚硬的样品表面时，针尖的移动以及微悬臂的弯曲变化。



这种不同也可以从针尖和样品间的力-距离曲线表现出来如下图：



2. 样品表面厚度测试

力-距离曲线可以定量计算样品表面的粘附层厚度。以下两图分别是针尖与云母在空气中和其在去离子水中浸泡 24h 后针尖与样品表面均形成水化膜后的力-距离曲线：

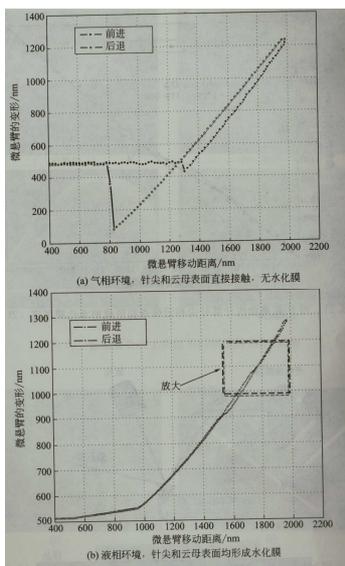
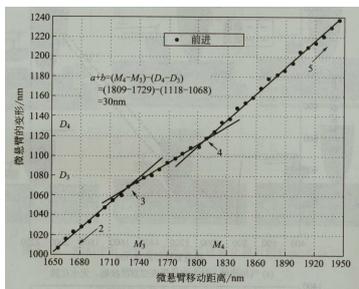


图 (b) 中 3-4 段曲线的斜率明显不同，对该区进行放大后就可以根据微悬臂的移动距离与微悬臂的弯曲变形距离的差值计算得到针尖和云母表面水化膜的厚度，计算如下图：



3. 其他应用

由于探针在与表面接触过程中可能形成粘附或化学键，引起压电陶瓷收缩时微悬臂被粘附在样品一段距离，超过接近曲线中的初始接触点。而微悬臂继续被提起一段

距离后，粘附就能被打破，微悬臂在表面上方重新达到自由状态。此时可以测量出断裂键或粘附所需要力的大小。

由于毛细力、未知针尖形状以及压电晶体蠕变等因素的影响，很难进一步定量针尖-样品间的相互作用。但在成像前后进行力的测量，力曲线仍然是不可替代的工具。在超高真空中也可以对表面能或定域弹性等性质进行测量，甚至有可能获得关于化学组成的信息。

编者注：以上实验原理为编者将以下各书中相关内容整理后重排得到，仅供内部参考。由于时间仓促，加上个人能力有限，可能会有很多错误，请读者指出并与我联系，谢谢！个人联系方式：0530093@fudan.edu.cn

- 扫描隧道显微术及其应用 白春礼 上海科学技术出版社 1992
- 扫描隧道显微学引论 陈成钧（美）著 华中一等译 中国轻工业出版社 1996
- 扫描力显微镜术 白春礼等 科学出版社 2000
- 扫描探针显微技术理论与应用 彭昌盛等 化学工业出版社 2006
- 原子物理学（第二版） 杨福家 高等教育出版社 1990
- 固体物理学 顾秉林，王喜坤 清华大学出版社 1989