

扫描探针显微镜SPM家族 P3
 扫描探针显微镜SPM—STM结构 P5
 扫描探针显微镜STM两种取像法 P6
 原子力显微镜AFM P8
 AFM针尖3种接触模式 P14
 与电子显微镜比较 P19
 扫描电子显微镜SEM P20
 SEM加速电压增大的利弊 P24
 透射电子显微镜 P26
 扫描近场光学显微镜 P28
 各大显微镜对比 P29
 近场光学显微镜的应用 P31

本讲内容

- 近场光学显微镜的优势
 - 扫描探针显微镜 (SPM)
 - STM
 - AFM
 - 与电子显微镜比较
 - SEM
 - TEM
 - SNOM
- 近场光学显微镜—SNOM应用
 - 表面拓扑结构（形貌）与光场 成像
 - 表面等离子体成像
 - 超分辨成像
 - 局域荧光成像、光电导成像
 - 光刻
 - 操纵

01

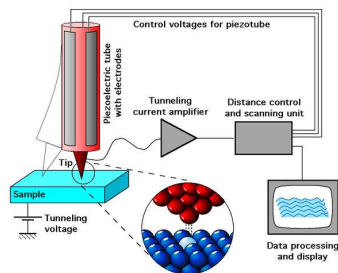
扫描探针显微镜(SPM)家族

Scanning probe microscopy		Interaction
STM	Scanning Tunnelling Microscopy	隧穿电流
AFM	Atomic Force Microscopy	原子力
SNOM	Scanning Near-field Optical Microscopy	近场光
MFM	Magnetic Force Microscopy	磁力
EFM	Electrostatic Force Microscopy	静电力
SThM	Scanning Thermal Microscopy	热度
LFM	Lateral Force Microscopy	侧向力
SCM	Scanning Capacitance Microscopy	电容

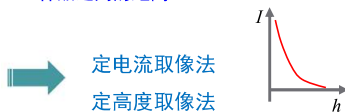
扫描探针显微镜的发明为具有巨大差距的宏观世界和操纵单原子之间架起了一座直达的桥梁 ——费曼Feynman

03

扫描探针显微镜(SPM)—STM



- 1.在距离足够小($<1\text{nm}$)时尖端和样品之间存在的隧穿电流。
- 2.当尖端-样品间距离每改变 0.1nm 隧穿电流将以数量级衰减。
- 3.隧穿电流可以用于控制尖端-样品之间的距离。



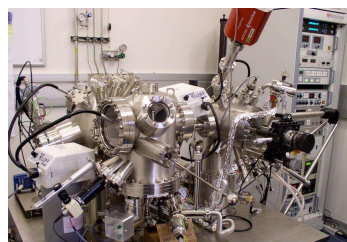
可以得到两个信号
 z-坐标（高度）和隧穿电流

样品需要具备较好的导电性

Scanning tunneling microscope

05

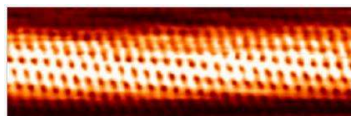
扫描探针显微镜(SPM)—STM



Iron on Copper(111)



Carbon Monoxide On Platinum(111)



STM image of carbon nanotube

横向分辨率: 0.1 nm 纵向分辨率: 0.01 nm
 （与探针针尖大小相关）

Scanning tunneling microscope

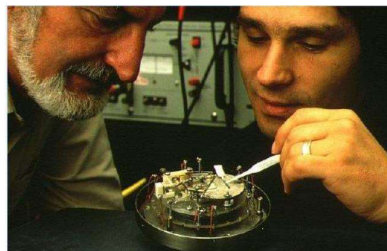
07

总结

- STM的发明推动了SNOM的发展
- SNOM优势在于探测表面亚波长光学效应
- SNOM主要应用：
 - 高分辨荧光成像
 - 表面等离子体激元激发与成像
 - 高分辨近场光电导
 - SNOM表面微细加工

02

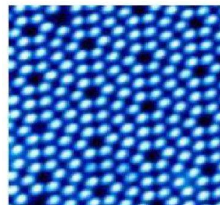
扫描探针显微镜(SPM)—STM



Heinrich Rohrer & Gerd Binnig, 1986 Nobel Prize



First STM, 1982



Si(111) image

隧穿效应使看到原子成为可能！

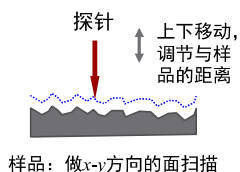
为物质结构的研究提供了新的领域

Scanning tunneling microscope

04

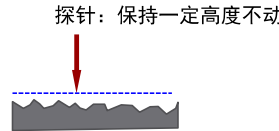
扫描探针显微镜(SPM)—STM

定电流取像法



样品：做x-y方向的面扫描

定高度取像法



样品：做x-y方向的面扫描

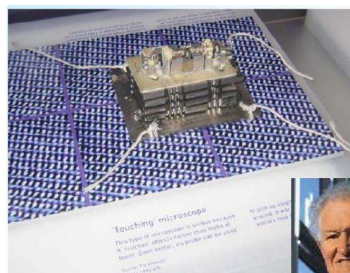
- 通过反馈机制，调节探针距离样品表面的距离 h ，使隧穿电流保持不变
- 记录扫描过程中每一个点的 Δh ，便得到高度变化的二维图像
- 探针保持距离样品一定高度不动
- 记录扫描过程中每一个点的隧穿电流，便得到隧穿电流的二维图像
- 隧穿电流大小与高度相关

Scanning tunneling microscope

06

扫描探针显微镜(SPM)—AFM

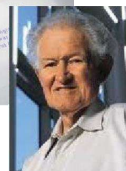
Atomic Force Microscopy (AFM)



AFM是为非导电样品发明的！



Gerd Binnig



Calvin Quate

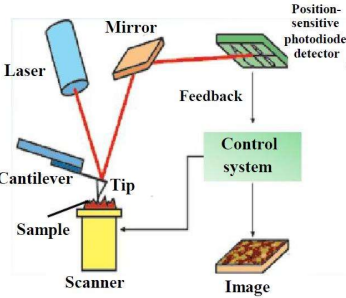


Christoph Gerber

Atomic force microscope

08

扫描探针显微镜(SPM)—AFM



- 1.在一定的范围内**尖端和样品表面的原子**之间存在吸引力或排斥力。
- 2.**力敏感探针尖端**在扫描过程中由于力作用将发生**扭曲变形**。
- 3.扭转变形量通过**光杠杆**的方法测量并用于控制尖端-样品的距离。

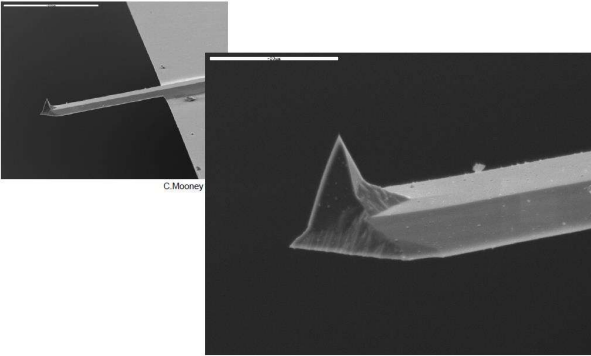
工作模式：接触式、非接触式、轻敲式

Atomic force microscope

09

扫描探针显微镜(SPM)—AFM

悬臂针尖（Cantilever Tip） Nanosensor



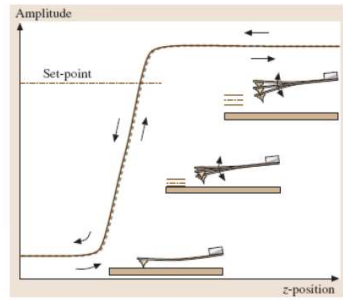
Atomic force microscope

13

扫描探针显微镜(SPM)—AFM

轻敲模式（Tapping Mode）

- 探针以一定的频率做振荡（外界驱动）
- 振荡幅度与探针与样品的间距相关，靠得越近，由于作用力的原因，振幅越小，通过**振幅-高度关系**获得样品表面高度信息



优势：适用于表面容易受损、表面松弛的样品，特别是生物样品

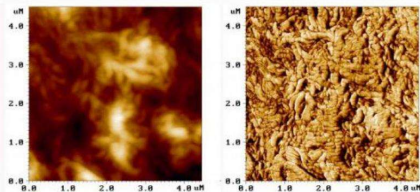
劣势：扫描速度慢，难以在溶液中扫描

Atomic force microscope

15

原子力显微镜(AFM)

轻敲模式下的AFM图像

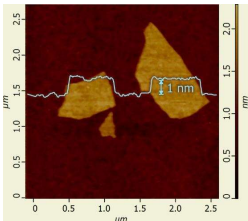


聚合物表面的振幅与相位二维AFM扫描图

分辨率极限（依赖于探针针尖大小）：
横向0.15 nm
纵向0.05 nm

石墨烯表面AFM扫描图

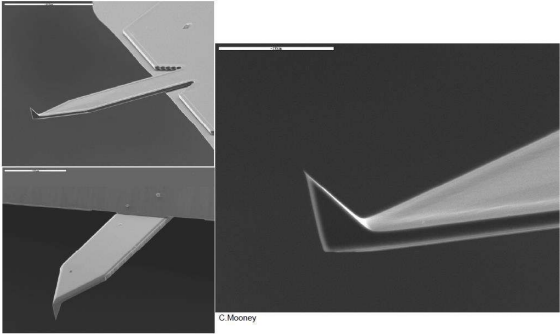
相位图：
探针做振动的相位与驱动源的相位差为相位图，探针与样品表面相互作用导致振动的相位与驱动源不一致。



17

扫描探针显微镜(SPM)—AFM

悬臂针尖（Cantilever Tip） Olympus



针尖仅几纳米大小的曲率半径

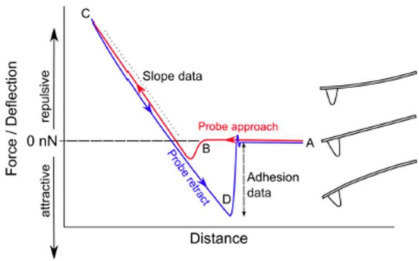
Atomic force microscope

12

扫描探针显微镜(SPM)—AFM

接触模式（Contact Mode）

- 探针慢慢靠近样品时，探针由不受力到出现吸引力，接着出现排斥力（红色曲线）
- 探针离开时的**力-距离曲线**与靠近时不重合，出现黏附的伪像
- 接触工作模式，探针工作在**排斥力区间**



优势：快速扫描、适用与较粗糙坚硬样品、摩擦力分析，可在液体中扫描

劣势：同时摩擦力损害/改变表面形貌，特别是柔软的表面

Atomic force microscope

14

扫描探针显微镜(SPM)—AFM

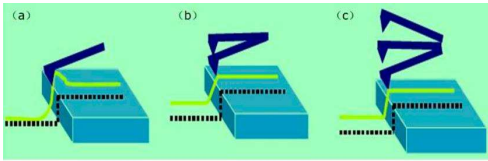
非接触模式

探针尖端-样品间距为1-100 nm

尖端-样品相互作用力为范德华力，工作于**吸引力区间**

优点：不损坏样品和尖端

缺点：分辨率低，受环境影响大



AFM三种操作模式的比较 (a) 接触模式；(b) 非接触模式；(c) 轻敲模式。

与电子显微镜比较

·电子显微镜:

-Scanning electron microscope (SEM):

接收散射的次级电子；表面特征描述

-Transmission electron microscope (TEM):

接收透射电子；内部结构特征描述

·样品&环境要求:

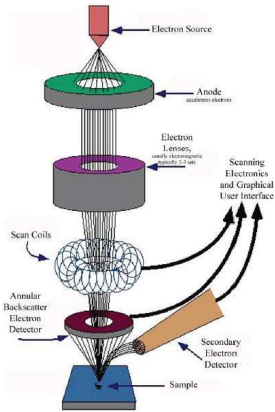
-电子显微镜: **导电样品、真空**

-AFM: 非导电和生物样品、大气、液体

19

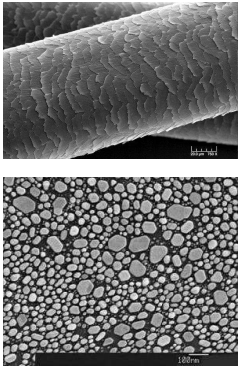
扫描电子显微镜—SEM

- 电子束聚焦在样品表面上，并在样品表面上做扫描
- 电子束斑点越小，分辨率越高
- 电子束斑点的大小受到衍射极限的限制（艾里斑-电子德布罗意波长越小，斑点越小）**电压越大 波长越小 斑点越小**
- 用探测器记录每一个扫描点的数据
- 可以收集多种数据，常用的有二次电子和背散射电子
- 按照数据-位置作图，构成二维图像
- 如果显示的图片比扫描区域的图片大，就实现了放大！
- 二次电子图像和背散射电子图像的衬度是相反的！**



Scanning electron microscope

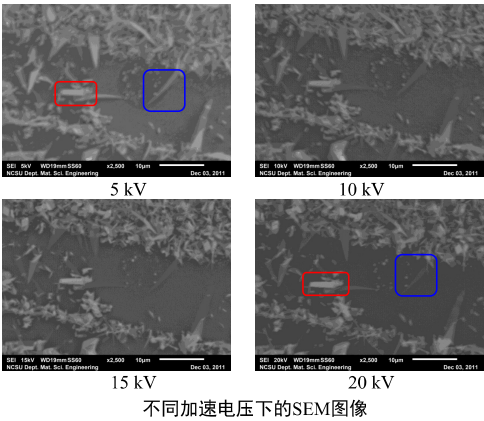
扫描电子显微镜(SEM)



电子源是场致发射的一般称为场发射扫描电镜（FESEM）——比较贵

Scanning electron microscope

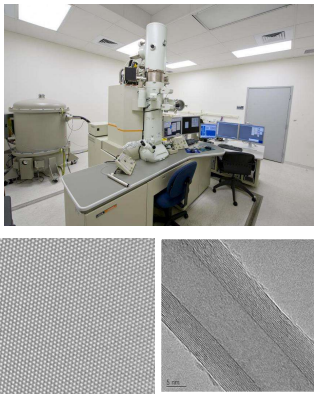
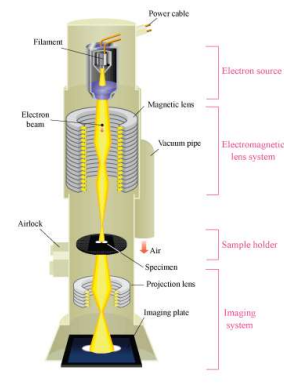
透射电子显微镜(TEM)



- 好处：**加速电压增加，电子波长变短，电子束光斑变小，图像分辨率提升
- 缺点：**加速电压增加，电子获得的能量增加，穿透能力增加，细节信息消失

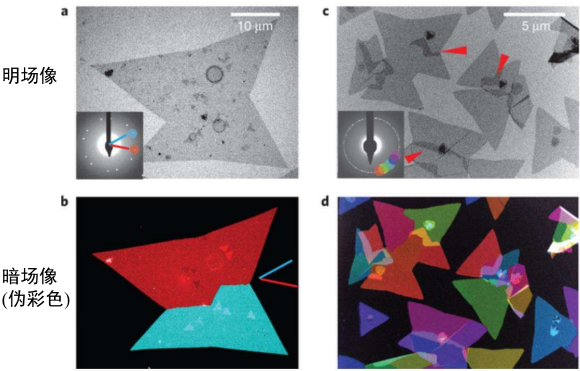
不同加速电压下的SEM图像

透射电子显微镜(TEM)



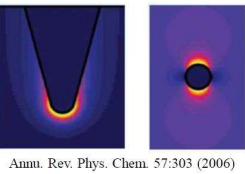
工作原理类似透射模式下的光学显微镜

透射电子显微镜(TEM)



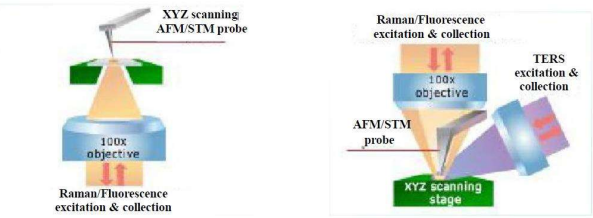
晶体结构表征，例如：CVD生长的MoS₂ Nature Materials12,554–561(2013)

扫描近场光学显微镜(SNOM)



Ann. Rev. Phys. Chem. 57:303 (2006)

- 可以通过添加光激发和散射收集路径在AFM和STM直接实现SNOM功能。
- 与AFM和STM相同的分辨率。
- 具有大入射功率的较强散射信号。

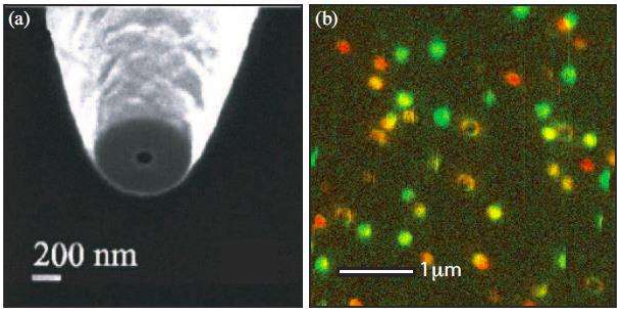


扫描近场光学显微镜(SNOM)

优势与劣势

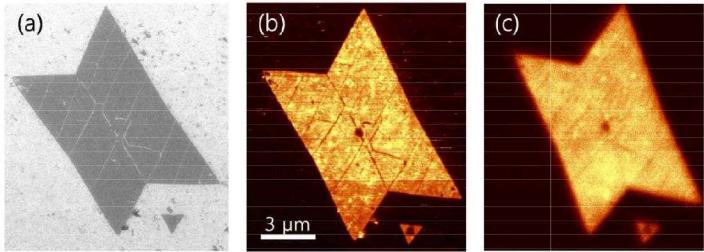
	OM	SNOM	AFM	STM	SEM	TEM
相互作用	光与物质	光与物质	原子与原子	原子与原子	电子与物质	电子与物质
极限分辨率 (nm)	200	5	0.05	0.01	1	0.01
检测效率	很快	慢	慢	慢	较快	慢
样品要求	无要求	较为平坦，光学效应	较为平坦	较为平坦，导电	导电，任意形状	特殊制样品
环境要求	大气	大气	大气	高真空	高真空	高真空

SNOM应用—高分辨荧光成像



采用孔径探针实现单分子荧光成像

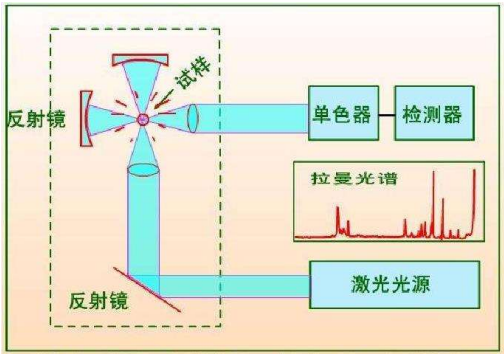
SNOM应用—高分辨荧光成像



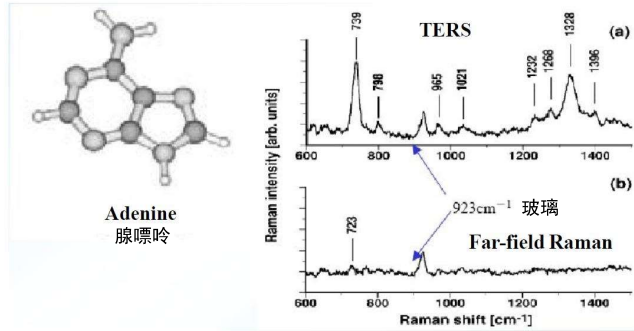
Figures. (a) The image of butterfly shaped MoS2 taken by SEM. and The PL images taken by (b) NSOM and (c) Confocal.

近场光学显微镜可以用于二维材料晶界和线缺陷的探测
100 nm 空间分辨率

拉曼光谱探测简介

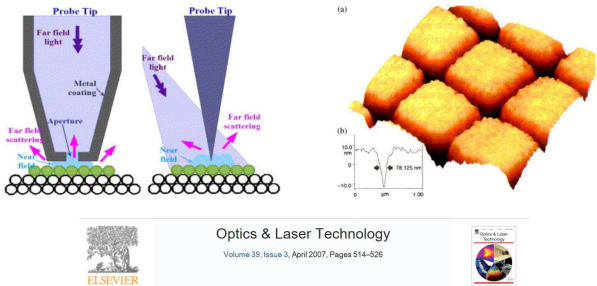


SNOM应用—尖端增强拉曼



TERS measurement of adenine molecule shows that more peaks are obtained than far-field Raman. Phys. Rev.B,69:155418(2004)

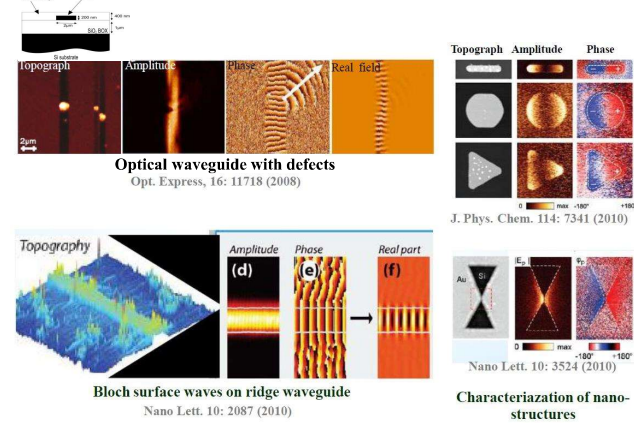
SNOM应用—光刻



Recent developments in nanofabrication using scanning near-field optical microscope lithography
Ampere A. Tseng.

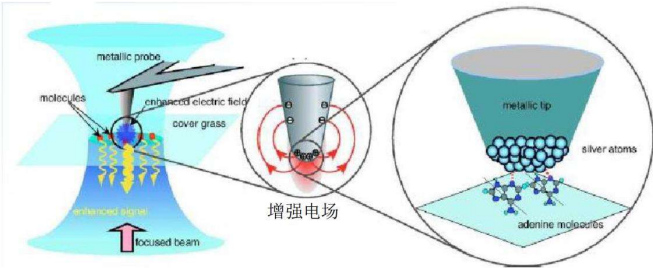
原理：局域场增强，超过光刻胶曝光阈值

SNOM应用—高分辨相位成像



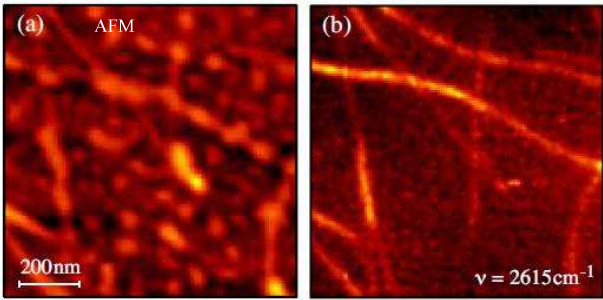
SNOM应用—尖端增强拉曼

尖端增强拉曼光谱仪
Tip-Enhancement Raman Spectroscopy (TERS)



原理与金属纳米颗粒实现拉曼信号增强一样：局域场增强
尖端增强效应：高分辨率&增强弱信号

SNOM应用—尖端增强拉曼



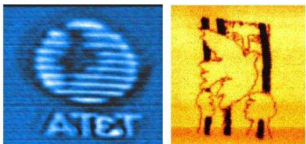
玻璃衬底上的单臂碳纳米管的近场拉曼图像（可分辨处单臂碳管）(Hartschuh, PRL 2003).

Tip enhanced Raman imaging

SNOM应用—光刻

纳米光刻

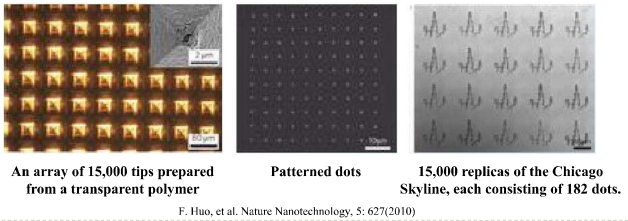
- 近场光光刻是一种比电子束刻蚀（EBL）廉价的软技术。
- EBL：利用电子束使光刻胶曝光，电子束做扫描形成一定的曝光图案——制作光刻掩模版的方法（速度很慢）
- 近场光光刻：利用近场探针扫描实现图案化曝光



Smallest line is 60 nm
By Bell lab

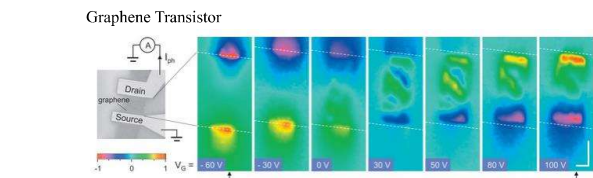
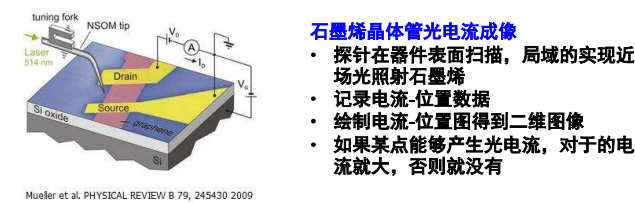
SNOM应用—光刻

- 纳米光刻
- 尖端局域场增强的拓展
 - 制备阵列形或者图案化的有孔探针
 - 一次曝光，就可以把探针图案转移到衬底上



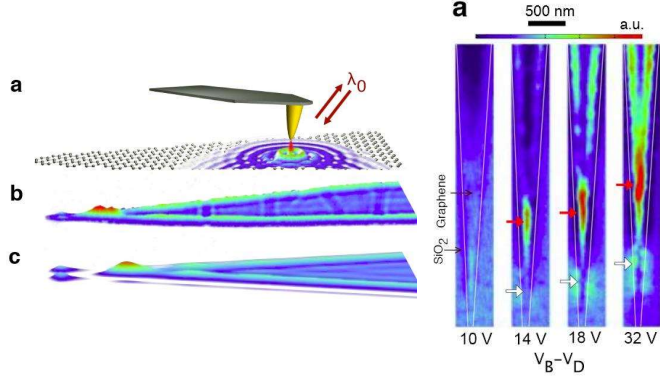
40

SNOM应用—高分辨光电导



42

4. SNOM应用—等离激元成像



栅场调控的石墨烯尖锥形条带表面等离激元SNOM成像
Nature 487, 77–81 (2012)

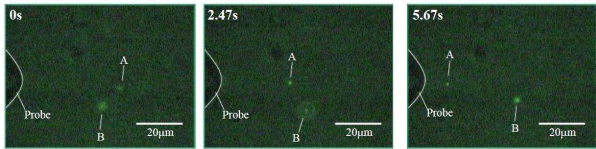
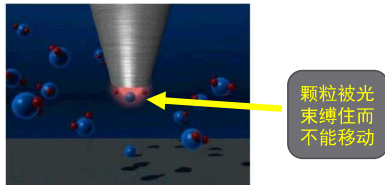
Graphene plasmon imaging

41

SNOM应用—操纵

操作过程

光能够对它照亮的物体施加力的作用，这种能力如今被用于光学镊子和其他光学操作技术



Trapping PS sphere with SNOM tweezer
Z. Hu. PhD thesis,(2006)

SNOW tweezers, Manipulate

43