

纳米颗粒材料表面形貌结构 AFM 表征中针尖干扰的修正与评价*

吕维刚 力虎林

(兰州大学化学系 兰州 730000)

杨得全 郭云 熊玉卿

(中国空间技术研究院兰州物理研究所 兰州 730000)

摘要 原子力显微镜 (AFM) 被广泛地用来进行纳米尺度和亚微米尺度结构材料的形貌表征,其优点是制样简单,无需进行导电处理,但当针尖与样品作用时,由于针尖自身的成像作用,导致得到的图像结果比实际结果要大,这就是针尖的放大效应.文章基于一种简单的数学模型,得到了对实测图像的修正结果.对于一般金字塔形针尖,AFM 的放大作用可导致粒子尺寸比真实尺寸大近 2 倍.实测图像的失真状况与针尖的形状因子、粒子的分散状态等因素有关.结论与实验结果完全一致.

关键词 原子力显微镜,校正因子,宽化作用,纳米材料

EVOLUTION AND QUANTITATIVE CORRECTION OF DISTORTIONS IN ATOMIC FORCE MICROSCOPE IMAGES

LÜ Weir Gang LI Hu Lin

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

YANG De Quan GUO Yun XIONG Yu Qing

(Lanzhou Institute of Physics, Chinese Academy of Space Technology, Lanzhou 730000)

Abstract Atomic force microscopy (AFM) is widely used in morphology characterization of materials on the nanometer and sub-micron level. However distortions are inevitably present in AFM images due to geometrical interaction between the sample surface and the tip. Correction factors for AFM images are given based on a simple mathematical model. The distortions of the images are affected by the shape of the AFM tip and distribution of the particles. The results are in agreement with experiment.

Key words atomic force microscope, broadening effect, size correction factor, nanostructured materials

1 引言

近年来,纳米结构材料的研究受到广泛重视^[1-3],这主要是由于纳米结构材料具有比传统材料优异的性能.实验结果证明^[4-6],纳米结构材料的性能在很大程度上由组成材料的颗粒的大小、形状及结构特性等决定.因此,纳米结构材料微结构的表征成为了解材料微观结构与宏观特性之间关系的重要纽带.

最近,有人将 AFM 用于纳米结构材料形貌状态的分析^[7-10],包括纳米晶固体薄膜^[7,8]、Langmuir-Blodgett 膜^[9,10]及纳米结构陶瓷材料^[11]等.与传统的分析方法相比,AFM 分析过程简单、制样

方便,但 AFM 在分析形貌结构时遇到了一些困难,其中最主要的问题是由于 AFM 针尖与样品相互作用,导致测得的结果比实际结果要大,这就是 AFM 针尖的放大效应^[12-14].AFM 成像的放大作用可用图 1 表示.由图可知,由于针尖自身形状与粒子作用时,导致粒子大小的测量结果与实际结果有差别.

AFM 的加宽作用效应虽有多人提出过多种数学分析模型^[16-18],但讨论主要基于退卷积理论.实际计算有很大的困难,也没给出半定量的分析计算结果. Williams 等人^[19]对 AFM 进行表面形貌结构分析时的针尖效应进行了较详细的研究,结果表明,

* 国家自然科学基金资助项目

1999-04-02 收到初稿,1999-07-09 修回

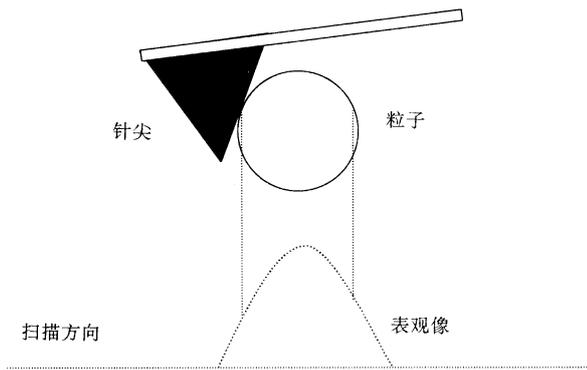


图1 AFM 针尖与粒子相互作用(放大效应)示意图

不仅针尖的形状会影响所成表面像的结果,而且其实验参数(如扫描速度和表面力学性能)也会影响实验结果,并认为针尖效应对成像结果很难进行校正.本文采用简化计算的分析模型,首次给出了测量结果与针尖自身结构、粒子分布等参数的半定量关系,并对实际应用提出了简单的修正方法.

2 理论分析

为数学分析方便,我们认为 AFM 针尖为三角形结构(图 2 所示的 AFM 针尖扫描电子显微镜照片).当 AFM 针尖在粒子区域扫描时,针尖与粒子之间作用及其针尖加宽作用的情况如图 3 所示.如果粒子相距较远,针尖可以到达粒子底部平面,即图 3(a)所示的情况.如果粒子相距较近,如图 3(b)所示,受邻近粒子作用的影响,针尖不能到达粒子底部平面.

根据图 3(b)所示的情况,当针尖下降到 E 处(图 4)时,有 $\triangle ODQ \sim \triangle QCE$,实测粒子半径 $AB = OC = r_t$,而 $OC = OQ + QC = r_t$,由图 4 可知,

$$OQ = \frac{r_1}{\cos \theta}, QC = EC \tan \theta, \quad (1)$$

式中 r_1 为粒子的实际半径.假设 $\angle BAE = \alpha$ (α 为

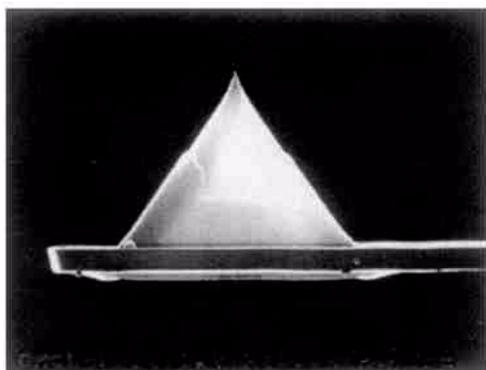


图2 AFM 针尖的 TEM 照片

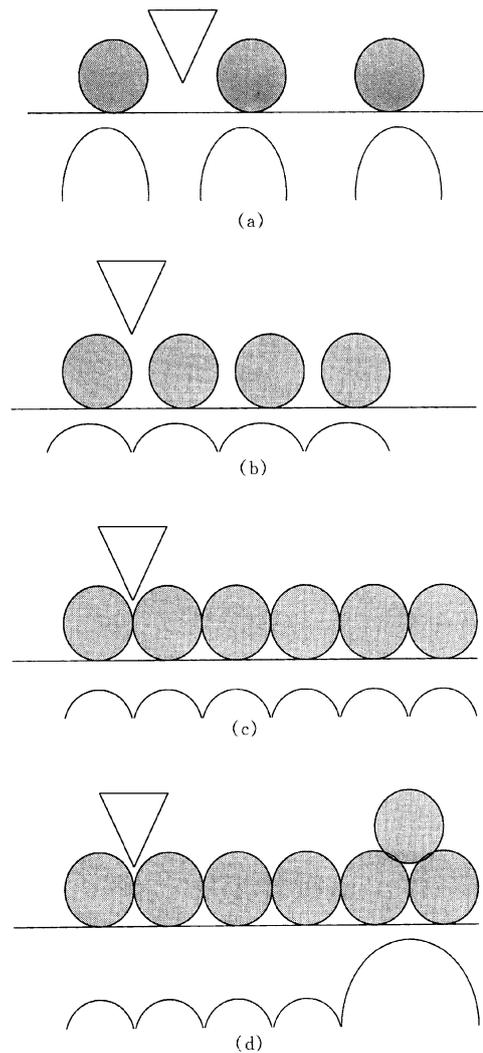


图3 不同离散情况粒子和针尖相互作用
(a)完全离散; (b)不完全离散;
(c)紧密排列; (d)多粒子的放大
(上层为粒子,下层为像)

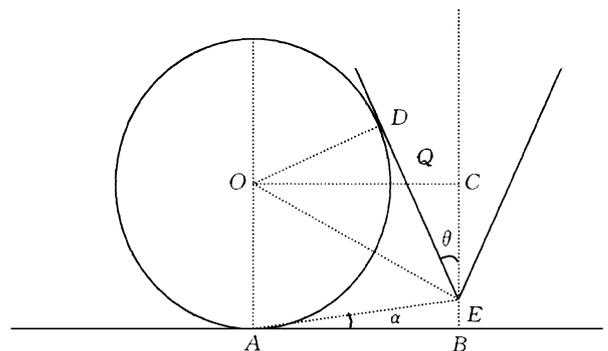


图4 针尖放大作用数学模型1

可变参数),则因

$$r_1 = BE + EC, \quad (2)$$

$$BE = r_t \tan \alpha, \quad (3)$$

$$EC = r_1 - BE = r_1 - r_t \tan \alpha. \quad (4)$$

由 $r_t = \frac{r_1}{\cos \theta} + EC \operatorname{tg} \theta$, 得到

$$EC = \frac{r_t - \frac{r_1}{\cos \theta}}{\operatorname{tg} \theta} = \frac{r_t \cos \theta - r_1}{\sin \theta}. \quad (5)$$

由(4), (5)式得

$$r_1 - r_t \operatorname{tg} \alpha = \frac{r_t \cos \theta - r_1}{\sin \theta}.$$

简化后得

$$r_t = r_1 \frac{1 + \sin \theta}{\cos \theta + \operatorname{tg} \alpha \sin \theta} = Kr_1, \quad (6)$$

这里 $K = (1 + \sin \theta) / (\cos \theta + \operatorname{tg} \alpha \sin \theta)$ 为针尖的加宽放大系数. 这是实测的颗粒半径 (r_t) 与真实半径 (r_1)、针尖夹角 (θ) 及针尖能够下降到的底平面的位置 (角度 α) 等参数之间的关系. 下面考虑几种特殊情况: (6) 式的结果说明, 对于给定针尖形状来说, 实测颗粒尺寸主要取决于角度 α . 事实上, α 的大小反映针尖能够下降到的位置. 当 $\alpha = 0$ 时, 表示针尖能够下降到最低的位置. 此时 r_t 最大, r_{\max} 表示为

$$r_{\max} = r_1 K_{\max}, \quad (7)$$

$$K_{\max} = \frac{1 + \sin \theta}{\cos \theta}. \quad (8)$$

(6) 式的结果同时说明, θ 值直接影响测量结果, 很显然, θ 值越大, 对测量结果的影响越大. 当 $\theta = 0$ 时, 即针尖的有限体积或形状完全可以忽略不计时, 测量结果即为实际形貌. 因此, 为消除因针尖形状引起的误差, 应减小针尖的 θ . 图 5 (a) 给出了在三角形针尖条件下 θ 对测量结果的影响; 图 5 (b) 所示则为确定的 θ 下 ($\theta = 35^\circ$), α 角对测量结果的影响. 结果表明, α 值越大, 对测量结果的影响越小. 当 $\alpha \approx 52.7^\circ$ 时, 测量结果与实际结果一致, 即为两粒子紧靠的情况. 所以紧密排列的粒子的测量结果与实际粒子大小一致. 对于常用的 θ 为 35° 的三角形针尖, 其加宽系数在 1.0—1.92 之间.

由图 5 (b) 可知, 当 α 大于一定角度时, $r_t < r_1$, 说明实测的粒子半径小于实际半径. 此种情况发生在大小不同的粒子紧密排列时, 针尖对较小粒子的作用.

换一参数考虑普遍的情况. 如图 6 所示, 当粒子之间的间距 d 小于 $(r_1 + r_2) / 2$ 时, 取 A 为原点, 则与大圆相切的切线的斜率为 $\operatorname{tg}(90^\circ + \theta)$, 截距为

$r_1 + \frac{r_1}{\sin \theta}$, 则切线方程为

$$y = \operatorname{tg}(90^\circ + \theta) x + \left(r_1 + \frac{r_1}{\sin \theta} \right). \quad (9)$$

同理, 与小圆相切的切线斜率为 $\operatorname{tg}(90^\circ - \theta)$, 切线方

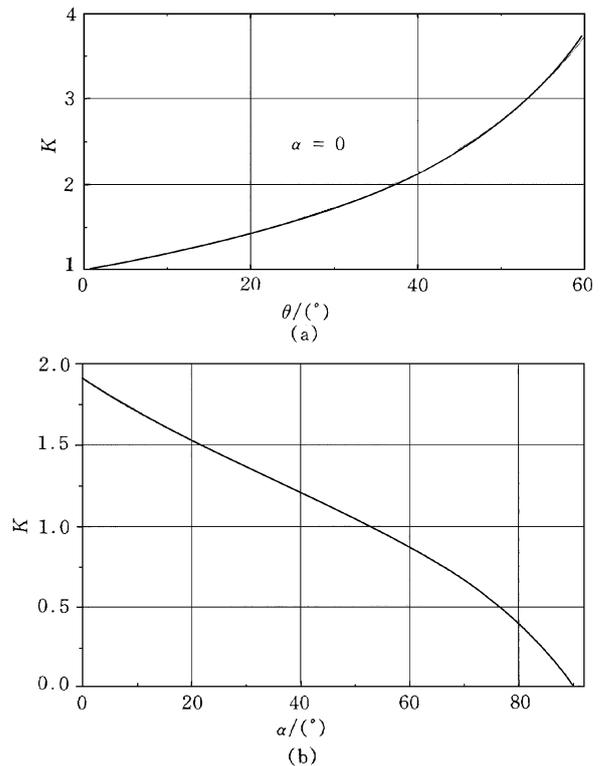


图 5 放大系数与 θ, α 的关系
(a) θ 对测量结果的影响 ($\alpha = 0$);
(b) α 对测量结果的影响 ($\theta = 35^\circ$)

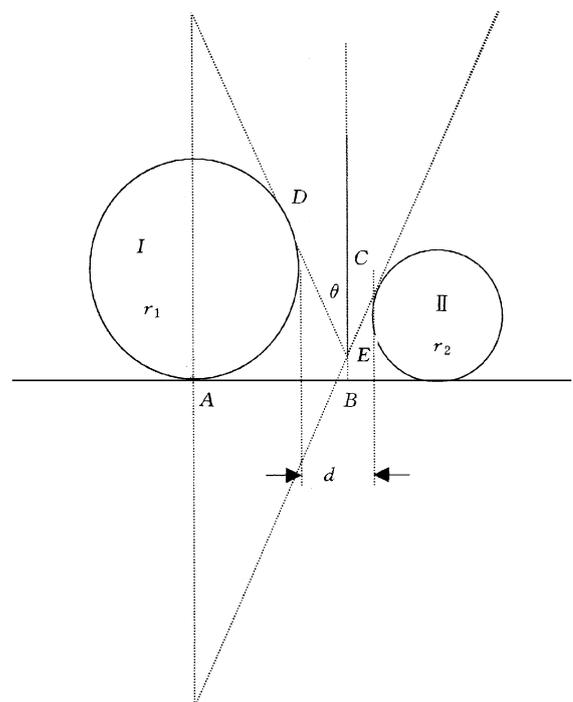


图 6 针尖放大作用数学模型 2

程为

$$y = \operatorname{tg}(90^\circ - \theta) [x - (r_1 + r_2 + d)] + \left(r_2 + \frac{r_2}{\sin \theta} \right), \quad (10)$$

则两切线的交点为

$$\begin{aligned} & \operatorname{tg}(90^\circ + \theta) x + \left(r_1 + \frac{r_1}{\sin \theta} \right) \\ & = \operatorname{tg}(90^\circ - \theta) [x - (r_1 + r_2 + d)] + \left(r_2 + \frac{r_2}{\sin \theta} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

简化后得到

$$\begin{aligned} r_1 = x & = \left| \frac{r_1 - r_2}{2} \right| \left| \frac{1 + \sin \theta}{\cos \theta} \right| + \frac{r_1 + r_2 + d}{2} \\ & = r_1 + \Delta r = r_1 K, \end{aligned} \quad (12)$$

其中

$$K = 1 + \frac{d}{2r_1} + \frac{(r_1 - r_2)}{r_1} \left| \frac{1 + \sin \theta}{2\cos \theta} - 0.5 \right| \quad (13)$$

为加宽修正系数.与(6)式不同,(13)式给出的加宽系数同时反映了周围粒子大小(r_2)及其分布(d)的影响.当然这仅反映了分析粒子一端的加宽情况,另一端的放大作用可用类似的方法进行处理.此结果只适合针尖未完全下降到基底平面的情况(d 较小).如果粒子间距较大,加宽系数 K 与粒子间距无关,此时由(8)式来决定.因此,加宽修正系数与粒子之间的间距(d)、两粒子的粒径大小有关.当两粒子的大小相同时,加宽系数只与两粒子之间的距离 d 有关,与针尖的形状无关;当两粒子距离为零(或粒子紧挨着排列),而且两粒子的大小不同时,由(13)式可知,加宽系数对大小不同的粒子的值不同,对较大粒径的是加宽作用($K > 1$),对较小粒径的是减小作用($K < 1$).

3 结果与讨论

根据上节所述,对于常用针尖,AFM对纳米颗粒测量结果的加宽系数一般在1.0—1.92之间,其平均值为1.46,可用作修正系数.

表1是文献[11,20]中报道的不同方法与AFM结果的比较,从中可以看出,AFM测量的结果比其他方法得到的结果偏大,其比值在我们预测的范围之内,这说明该方法是可行的.

表1 AFM测量结果与其他方法测量结果的比较

编号	1#	2#	3#	4#	5#
AFM结果/nm	18	30	52	86.2	110.4
其他方法结果/nm	14	25	35	62	80
AFM结果与其他方法结果的比值	1.29	1.2	1.49	1.39	1.38

本实验室用得到的 α - Fe_2O_3 的透射电镜

(TEM)和原子力显微镜作了对照,得到AFM测量结果为30.5nm,TEM测量结果为24nm.两者比值为1.27,也在我们的预测范围之内.

通过本文分析可得到以下结论:由于AFM针尖自身有限体积的成像作用,可导致纳米颗粒尺度的加宽.加宽的程度除和针尖自身的形状有关外,粒子大小分布、堆积情况也有很大的影响.一般加宽系数在1.0—1.92之间.实际分析中,可根据具体情况加以适当的修正,就可得到接近真实的结果.这样就为纳米颗粒材料AFM的表征提供一种简单的修正方法.

参 考 文 献

- [1] Hadjipanayis G C, Siegel R W eds. *Nanophase Materials*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1994
- [2] Holtz R L, Provenzano V, Imam M A. *Nanostructured Materials*, 1996, 7:259—267
- [3] Trudeau M L, Ying J Y. *Nanostructured Materials*, 1996, 7:245—253
- [4] Marguardt P, Borngen I, Nimitz G *et al.* *Phys. Lett.*, 1986, 114A:39—43
- [5] Zlool R F, Glannells E P, Welnsein B A *et al.* *Science*, 1992, 257:219—223
- [6] Jin S, Tiefel T H, McCormack M *et al.* *Science*, 1994, 264:413—417
- [7] Sasaki Y, Shiozawa K, Tanimoto H *et al.* *Mater. Sci. Eng.*, 1996, A217/218:344—352
- [8] Tanimoto H, Fujita H, Mizubayashi H *et al.* *Mater. Sci. Eng.*, 1996, A217/218:108—113
- [9] Derose J A, Leblano R M. *Surf. Sci. Reports*, 1995, 22:73—89
- [10] Yang D Q, Sun Y, Guo Y *et al.* *Phys. Stat. Sol.*, 1997, B203:R7—10
- [11] Dias A, Moreira R L, Mohallen N D S *et al.* *J. Mater. Res.*, 1998, 13:223—228
- [12] Roberts C J, Wilkins M J, Beamson G *et al.* *Nanotechnology*, 1992, 3:98—103
- [13] Keller D J. *Surf. Sci.*, 1991, 253:353—361
- [14] Keller D J, Franke F S. *Surf. Sci.*, 1993, 294:409—417
- [15] Shakesheff K M, Davies M C, Jackson D E *et al.* *Surf. Sci. Lett.*, 1994, 304:393—397
- [16] Chicon R, Ortuno M, Abllan J. *Surf. Sci.*, 1987, 181:107—115
- [17] Markiewicz P, Goh M C. *Langmuir*, 1994, 10:5—12
- [18] Wilson D L, Kump K S, Eppell S J *et al.* *Langmuir*, 1995, 11:265—271
- [19] Williams P, Shakesheff K M, Davies M C *et al.* *Langmuir*, 1996, 12:3468—3476
- [20] Dias A, Buono V T L, Vilela J M C *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1997, 32:4715—4722

(上接第 227 页)

- [3] Belashenkov N R, Gagarskii S V, Inochkin M V. *Opt. Spectroscopy*, 1989, 66: 806—808
- [4] Desalvo R, Hagan D J, Sheik-Bahae M *et al.* *Opt. Lett.*, 1992, 17: 28—30
- [5] Stegeman G I, Sheik-Bahae M, Vanstryland E W *et al.* *Opt. Lett.*, 1993, 18: 13—15
- [6] Hagan D J, Sheik-Bahae M, Wang Z *et al.* *Opt. Lett.*, 1994, 19: 1305—1307
- [7] Assanto G, Torelli I. *Opt. Commun.*, 1995, 119: 143—148
- [8] Wang Z, Hagan D J, Vanstryland E W *et al.* *Electron. Lett.*, 1996, 32: 1135—1136
- [9] Stegeman G I, Hagan D J, Torner L. *J. Optical and Quant. Electron.*, 1996, 28: 1691—1740
- [10] Kobyakov A, Lederer F. *Phys. Rev.*, 1996, 54: 3455—3471

(上接第 231 页)

- [10] 王补宣, 王艳明. *工程热物理学报*, 1993, 14: 166—170
[WANG Bu-Xuan, WANG Yan-Ming. *Journal of Engineering Thermophysics*, 1993, 14: 166—170 (in Chinese)]
- [11] Weinbaum S, Jiji L M. *ASME Journal of Biomechanics Engineering*, 1984, 106(4): 321—330
- [12] Jiji L M, Weinbaum S, Lemons D E. *ASME Journal of Biomechanics Engineering*, 1984, 106(4): 331—340
- [13] Song W J, Weinbaum S, Jiji L M. *ASME Journal of Biomechanics Engineering*, 1987, 109(1): 72—78
- [14] Song W J, Weinbaum S, Jiji L W *et al.* *ASME Journal of Biomechanics Engineering*, 1988, 110(4): 259—268
- [15] Weinbaum S, Jiji L M, Lemons D E. *ASME Journal of Biomechanics Engineering*, 1992, 114(4): 539—542
- [16] Weinbaum S, Xu L X, Zhu L *et al.* *ASME Journal of Biomechanics Engineering*, 1997, 119(2): 278—288
- [17] Roe mer R B, Dutton A W. *ASME Journal of Biomechanics Engineering*, 1998, 120(3): 395—404
- [18] Cilesiz Inci F, Welch Ashley J. *Applied Optics*, 1993, 32(4): 477—487
- [19] Zhu Dan, Luo Qing-ming, Yu Jiangshang *et al.* Coagulation process of biological tissue measured by light scattering. In: Luo Q, Chance B, Wang L *et al.* 1999 International Conference on Biomedical Optics, 3863. Bellingham, Washington: SPIE, 1999. 407—411
- [20] 朱茅, 骆清铭, 曾绍群等. *光电子·激光*, 1999, 10(增刊): 148—150 [ZHU Dan, LUO Qing-Ming, ZENG Shao-Qun *et al.* *Journal of Optoelectronics·Laser*, 1999, 10(Supp.): 148—150 (in Chinese)]

2000 年第 5 期《物理》内容预告

研究快讯

单泡声致发光过程的等离子体描述(徐宁);
YCOB 和 Nd:YCOB 晶体的倍频系数和最佳相匹配方向的确定(陈创天等)。

评述

磁性薄膜研究的现状和未来(戴道生)。

知识和进展

台面激光核聚变中子源研究进展(夏江帆等);
宽带隙薄膜材料场电子发射研究的背景现状和问题(陈光华等);
生命体中的磁性纳米颗粒(钱霞等);
兼有热释电性及内光电效应的压电陶瓷的探索(李全禄);
超导数字计算机(官伯然);

飞秒激光氙团簇聚变(雷安乐等)。

物理学和高新技术

静电防护研究与进展(刘尚合等)。

实验技术

慢正电子束研究薄膜界面的近表面微观结构(翁惠民等);

纳秒脉冲电晕放电成像技术(葛自良等)。

物理教育

谈热力学教材建设的“得”与“失”(金新)。

前沿和动态

金属-氧化物界面在磁隧道结中的作用(徐明);
殷钢中零热胀系数的微观机制(戴闻);
高温超导电力技术走向产业化(肖立业)。