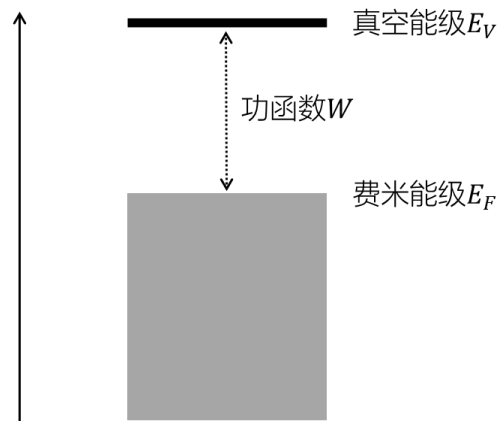


我们知道 SKPM 模式可以用来测量导体的功函数，但是功函数和测得的电势的关系是什么呢？另外，文献中常常看到的 CPD（Contact Potential Difference）又是什么呢？这可能让有些用户困惑。本期小知识是以工程师自己的理解，梳理一下相关概念。仅供大家参考，如有不对的请指正。

SKPM 测量功函数的原理

功函数（Work Function）是将一个电子从材料表面（通常是金属）移走所需的最小**能量**。在下面的示意图中，也就是真空能级减去费米能级。

电子能量增大方向



能量等于电荷乘以电势。因此对于电子而言，真空能级 $E_V = -e \cdot \phi$ 。 $-e$ 是单个电子的电荷（这里 e 本身是一个正数），而 ϕ 是材料表面附近的真空静电势。

用公式表示探针和样品的功函数：

$$W_{Probe} = -e \cdot \phi_{Probe} - E_{F,Probe} \quad (1)$$

$$W_{Sample} = -e \cdot \phi_{Sample} - E_{F,Sample} \quad (2)$$

现在我们来看看 SKPM 模式。

用 SKPM 模式测量功函数，首先需要**将探针和样品都连接在 AFM 的电路中**。

对于探针来说，我们将它安装在 Cantilever Holder 上，AFM 通过夹探针的铁片给探针加电压。

对于样品来说，我们需要将样品连接到 AFM 的 Ground 上，或者 Sample Voltage 上。注意这个 Ground 是仪器的信号 Ground（和真实的大地会有点区别），它等同于将样品连接到 Sample Voltage 并将电压设置为 0V。

初始状态下，SKPM 反馈回路还没有工作的时候，探针和样品上的 DC 电压是相等的*，都是 0V。电压相等，是指如果用万用表测量探针和样品，它们之间的电压差是零，电子从探针移动到样品并不需要耗费额外的能量。这就意味着此时探针和样品的费米能级是一样高的：

$$E_{F,Probe} = E_{F,Sample}$$

将这个条件代入前面的式子(1)和(2)：

$$W_{Probe} + e \cdot \phi_{Probe} - W_{Sample} - e \cdot \phi_{Sample} = -E_{F,Probe} + E_{F,Sample} = 0 \quad (3)$$

重新整理一下：

$$\phi_{Probe} - \phi_{Sample} = \frac{W_{Probe} - W_{Sample}}{-e} \quad (4)$$

如果探针的功函数 W_{Probe} 和样品的功函数 W_{Sample} 是不同的，那么 ϕ_{Probe} 和 ϕ_{Sample} 就会不同，探针和样品之间就会有一个静电力。

这次再次强调一下，万用表测得的电压是看探针和样品费米能级的差别，而静电力是看探针和样品真空静电势的差别。

然后 **SKPM 的反馈回路开始工作**。反馈回路是给探针上加一个 DC 电压 V_{Probe} ，让探针和样品的真空静电势相等。

假设 V_{Probe} 是正电压，那么它会拉低探针的费米能级。这是因为能量等于电荷乘以电势，电子的电荷为负，正电压会造成探针电子能量降低。也就是说，电子从探针移动到样品，需要消耗能量。

用式子表示就是：

$$E_{F,Probe} - E_{F,Sample} = -e \cdot V_{Probe}$$

式子(3)就会变成：

$$W_{Probe} + e \cdot \phi_{Probe} - W_{Sample} - e \cdot \phi_{Sample} = -E_{F,Probe} + E_{F,Sample} = e \cdot V_{Probe} \quad (5)$$

重新整理一下：

$$\phi_{Probe} - \phi_{Sample} = \frac{W_{Probe} - W_{Sample}}{-e} + V_{Probe} \quad (6)$$

当反馈回路工作的时候，为了让探针和样品的真空静电势相等（ $\phi_{Probe} = \phi_{Sample}$ ），需要：

$$V_{Probe} = \frac{W_{Probe} - W_{Sample}}{e} \quad (7)$$

* 这里我们不考虑 SKPM 模式中给探针施加的 AC 电压，它并不影响本文的结论。

在 SKPM 模式中，Potential 通道显示的数值，实际上就是 V_{Probe} （探针上所加 DC 电压）的数值。

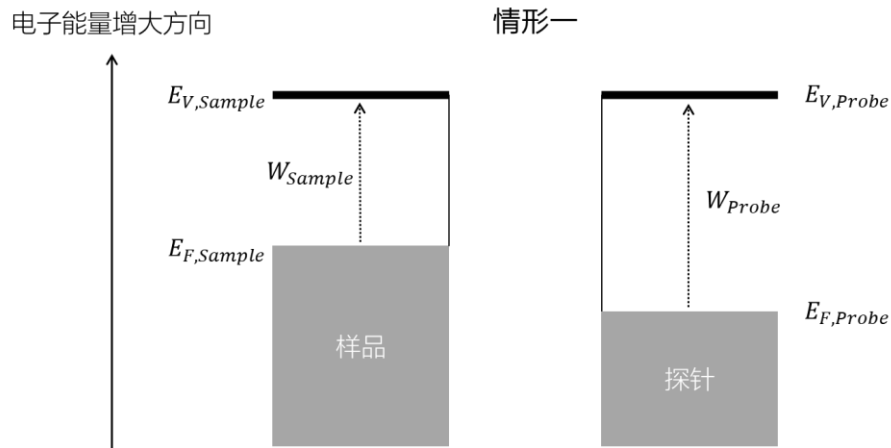
由式子(7)可知，用同一个探针（同样的 W_{Probe} ）扫描不同功函数的样品，样品的功函数越小，需要的 V_{Probe} 越高，也就是说 SKPM 测得的 Potential 数值越高。

而且由式子(7)，只要我们知道了探针的功函数 W_{Probe} ，并且由 SKPM 模式测得了 V_{Probe} ，我们就能确定样品的功函数 W_{Sample} 了。

示意图

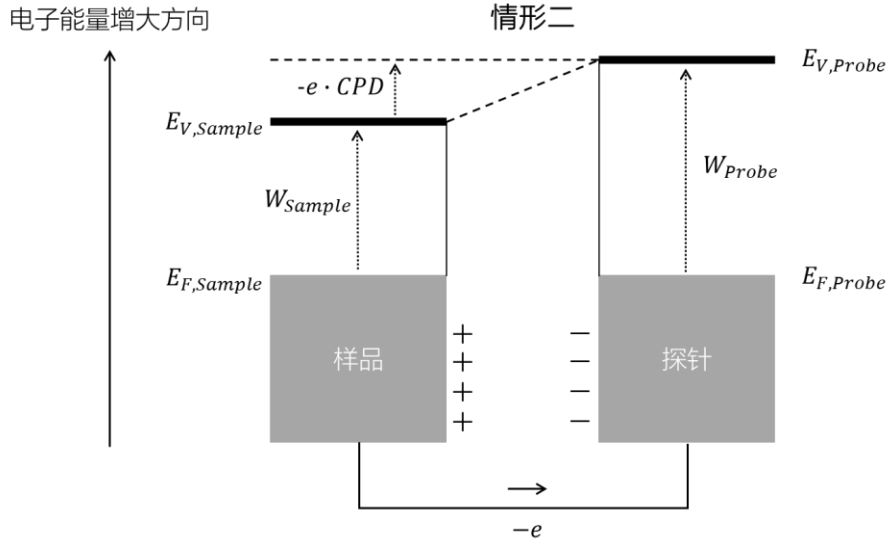
我们用示意图来展示上面描述的情况[†]。

情形一： 探针和样品距离较远，并且在电路上断开，相互独立。此时两者的真空能级是齐平的。为了方便后面的讨论，假设一种情况：探针的功函数 W_{Probe} 比较大，样品的功函数 W_{Sample} 比较小。那么相应地，探针的费米能级较低，样品的费米能级较高。

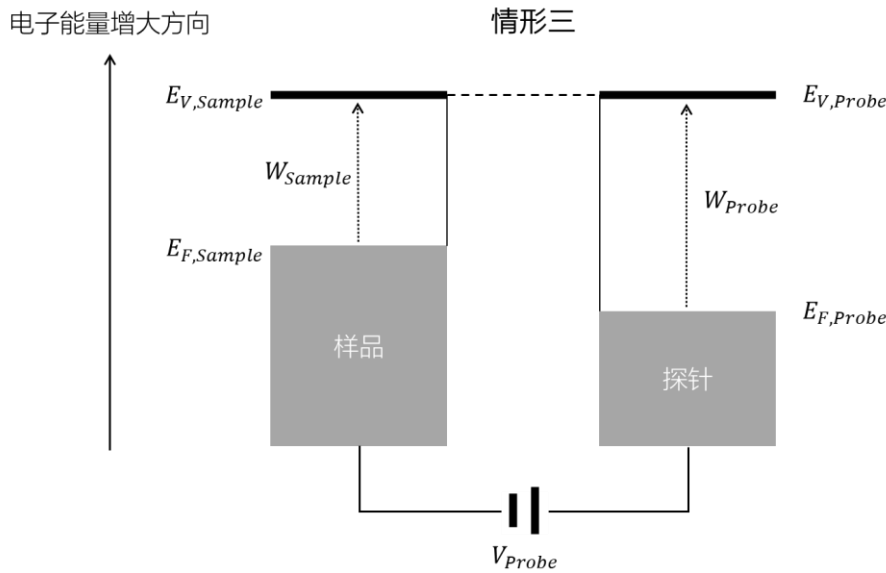


情形二： 探针和样品连接在 AFM 电路中，并且电压相同（相当于用导线直接相连）。相连之后，电子会像水流一样从费米能级较高的样品流向费米能级较低的探针，直至两者的费米能级齐平，达到新的稳态。当费米能级齐平，真空能级就不再齐平，产生电势差 CPD。前面假设探针的功函数比较大，那么相应地它的真空能级也比较高。对于带负电荷的电子来说，电势越低能量越高，因此探针附近的真空静电势低于样品。

[†] 文献：Melitz, W.; Shen, J.; Kummel, A. C.; Lee, S. Kelvin Probe Force Microscopy and Its Application. Surface Science Reports 2011, 66 (1), 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.10.001>.



情形三：SKPM 反馈回路开始工作，给探针上加一个补偿电压 V_{Probe} ，直至探针和样品的真空静电势齐平。因为之前探针的真空静电势相对样品较低，因此 V_{Probe} 需要是一个正电压。正电压会拉低电子的能量。



CPD (Contact Potential Difference)

前面示意图中的第二种情形描述了 CPD。探针和样品都连接在 AFM 电路中，并且电压一样（类似于用导线将探针和样品直接相连）。如果两者的功函数并不刚好相同，那么两者的真空静电势会有差别，存在一个不为零的静电吸引力。这个电势差就是 CPD。

既然 CPD 描述的是差别，那么在定义 CPD 的时候，就需要说明是谁减去谁。在 SKPM 中，通常（但不绝对）将 CPD 描述为探针的真空静电势减去样品的真空静电势：

$$CPD = \phi_{Probe} - \phi_{Sample}$$

那么根据前面的式子(4)：

$$CPD = \frac{W_{Probe} - W_{Sample}}{-e}$$

注意到前面的式子(7)，当 SKPM 反馈回路开始工作，SKPM 的测量值是：

$$V_{Probe} = \frac{W_{Probe} - W_{Sample}}{e}$$

所以在数值上 $V_{Probe} = -CPD$ 。也就是说，在 SKPM 中，我们就是用探针上的电压 V_{Probe} 去刚好抵消探针相对于样品的 CPD。

如果假设有一台 AFM，在 SKPM 工作时 DC 电压是加在样品上的，而 CPD 依然定义为探针相对于样品的电势差，那么 SKPM 的信号就和 CPD 的大小、符号都一样了： $V_{Sample} = CPD$ 。

实际的考虑

在实际操作中，我们很难确定探针的功函数来直接应用前面的式子(7)。虽然导电探针的金属镀层是确定的（常见的是铂或铱），但是探针暴露在空气中吸附了气体或有机物之后，功函数会变化。

另一方面，在 AFM 的电路中，输出电压的元件可能存在一些偏差（Offsets）：

$$V_{Probe}^{Actual} = V_{Probe} + V_{Probe}^{Offset}$$

V_{Probe} 是软件显示的探针上施加的 DC 电压（也就是 Potential 通道给出的数值）。 V_{Probe}^{Offset} 是一个和电路元件相关的偏差。根据元件的不同， V_{Probe}^{Offset} 可能为零，也可能有几十毫伏。 V_{Probe}^{Actual} 是探针上实际施加的、相对接地样品的 DC 电压。代入公示(7)：

$$V_{Probe} = \frac{W_{Probe} - W_{Sample}}{e} - V_{Probe}^{Offset}$$

我们可以把不明确的 W_{Probe} 和 V_{Probe}^{Offset} 都归结为仪器的因素：

$$V_{Probe} = V_{Inst} - \frac{W_{Sample}}{e}$$

因此为了得到 W_{Sample} ，我们需要用同样的条件（同一台 AFM 和同样的探针状态）扫描一个已知功函数的参考样品：

$$V_{Probe,Ref} = V_{Inst} - \frac{W_{Sample,Ref}}{e}$$

从而得到：

$$W_{Sample} = W_{Sample,Ref} - e \cdot (V_{Probe} - V_{Probe,Ref})$$

e 是一个正数。因此如果待测样品的 SKPM 信号高于参考样品，那么待测样品的功函数就小于参考样品。

前面说我们需要用同样的条件扫描待测样品和参考样品。具体操作上，就是给参考样品接地，扫描 SKPM；然后换成待测样品并接地，用同样的探针和参数扫描 SKPM，并确保两次测试探针状态不变。这其实不是一件非常容易的事情，探针的状态可能在两次扫描之间发生变化，例如沾上了污染物等。最简单的方法，是将待测的样品放置在已知功函数的导电基底上，例如氢氧焰处理过的金膜或新鲜解离的 HOPG，然后在同一次 SKPM 扫描中包含待测样品和基底，就自然满足上面的条件了。