

扫描显微探针

吴雪 张天浩 颜彩繁 陈自宽* 陈海建 王磊光 李增发

随着 1982 年世界上第一台原子分辨的隧道扫描显微镜 (STM) 问世, 掀起了对物质表面微结构研究的热潮, 而且蔓延到表面化学以及生物大分子等领域。同时对 STM 原理及检测技术的推广, 促使了原子力显微镜 (AFM)、近场光学显微镜 (SNOM) 的发明。现在, 以 STM、AFM、SNOM 为代表的高分辨显微镜已经形成了一类新的显微成像技术——扫描探针显微术 (SPM)。

SPM 最显著的特点就是采用一个极微小的探针 (针尖一般在纳米尺度), 在样品表面极小的距离内移动, 同时获得样品表面信息。当这极小的探针与样品表面的相互作用强烈依赖于极小的距离 (大约是指数关系), 仪器的稳定性则是获得理想图像的关键, 而分辨率主要决定于探针针尖的大小、形状、化学同一性以及和样品的距离。在进行纳米加工时, 针尖更是关键之一。在过去的研究中对仪器的软件、硬件以及应用做了许多工作, 取得了较大的进展, 我国也能生产和制造部分 SPM 仪器。但对于探针的制作在世界上仍是没有完全解决的问题。

对于不同的 SPM, 采用不同的扫描探针, 即使对相同的仪器, 也会根据工作方式以及样品进行调整。

STM 探针 自从 STM 发明以来, 在研究物质表面结构、生物样品及微电子技术等领域有效地发挥作用: 从单个的蛋白质分子或 DNA 分子到晶体中原子尺度上的缺陷, 甚至厚度为几十个原子的器件设计也在其应用范围之内。与此同时, 也激发了人们进行原子操纵的热情, 利用极少的几个原子拼写出“IBM”字样进一步证明

了这一设想的可行性。

然而在探针的制备上较少革命性的进展, 传统上材料仍然采用铂铱合金丝或高纯钨丝。铂铱合金丝质地柔软, 耐腐蚀, 然而价格比较昂贵, 一般通过快速剪切法制作针尖。钨丝价廉, 比较坚硬, 更为常用, 一般采用电化学腐蚀方法形成极细的针尖。直流腐蚀的针尖呈锥形, 交流腐蚀的针尖呈双曲线, 也采用直流与交流腐蚀结合的方法, 还有人使用极锋利的剪刀进行剪切。时至今日, 仍有对针尖制作工艺进行改革, Morikawa 等人通过控制交流电压、波形、相角、频率、波数, 制备可重复的尖锐钨针尖。为了追求最佳效果, 还有采用单晶钨制备探针, 通过电子束沉积法在处理过的铂铱针尖上再形成一个长且直的针尖。实际加工后所获针尖相对于原子而言仍然过大, 要获得理想的针尖探针需在样品表面扫描一段时间后, 刚好尖端有一个原子时方可获得原子分辨图像, 如果有多个尖端则会产生干涉效应。一般认为, 对于表面周期性强, 比较平整的样品, 针尖的宽纵比要大, 而对于表面凹凸不平的生物样品, 则宽纵比要小, 以利于探测。

尽管认为 STM 对样品进行无损探测, 然而, 针尖与样品距离非常之近 (在纳米尺度), 电压在几十毫伏, 场强较强, 而且此时针尖与样品间的各种空间作用力也会有所表现, 针尖与样品相互作用正是纳米加工及原子操纵得以实现的原因。实际上, 针尖尖端只有极少数原子, 曲率半径又很小, 空间作用力随距离衰减远大于电磁作用, 因此针尖与样品的作用主要来自于电磁作用。针尖与样品间的电压、隧道电流、样品的电磁特性将决定其相互作用的强弱, 在观测石墨样品时, 这种作用甚至可拖动石墨片层。因此在观测时尽量减小其相互作用, 而在进行原子操纵与纳米加工时要施加适当电脉冲。

南开大学物理学院 天津 300071

* 南开大学光学所 天津 300071

AFM 探针 AFM 通过控制针尖与样品表面相互作用力进行检测, 不仅可对物质形貌成像, 对材料的力学性质进行测量, 还可进行微电子加工。

曾有人用细金属丝、金属箔、碳纤维、熔融石英纤维等制作 AFM 探针, 且结果也不错, 但利用集成工艺制作的硅探针已经商品化且重复性好, 故一般都采用这种硅探针。AFM 探针实际是个微力传感器, 形状像突出的三角形微悬臂的, 其尖端可作为针尖, 也可在微悬臂一面生长出针尖。其制作方法是热生长 SiO_2 膜或化学气相沉积 Si_3N_4 膜, 再通过定向腐蚀的方法刻蚀出金字塔形针尖。商品针尖一般小于 30 纳米, 最好的接近 10 纳米。为提高其纵向分辨率, 有人在针尖又沉积了小锥角的碳针尖, 效果尚可。在进行测量时要根据 AFM 工作模式选择探针, 采用非接触模式, 探针应较硬, 而采用接触模式时可选择较软的探针。

AFM 探针与样品间的作用主要来自探针与样品原子间的相互作用力, 接触式作用力一般在 10nN—1000nN, 非接触式则要小得多, 但样品表面有水时, 非接触式则只对水膜成像。在测量表面不太平整的样品时, 尽管其针尖半径约 10 纳米, 但由于针尖深入样品的沟壑, 有效半径则要大得多, 作用力就更强。

SNOM 探针 SNOM 的发明主要为克服 STM 及 AFM 对生物样品的缺点, 可对样品形貌成像, 还可用于研究材料的近场光谱性质, 目前还很不完善。

SNOM 探针的材料主要采用光纤, 一般通过化学腐蚀或熔融控制的方法制得, 通过控制工艺以取得理想的形状。其直径、形状等随工艺条件相差甚远, 可从 10 纳米到几十纳米不等。SNOM 所要求的亚波长分辨率要求探针细而亮, 针尖直径较波长小得多, 然而此时光的衰减极大, 因此一般在熔融控制成特定形状后, 还要在外面镀上一层金属膜, 以提高光的传输比。国际上已有商品 SNOM 探针, 但重复性等较 AFM 探针还是略逊一筹, 相比较而言, 目前 SNOM 探针仍是不易解决的问题, 因此曾有人

提议在 AFM 的针尖开一个“光漏斗”, 利用集成工艺解决这个问题。

SNOM 探针与样品的相互作用力只是用于控制其距离, 而且距离也相对较远, 对样品的作用力较弱, 而且采用可见光作辐射源, 对样品确实是无损检测。目前对仪器及其应用研究仍在进行, 其主要目的是为生物样品的测量, 现在也尝试用于亚微米光刻技术以及高密度光存储的录入与读出。

碳纳米管探针 自从碳纳米管发现以来, 掀起了碳纳米管研究热潮, 在不断研究其生成机理与制备的工艺的同时, 也在研究其特性与潜在的应用。

直径在纳米尺度的碳纳米管比现在常用的 AFM 或 STM 针尖都小, 而且直径还可更小, 理所当然地会对提高分辨率大有好处, 只是后来随着工艺的进步, 对纳米管提纯并将一簇甚至单根碳纳米管粘在扫描探针显微镜上作探针才成为可能。Smalley 等人尝试将多壁碳纳米管粘在 AFM 硅探针尖端作新的探针, 并对一个门控微电子电路成像, 效果很好。有人采用多壁碳纳米管作探针, 对 $\text{A}\beta$ 40 淀粉纤维成像, 发现大大提高横向分辨率和纵向分辨率。认为对碳纳米管顶端进行表面修饰, 作为生化敏感探针进行成像, 将来可应用于生化基团的成像定位。

目前, 碳纳米管探针主要有两种制作方法: AFM 碳纳米管探针制作可在原 AFM 探针顶端涂上一层胶, 通过操纵 AFM 使探针与碳纳米管粘接, 将其中一根或一簇拔出形成新 AFM 探针; 对于 STM 则采用真空加工技术, 将碳纳米管竖立在金属丝顶端作为 STM 探针。

探针的问题一直是 SPM 技术中关键一环, 碳纳米管应用于 AFM 及 STM 探针克服常用扫描探针的缺陷, 表现出优越的性能。目前, 尽管碳纳米管价格、质量与探针制备工艺等问题尚不如人意, 仍是制约其发展的因素, 但这正是科技所要解决的问题, 随着科技水平的提高, 就向从前的 STM 一样, 碳纳米管探针也许会成为常用的 SPM 探针。