

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0147-04

新型液相/电化学原子力显微镜的研制 及其应用研究

伏霞 谢志刚 章海军 张冬仙

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要 研制了一种新型液相/电化学原子力显微镜(EC-AFM)系统。该 EC-AFM 系统的探头部分以激光作为光源,设计了独特的液相光路,采用了一块透明的玻璃作为视窗,同时作为探针座,将微探针和样品完全浸设在液体中进行扫描检测。设计了完全开放式的电解池,可方便地改变样品的液体环境,对电化学反应进行操作和控制。此外,采取了探针扫描的方式,使得较大和较重样品的扫描检测得以实现。利用该 EC-AFM 系统,以铁片为阴极,铜片为阳极在硫酸铜溶液中进行了化学镀铜实验,并对实验过程进行了实时观察,获得了不同阶段的样品表面图像。实验结果表明,自主研发的 EC-AFM 在溶液中可扫描获得理想的 AFM 图像,分辨率达到纳米量级,证实该系统可以直接观察电解液中固液界面的化学反应。

关键词 显微;液相光路;光束偏转法;原子力显微镜;电化学

中图分类号 TH742 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL200835s2.0147

A Novel Electrochemical Atomic Force Microscope and its Applications

Fu Xia Xie Zhigang Zhang Haijun Zhang Dongxian

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

Abstract A novel electrochemical atomic force microscope (EC-AFM) operating in liquid or electrolyte is developed. The special EC-AFM probe contains a tip attached a cantilever, a laser source, a position sensitive detector and a Plexiglas glass which meanwhile can be used as a tip holder. The laser optical path in liquid also owns a special design. The cantilever and the sample are immersed in fluid completely when the system works. In addition, an open electrolytic cell has been designed which enables to change the sample's liquid environment and control the electrochemical process conveniently. Besides, when the system works, the probe tip scans over the sample surface to escape the confines of the specimen size and weight. Using the EC-AFM system, the experiment of copper plating on an iron plate in copper sulfate solution is carried out and real-time investigated. During the plating process, the AFM images of the sample surface are acquired directly in the copper sulfate with nano-scale resolution. The results show that the EC-AFM system can observe the solid-liquid interface of the electrochemical reactions and processes directly.

Key words microscopy; optical path in liquid; laser beam deflection method; atomic force microscope; electrochemistry

1 引 言

随着技术的发展,科研工作者们已不满足于“看”到原子,他们还试图了解电化学过程的微观本

质以及真实生物活性样品的形态等^[1]。原子力显微镜(AFM)^[2]作为一种有效的实时探测工具,可以直接观察溶液中固体表面的化学反应,研究各种实

作者简介: 伏霞(1983—),女,博士研究生,主要从事原子力显微镜及微纳检测方面的研究。

E-mail: fuxia0982@yahoo.com.cn

导师简介: 章海军(1965—),男,教授,博士生导师,主要从事光电检测及纳米技术方面的研究。

E-mail: zhanghj@zju.edu.cn

时和原位的电化学过程,展现电化学过程的表面物理图像,具有广阔的应用前景^[3,4]。

电化学原子力显微镜(EC-AFM)将 AFM 与电化学设备相联接,已成为研究固-液界面(实时、原位电化学研究等)最确实可行的手段。而其中电解池及液相光路的设计非常重要,EC-AFM 的专用电解池最早由 Manne 等^[5]于 1991 年发表在 Science 上。目前商用的 EC-AFM 的电解池以 DI 公司所设计的为代表^[6,7],探针和电极被集成于电解池上,液体通过注射器被注入到电解池内,一般采用样品扫描的方式。其技术成熟,稳定性也较高,但是电解池的体积小,样品的尺寸和重量都受到了限制,检测光路也极易受到影响,而且价格昂贵。

提出了一种能工作于全液相环境的新型 EC-AFM 系统,设计了开放式的电解池、相应的液相光路以及扫描与反馈控制系统。利用该 EC-AFM 系统,在硫酸铜溶液中进行化学镀铜的实验,并对镀铜的过程进行了实时观察研究。

2 液相/电化学原子力显微镜系统的研制

2.1 探头结构

本文提出的 EC-AFM 系统,以激光作为光源,采用了一块透明玻璃作为视窗,视窗上固定一个楔形座作为探针座,激光器与集成了探针和追踪透镜的探针座以及扫描器相对固定。该结构巧妙地消除了气液界面的表面张力以及液面抖动对微探针及检测光路的影响。图 1 所示为液相/电化学 AFM 的工作示意图。激光器发出的平行光经追踪棱镜聚焦在探针尖端,反射光束经位置敏感元件(PSD)接收。扫描过程中微探针和样品完全浸没在液体中,在全液相环境下实现样品的观察与检测。

EC-AFM 将样品浸入液体中进行扫描检测,保证了化学物质和过程的液相环境以及生物样品的生理环境,因此成像更为接近样品的真实形貌。

2.2 电解池与液相光路的设计

为了满足不同实验的要求,设计了图 1 中所示的开放式的电解池。该电解池由耐腐蚀的有机玻璃制成,与样品台连为一体。电极置于圆柱形的电解池中,移动池壁的电极架即可调整电极的相对位置,待测样品作为工作电极固定于样品台上。电极之间的电压由恒电位仪控制。电解池上分别设置了进液口和出液口,液体可随时注入和流出,这样可方便地

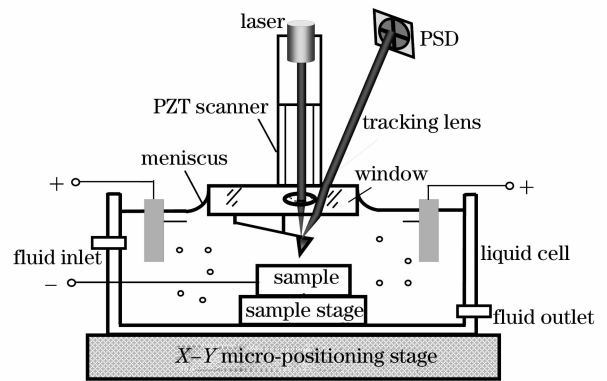


图 1 液相/电化学 AFM 全液相环境工作示意图
Fig. 1 Diagrammatic sketch of electrochemical AFM entirely operating in liquids

调整液面的高低甚至改变液体的性质,以对电化学反应进行操作和控制。

传统的 AFM 大多采取样品扫描的方式,其负载能力限制了样品的大小和重量。本文设计的 EC-AFM 将管式锆钛酸铅(PZT)驱动器固定在探头上,驱动探针在样品表面作三维扫描。该设计不但提高了系统的扫描速度,而且克服了对样品的限制,缩小了探头的体积。值得注意的是,针尖扫描的方式必须要保证激光器发出的平行光在扫描过程中能始终照射到微悬臂的尖端,否则就会产生虚假信号,导致最终看到的样品表面形貌存在假像。为了解决此问题,增加了一个追踪透镜,置于透明视窗上,将微探针尖端恰好置于透镜主光轴的焦点处。图 2 所示为光路追踪原理的示意图。由于棱镜与微探针被一起固定于透明视窗上,微探针始终处于棱镜的焦点处,这样就保证了扫描过程中激光器发出的平行光始终都会会聚在微探针上。

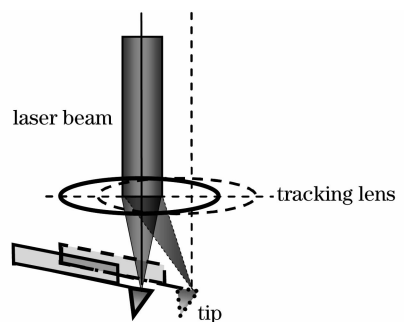


图 2 棱镜光路追踪原理示意图

Fig. 2 Sketch of beam tracking using the tracking lens

2.3 扫描与反馈控制系统

EC-AFM 系统中三维管式扫描器的负载为一个激光器,和集成了探针和追踪透镜的探针座。激光器发出的平行光经追踪棱镜聚焦在探针尖端,反

射光束经 PSD 接收。扫描过程中针尖端的原子与待测样品表面的原子之间的微弱原子力通过光束偏转法^[8,9]被转化为放大的偏转位移量,然后经过前置放大电路将 PSD 输出的光电流信号放大并转化为电压信号,再经过除法器,消除了激光光强改变引起的电压信号的变化,最后通过 A/D 接口将电压信号转化为数字信号输入计算机,同时计算机通过 D/A 接口控制扫描电路,实现样品相对于探针的横向扫描,从而显示出样品的形貌。

3 实验结果

为了验证该 EC-AFM 系统的性能,在硫酸铜溶液中进行了化学镀铜的实验,并采用该 EC-AFM 系统对实验的过程进行了实时观察。实验中采用金刚石微针尖,三角形氮化硅微悬臂的有效长度为 100 μm 和 200 μm ;采用了波长 650 nm、功率 10 mW 的半导体激光器;光电接收器为 S1743 型二维 PSD。

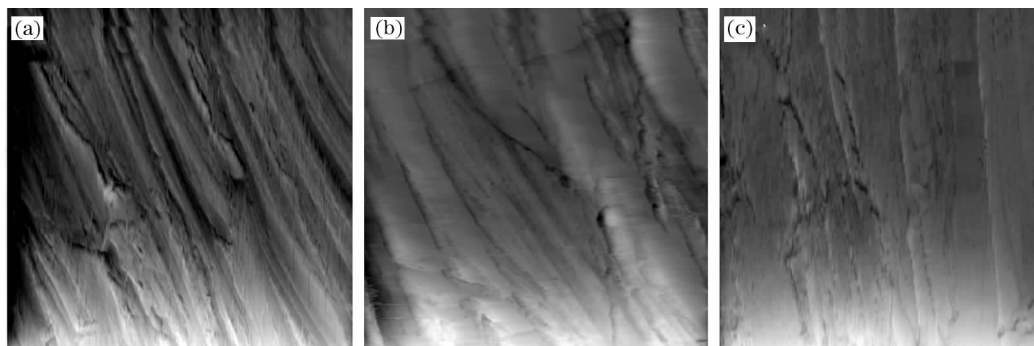


图 3 铁片基底化学镀铜过程的 AFM 图像。(a)经砂纸打磨后的铁片表面;(b)电镀过程进行 10 s 后;(c)电镀过程进行 5 min 后

Fig. 3 AFM images of the copper plating process on the iron plate. (a)The iron surface after sanding ; (b)10 s after the plating process ;(c)5 min after the plating process

87.7 nm,表面变得更为光滑平整。

实验表明,铁片表面化学镀铜是一个欠电位沉积的过程,铜首先沿着凹坑的方向附着在基底上,说明铜原子的沉积首先发生在基底表面的缺陷处,形成的原子层修饰了基底的表面缺陷。随着化学反应的进行,原子层逐渐向周围扩散生长,最终形成了致密平整的铜膜。扫描图像表明,利用该 EC-AFM 系统获得的图像清晰,分辨率高,能够得到溶液中固体表面纳米量级的物理图像,完全可用来研究各种实时和原位的电化学过程,展现电化学过程的表面物理图像和规律。

用 0.5 mol/l CuSO_4 溶液,20 ml 体积分数为 98% 的浓 H_2SO_4 与蒸馏水混合配置成 100 ml 的电解液。实验中采取铜片作为金属阳极,铁片作为阴极,电压设置为 2 V,实验在室温下进行。

图 3 所示为铁片的镀铜过程的 AFM 图像,扫描范围均为 4000 nm \times 4000 nm。未镀时铁片表面较为平整,用砂纸对铁片表面进行打磨以去掉氧化层。图 3(a)为打磨后铁片表面的 AFM 图像。然后对铁片进行了化学镀铜实验。在电镀过程进行 10 s 后,用 EC-AFM 系统对铁片表面进行扫描检测,得到了图 3(b)所示的 AFM 图像。从图 3(b)可以发现,镀后铁片表面的间隙部分逐渐被覆盖上了一层铜原子层,表面的平均粗糙度由 139.9 nm 减小到 117.2 nm。图 3(c)为电镀过程进行 5 min 后铁片表面的 AFM 图像。可以很清晰地看出,随着沉积时间的增加,铜原子膜逐渐向周围扩散,铁片表面的间隙已完全被覆盖,平均粗糙度也随之减小至

4 结 论

研制了一种新型 EC-AFM 系统。探头结构简洁紧凑,易于实现。采用了特殊的液相光路设计,能有效地避免液体的表面张力、样品表面的静电力以及液面搅动等因素的影响。开放式的电解池可方便地改变样品的液体环境,对电化学反应进行操作和控制。利用该 EC-AFM 系统,对化学镀铜的实验过程进行了实时观察,获得了不同阶段的样品表面图像。实验结果表明,自主研制的液相/电化学原子力显微镜在溶液中可扫描获得理想的 AFM 图像,分辨率达到纳米量级,证实该系统可以直接观察电解液中固液界面的化学反应。

参 考 文 献

- 1 Wan Lijun. Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy and its Application [M]. Beijing: Science Press, 2005
万立骏. 电化学扫描隧道显微术及其应用[M]. 北京: 科学出版社. 2005
- 2 G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber. Atomic force microscope [J]. *Physical Review Letter*, 1986, **56**(5): 930~935
- 3 Zhang Dongxian, Zhang Haijun, Lin Xiaofeng. In situ study of corrosion with an atomic force microscope scanning in liquids [J]. *SPIE*, 2004, **5635**: 231~237
- 4 Zhang Haijun, Zhang Dongxian, He Yulin. A novel atomic force microscope operating in liquid for in-situ investigation of electrochemical preparation of porous alumina [J]. *Microscope Research & Technique*, 2005, **66**(2-3): 126~131
- 5 S. Manne P. K. Hansma, J. Massie *et al.*. Atomic-resolution electrochemistry with the atomic force microscope: copper deposition on gold [J]. *Science*, 1991, **251**: 183~186
- 6 E. J. Wanless, T. J. Senden, A. M. Hyde *et al.*. A new electrochemical cell for atomic force microscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1994, **65**(4): 1019~1020
- 7 Li Xiaojun, He Pingang, Fang Yuzhi *et al.*. Application of electrochemical atomic force microscopy [J]. *Chinese J. Analytical Chemistry*, 2004, **32**: 395~401
李晓军, 何品刚, 方禹之等. 电化学原子力显微镜的应用[J]. 分析化学, 2004, **32**: 395~401
- 8 Zhang Haijun, Huang Wenhao. Atomic force microscope based in optical bean deflection method [J]. *Optical Instruments*, 1995, **17**(3): 16~20
章海军, 黄文浩. 基于光点偏转方法的原子力显微镜的研制[J]. 光学仪器, 1995, **17**(3): 16~20
- 9 Zhang Yiyi, He Jie, Shang Guangyi *et al.*. An atomic force microscope [J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, **15**(1): 112~116
张亦奕, 贺节, 商广义等. 原子力显微镜[J]. 光学学报, 1995, **15**(1): 112~116