

文章编号: 0253-2239(2004)11-1441-4

虹吸动态化学腐蚀法制备近场光学显微镜 光纤探针的研究*

李昌安^{1,2} 刘战辉¹ 孙永康¹ 孙 龙¹ 徐丽娜¹ 顾 宁¹

(¹ 东南大学纳米科学与技术中心分子与生物分子电子学教育部重点实验室, 南京 210096)
(² 合肥市疾病预防控制中心, 合肥 230061)

摘要: 基于虹吸原理,设计了一种动态化学腐蚀法的简易装置,用于制备近场光学显微镜光纤探针。在一般化学腐蚀法的基础上,通过改变虹吸管中水的流向和流速来有效地控制探针锥角和锥长,制备出多种形貌的光纤探针。与传统的静态化学腐蚀法相比,该法具有重复性高、探针形貌可控、操作方便、实验费用低廉、制备的探针表面光滑等优点。利用该装置,成功地制备出针尖尺寸 50~300 nm,针尖锥角在 16°~65°之间可调的光纤探针。同时,选择适当的液位差,通过一步腐蚀法制备出针尖尺寸小于 50 nm,针尖锥角 125°的双锥角光纤探针。并对可能的腐蚀机理进行了探讨。

关键词: 仪器; 近场光学显微镜; 光纤探针制备; 虹吸原理; 动态化学腐蚀法

中图分类号: O439; TH742.9 文献标识码: A

Fabrication of Optical Fiber Probes by Dynamic Chemical Etching Based on Siphon Principle

Li Chang'an^{1,2} Liu Zhanhui¹ Sun Yongkang¹ Sun Long¹ Xu Lina¹ Gu Ning¹

(¹ *Key Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics of Education Ministry, Research Center for Nano-Scale Science & Technology, Southeast University, Nanjing 210096*
² *Hefei Center for Disease Control and Prevention, Hefei 230061*)

(Received 23 February 2004; revised 23 April 2004)

Abstract: A simple dynamic chemical etching device based on siphon principle is developed for fabrication of optical fiber probes which are commonly used in near-field optical microscopy. Probes with various shapes have been fabricated because the taper length and taper angle of the probe could be efficiently controlled through adjusting the speed and direction of water flux while etching. Compared with traditional static chemical etching, this method has the advantages such as reproducibility, controllability, convenience, lower cost, and it can make the probe surface smooth. Probes with apex diameter from 50 nm to 300 nm and taper angle from 16° to 65° have been achieved by this method. Moreover, double-taper probes with apex diameter less than 50 nm and taper angle larger than 125° could also be obtained by selecting appropriate water level difference. The mechanism of the chemical etching is discussed.

Key words: instrumentation; near-field optical microscopy; fabrication of fiber probes; siphon principle; dynamic chemical etching

* 国家自然科学基金(60171005、60371027、60121101)资助课题。

E-mail: guning@seu.edu.cn

收稿日期:2004-02-23;收到修改稿日期:2004-04-23

1 引 言

近场光学显微镜(SNOM)由于突破了传统光学衍射极限的限制,实现了几百纳米乃至十几个纳米尺度的成像,同时又兼具传统光学成像的优点。

近年来,在化学分析^[1]、生命科学^[2]、近场存储^[3]以及纳米刻蚀^[4]等领域获得了广泛的应用。

在近场光学显微镜系统中,最重要的部分是作为微小光源或作为微收集器的纳米级探针。该探针的尺寸直接决定近场光学显微镜的分辨率,针尖尺寸越小,其分辨率越高。但实际应用中的近场光学显微镜既需要高的分辨率,同时又需要探针针尖光透过率尽可能高,理论计算和实验已证明针尖锥角在 $30^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 之间可获得理想的光透过率^[5]。因此,理想的探针是要在保证针尖尺寸的情况下尽可能增大它的锥角以提高光的透过率,为了获得理想的探针,众多的研究者在探针制备及其相关性质等方面作了大量的工作^[6~17]。

目前,在近场光学显微镜系统中应用较广的是利用单模光纤制备的光纤探针,这种探针的光透过率比早期的镀膜石英棍或中空微玻璃管提高了4到5个数量级。制备光纤探针的方法主要有加热拉伸法^[6]和化学腐蚀法^[7~13]两种。加热拉伸法是利用市售的微管拉伸机(如 Sutter Instrument P-87 型拉伸机),用二氧化碳激光器对光纤边加热边进行拉伸,最终使其断裂成垂直于光纤轴有一平坦端面的针尖。用这种方法制备光纤探针具有重复性好、探针表面光滑的特点,可以很容易的得到针尖尺寸 $20\sim 50\text{ nm}$ 的光纤探针。然而,利用该法制备的探针针尖锥角较小,因此在实际应用中其光透过率并不理想。化学腐蚀法是指将光纤放入 HF 溶液中逐渐腐蚀出探针,利用该法制备的探针针尖尺寸小、锥角较大。但重复性差,不易控制针尖的尺寸和锥角。

本文基于虹吸和化学腐蚀的原理,设计了一种动态化学腐蚀装置用于制备近场光学显微镜光纤探针。与传统的化学腐蚀法相比,该法具有重复性好(在实验条件相同的情况下,重复率可达80%以上)、可控、针尖尺寸和锥角多样化以及针尖表面光滑等优点。利用该装置成功地制备出针尖尺寸 $50\sim 300\text{ nm}$ 、锥角 $16^{\circ}\sim 65^{\circ}$ 的光纤探针以及具有双锥角的探针。

2 实验装置和实验方法

虹吸动态化学腐蚀法是在传统化学腐蚀法的基础上,通过控制光纤与腐蚀液的相对位移(移动腐蚀液),进而达到控制针尖锥角和锥长的目的。实验装置如图1所示:盛放腐蚀液氢氟酸的透明塑料烧杯放置在一载物台上,氢氟酸表面注入约3 mm厚的

正辛烷以防止氢氟酸挥发和避免腐蚀液外的光纤被腐蚀。载物台悬浮在一贮水烧杯中,载物台和贮水烧杯的底部各放一磁性相反的磁铁,由于磁吸引力,载物台在水里不会横向移动,载物台内填充沙子以减小其在上下移动过程中的振动,贮水烧杯通过一带阀门的连通管与另一贮水烧杯相通。腐蚀前先将单模光纤在三氯乙烯中浸泡约15 min,待其表面的丙烯酸酯层软化后再用镊子小心地剥去,随后将光纤依次放入无水乙醇和去离子水中彻底清除其表面的残留物,处理后的光纤垂直固定在螺旋测微计上以控制光纤插入腐蚀液的深度。腐蚀时,调节两烧杯之间水的液位差和连通管上阀门的大小来控制水的流向和流速。此时,盛放氢氟酸的塑料烧杯随着载物台移动,从而使光纤相对于腐蚀液向上或向下移动。腐蚀完成后,迅速将光纤从腐蚀液中移出,依次用皂液、乙醇和去离子水仔细清洗去除残留的氢氟酸和有机物,氮气吹干后进行扫描电子显微镜表征。

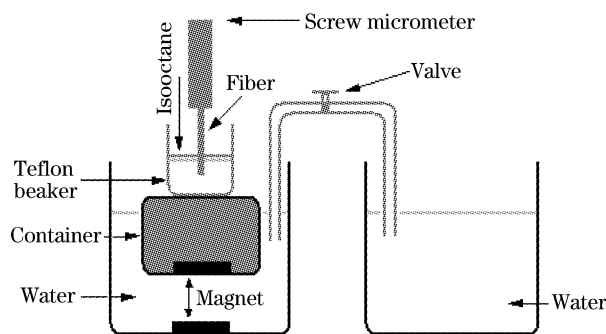


Fig. 1 Schematic of the experimental setup

3 实验结果及讨论

3.1 虹吸动态化学腐蚀法制备光纤探针的原理

传统的静态化学腐蚀法中,腐蚀液由质量分数为0.40的HF或0.40的HF与 NH_4F 以及去离子水按一定的比例组成的溶液,腐蚀液上方注入几毫米厚不溶于腐蚀液的有机物薄膜。腐蚀过程中插入腐蚀液中的光纤部分将被完全腐蚀掉,而在腐蚀液与有机物的交界处由于浸润现象吸附少量的腐蚀液,吸附力、重力和表面张力的平衡使腐蚀液的液面在光纤的表面形成弯曲的月牙面,这样随着腐蚀时间的推移在弯曲液面处逐渐出现倒立的圆台状,继续腐蚀,当腐蚀到圆台刚消失时,锥形针尖即可形成。很显然,弯曲月牙面的形状是针尖锥角大小的决定性因素,变换有机覆膜的种类来改变弯曲月牙面的形状可以获得针尖锥角 $8^{\circ}\sim 41^{\circ}$ 的探针^[13],但

要获得更大锥角的探针,却很困难。

虹吸动态化学腐蚀法是在静态化学腐蚀的基础上,通过移动腐蚀液改变弯曲月牙面的最上端与光纤的相对位置得到多种形状的探针,其原理如图 2 所示^[7,13]:当水自载物台所在烧杯流出时,腐蚀液随着载物台向下移动,光纤相对腐蚀液向上移动,弯曲月牙面的最上端沿着光纤下移,所得的探针锥角小、锥尖长[图 2(a)]。反之,当光纤相对腐蚀液向下移动时,所得的探针锥角大、锥尖短[图 2(b)]。特别

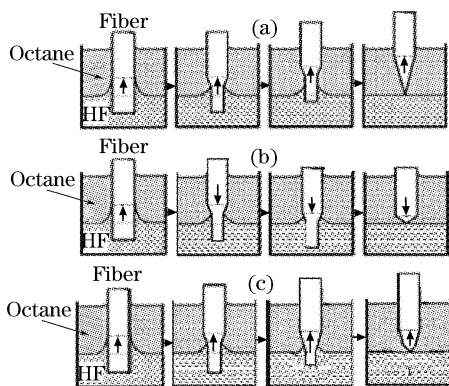


Fig. 2 Schematic diagram showing the principle of the dynamic chemical etching method

地,当光纤以相对较大的初速率向上移动时,在整个腐蚀过程中提升速率逐渐变小,弯曲月牙面的最上端沿着光纤下移的速率减小,最终可形成双锥角探针[图 2(c)]。

3.2 液位差与探针形状的关系

由 3.1 的讨论可知,在动态化学腐蚀法中,光纤相对于腐蚀液向上移动或向下移动是决定探针形状的关键因素之一。为了便于操作,通过多次调试,将玻璃管上的阀门调到一确定的最佳值并在实验过程中保持此值不变,并规定当水自载物台所在烧杯流出时液位差为正值(光纤相对腐蚀液向上移动),反之,为负值。在随后的实验中,我们只需调节两烧杯内水的液位差即可改变腐蚀液的移动方向和速率,从而获得不同形状的光纤探针。图 3(a)~图 3(c)分别为液位差 +500 ml、0 ml、-500 ml 时所得的探针扫描电子显微镜图,液位差为 +500 ml 时针尖锥角和锥长分别为 16° 和 $168 \mu\text{m}$;而液位差为 -500 ml 时针尖锥角和锥长分别为 36° 和 $76 \mu\text{m}$,差别非常明显。通过改变液位差,我们可以制备出针尖尺寸 $50\sim 300 \text{ nm}$ 、锥角 $16^\circ\sim 65^\circ$ 的光纤探针,图 4 为探针锥角、锥长与液位差的关系图。

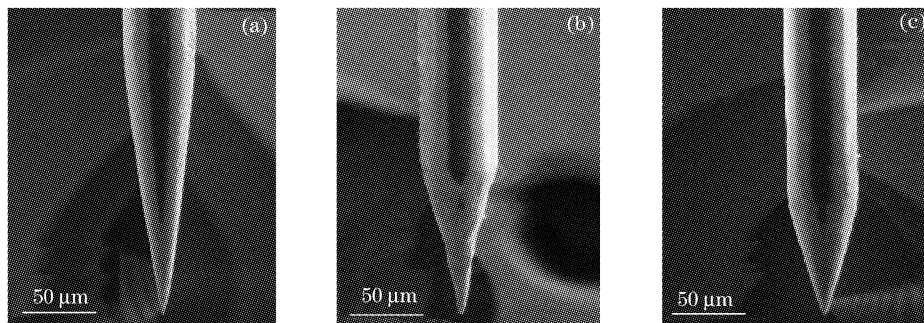


Fig. 3 SEM images of fiber probes made with water level difference at (a) +500 ml, (b) 0 ml, (c) -500 ml during etching

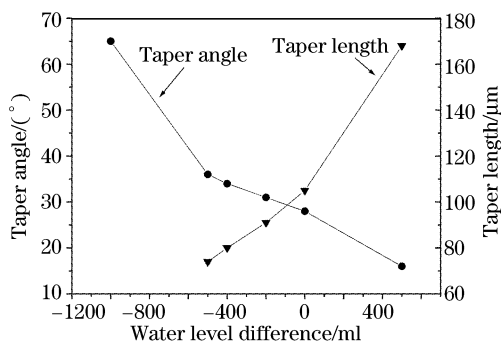


Fig. 4 Taper angle and taper length as functions of water level difference during etching

3.3 大锥角探针的制备

根据 3.1 节和 3.2 节的讨论,我们增大腐蚀液向上移动时两烧杯内水的液位差,即增大光纤相对腐蚀

液下移的速率,可获得大锥角的探针。图 5 为液位差 -1000 ml 时所得的探针扫描电子显微镜图,该探针针尖锥角约为 65° ,且探针的表面非常光滑。

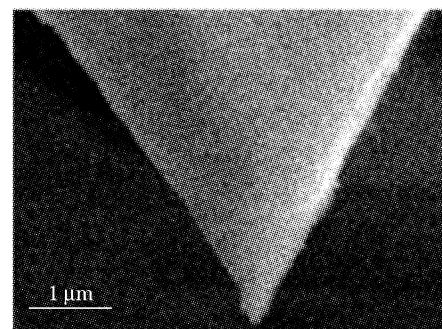


Fig. 5 SEM image of a probe with large taper angle

3.4 双锥角探针的制备

实际应用中的光纤探针,为了获得最佳的光透过率,一方面,其锥角要尽可能的大;另一方面,为了获得高的分辨率,探针的尖端尺寸还要尽可能的小。为了实现这一目的,Ohtsu等^[8]提出了双锥角探针,兼顾了探针的光透过率和分辨率。然而,在Ohtsu等的方法中,需要通过多步腐蚀才能得到双锥角探针,这就决定重复性较差。

在虹吸动态化学腐蚀装置中,只要选择合理的液位差,即可通过一步腐蚀获得双锥角探针。这是因为在腐蚀过程中,腐蚀液的移动速率随着液位差的改变一直在变化,其原理如图2(c)所示。由于只需要一步腐蚀,大大提高了制备双锥角探针的重复性。图6为液位差+1000 ml时所得的双锥角探针的扫描电子显微镜图,由图可知:探针的针尖部分由两段圆锥组成,第一段的尺寸较大,第二段的锥角约为 125° ,这充分保证了高的光透光率;同时,第二段的尖端尺寸小于50 nm,这又充分保证了高的分辨率。

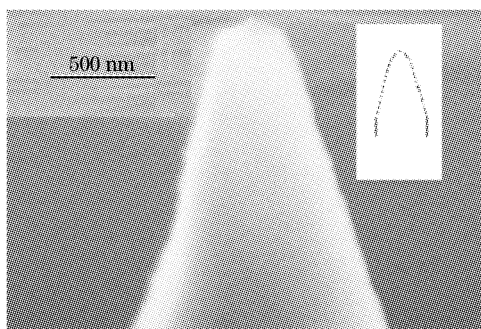


Fig. 6 SEM image of a probe with double tapers

结论 本文基于虹吸原理设计了一种动态化学腐蚀法制备光纤探针的简易装置。实验结果表明,该法具有重复性高、可控、方便、实验费用低、所得探针表面光滑等优点,通过控制水流的方向和速率可以有效地控制探针的形状。同时,选择适当的液位差,通过一步腐蚀制备出双锥角探针。

参 考 文 献

- 1 Zenobi R, Deckert V. Scanning near-field optical microscopy and spectroscopy as tool for chemical analysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**(10): 1746~1756
- 2 Andrea J, Joachim K, Klaus W *et al.*. Scanning near-field optical microscopy in life science. *Single. Mol.*, 2002, **3**(4): 232~235

- 3 Lu Y H, Wang P, Zhang J Y *et al.*. Investigation on near-field data storage using solid immersion lens. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2003, **30**(2): 145~148 (in Chinese)
- 4 Alkai M M, Blaikie R J, McNab S J. Nanolithography in the evanescent near field. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(12~13): 877~887
- 5 Novotny L, Pohl D W, Hecht B. Scanning near-field optical probe with ultrasmall spot size. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(9): 970~972
- 6 Lazarev A, Fang N, Luo Q *et al.*. Formation of fine near-field scanning optical microscopy tips. Part II. By laser-heated pulling and bending. *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(8): 3684~3688
- 7 Muramatsu H, Homma K, Chiba N *et al.*. Dynamic etching method for fabrication a variety of tip shapes in the optical fibre probe of a scanning near-field optical microscope. *J. Microsc.*, 1999, **194**(2): 383~387
- 8 Saiki T, Mononobe S, Ohtsu M. Tailoring a high-transmission fiber probe for photon scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(19): 2612~2614
- 9 Lazarev A, Fang N, Luo Q *et al.*. Formation of fine near-field scanning optical microscopy tips. Part I. By static and dynamic chemical etching. *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(8): 3679~3683
- 10 Sun Jialin, Xu Jianhua, Tian Guangyan *et al.*. Fabrication and application of near-field optical fiber probe. *Chin. Phys.*, 2001, **10**(7): 631~635
- 11 Xu Kai, Pan Shi, Wu Shifa *et al.*. Fabrication of bend optical fiber probes by heated pulling combined with chemical etching. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2003, **52**(5): 1190~1195 (in Chinese)
- 12 Zhang Liyuan, Li Yonggui, Wang Qian *et al.*. Preparation of optical probes for scanning near-field infrared microscopy by etching method. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2001, **50**(12): 2322~2326 (in Chinese)
- 13 Hoffmann P, Dutoit B, Salathé R P *et al.*. Comparison of mechanically drawn and protection layer chemically etched optical fiber tips. *Ultramicroscopy*, 1995, **61**: 165~170
- 14 Zhang Guoping, Ming Hai, Chen Xiaogang *et al.*. Transmission properties of two kinds of fiber probes in scanning near-field optical microscopy. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(7): 886~889 (in Chinese)
- 15 Chen Xiaogang, Ming Hai, Zhang Guoping *et al.*. Reflection properties of guided wave in fiber taper used for scanning near-field optical microscopy. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1999, **19**(6): 826~829 (in Chinese)
- 16 Liu Kai, Bai Ming, Tang Lin *et al.*. Electromagnetic propagation of fiber probes for near-field optical recording using 3-D FDTD method. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2001, **A28**(3): 253~256 (in Chinese)
- 17 Liu Xiumei, Wang Jia, Li Dacheng. Scanning near-field optical microscope and application. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 1999, **A26**(9): 793~798 (in Chinese)