

液相型原子力显微镜的研制及其应用*

张 虎 章海军 张冬仙 黄 峰

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要 讨论了液相型原子力显微镜(AFM)的液相探头、液体池、图像扫描处理软件以及扫描与光电反馈控制电路系统. 利用该液相型 AFM 分别进行了气相和液相环境中的样品表面形貌测量, 给出了理想的图像结果. 实验表明, 该液相型 AFM 具有优良的液相扫描性能, 同时保持了很高的图像分辨率、稳定性和重复性.

关键词 原子力显微镜; 液相型; 液体池; 纳米

中图分类号 TH742 **文献标识码** A

0 引言

以扫描隧道显微镜 (STM)^[1] 和原子力显微镜 (AFM)^[2] 为代表的扫描探针显微术 (SPM)^[3] 是纳米技术发展的重要基础. SPM 家族成员众多, 还包括扫描近场光学显微镜 (SNOM)、扫描离子电导显微镜 (SICM)、电化学扫描隧道显微镜 (ECSTM)^[4] 等, 其中以 AFM 应用最为广泛, 因为其应用不受样品导电性的限制, 主要应用领域涉及材料科学、微电子学、医学、光学、物理学、化学等学科. 传统的 AFM 一般工作在大气环境或真空状态, 显示出十分优良的性能. 但在许多特定的场合, 需要将样品放置在液体中进行扫描观察, 如研究蛋白质分子等生物体试样时, 必须在液态环境下才能保持其生物活性; 对于表面亲水性的物质, 样品表面吸附的水蒸气产生的表面张力会影响测量结果, 甚至对探针造成损坏, 将针尖和样品浸在液体中可以消除表面张力^[5] 的吸附作用; 还有一些在空气中极易被氧化的物质, 若暴露在大气中测量, 则测出的是那层氧化膜的形貌而不是物质的真实表面形貌; 此外, 在研究许多化学反应或电化学反应时, 同样需要将样品放置于液体中进行扫描. 为此, 近年来国外有学者提出了液相型/电化学型 AFM^[6] 的设想, 但国内未见有同类研究的报道. 国外已有的液相型 AFM, 大多也只是在样品表面滴一滴液体, 然后将微探针伸入到液滴中对样品进行扫描, 而样品整体仍处于大气环境之中, 而且微探针及其检测光路极易受到液滴表面张力的影响, 因而仍存在诸多局限性.

本文介绍了一种新型 AFM 的原理、方法、仪器结构和控制系统, 阐述了其主要性能和创新之处, 得到了理想的实验结果.

1 原理与方法

液相型 AFM 采用对微弱力及其敏感的微探针作为力传感器. 当微探针在纵向充分接近样品表面至数纳米甚至更小间距时, 微探针尖端的原子和样品表面的原子之间将产生相互作用的原子力并推动微悬臂偏转. 微悬臂的偏转量十分微小, 我们通过光杠杆^[7] 的作用将微悬臂的位移量放大数千倍. 放大后的位移量可以直接通过测量微位移检测电路的输出电压的大小而精确测定. 以恒高模式为例, 当探针扫描时, 针尖-样品间的原子力随样品表面的起伏而变化, 利用反馈控制系统保持样品与针尖的相对高度不变, 测量微位移检测电路的输出电压, 即微悬臂的偏转情况, 从而获得样品表面的三维形貌图.

液相型 AFM 的关键在于探头及其检测光路, 本文首次提出了一种新的检测原理和设计方法, 如图 1 所示. 图 1(a) 为大气环境测量的光路图, 图 1(b) 为液相环境测量的光路图. 将两图进行比较可以发现, 因为液体和空气折射率的差别, 图 1(b) 的反射光线发生了偏折. 该探头在原理和方法上的创新点是, 通过设计一个透明视窗 (window), 实现了将微探针完全伸入到液面以下进行扫描检测的功能. 其显著优点是, 使液体的表面张力仅作用于视窗的边缘 (月牙状), 避免了表面张力对微探针的影响; 同时, 检测光路的反射光线只通过液-固和固-气界面,

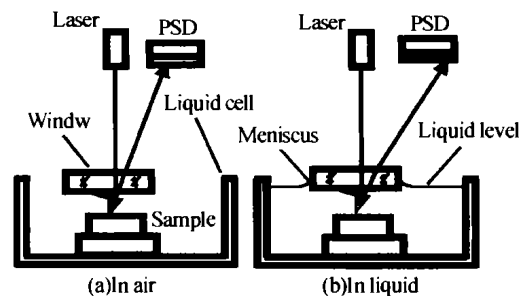


图 1 AFM 光路图

Fig. 1 Beam path of AFM

而不需通过气-液界面,从而避免了液面抖动或液体池晃动对反射光线的严重影响,大大提高了测试准确度和稳定性.

2 液相型原子力显微镜系统

我们设计的液相型原子力显微镜主要由液相探头、液体池、图像扫描处理软件以及扫描与反馈控制电路等部分组成.

2.1 探头设计

探头的机械、电子学和光学系统的优化设计,是实现在液体中扫描观察的保证.探头的整体设计如图2所示.压电扫描机构由三根互相垂直的管状压电陶瓷与探针座组成.其十字架结构具有高稳定性,可以在保证分辨率的同时,获得较大的动态扫描范围.探针座由一块透明的视窗和一个楔型块组成,测量的时候使液面位于视窗上下表面之间.此结构既能满足光路要求,又能防止液面的波动影响反射光束的走向.

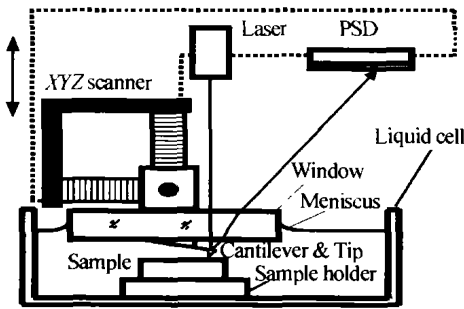


图2 液相探头
Fig. 2 Detector measuring in liquid

2.2 液体池设计

我们设计了专用的液体池,如图3所示.液体池的材质为有机玻璃,有机玻璃为高分子聚合物,具有耐酸耐碱不易被腐蚀的特点,可以满足在不同性质液体中进行表面形貌测量的需要.液体池形状为方形,侧壁透明可视,这是考虑到探头在逼近样品的时候,需要观察探针的接近情况,以免碰断探针.液体池中间为样品台,待测样品固定在上面等待测量.在该器皿的壁上还开有两个孔,外接两根导液管,一个供液体流入,一个供液体流出,此设计可以方便调节液面高度.液体中有可能残留一些气泡,如果这些气泡依附在样品表面会影响测试的进行.在这

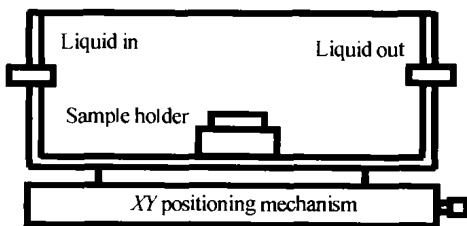


图3 液体池
Fig. 3 Liquid cell

种情况下可以利用液体池的特殊设计,使液体快速流过,带走样品表面粘附的气泡,有效防止气泡对测试过程的影响.液体池是安装在一个二维微位移机构上,这种设计可以方便更换测量点.

2.3 扫描与反馈控制电路系统

图4所示为自行研制的液相型AFM的光、机、电、算系统框图.它包括光电检测系统、XY扫描单元、Z相压电陶瓷及反馈控制系统、计算机软硬件等等.探针的横向扫描即XY扫描,由计算机通过D/A接口控制扫描电路实现.为使探针与样品在扫描过程中保持一定的纵向即Z向间距,引入了反馈控制电路系统(包括前置放大器、滤波器、比较放大器、积分器、低压和高压放大器等).计算机根据取得的信号大小,通过D/A接口输出相应的反馈控制电压,控制压电陶瓷管的Z向伸缩,以控制样品与针尖之间的间距.

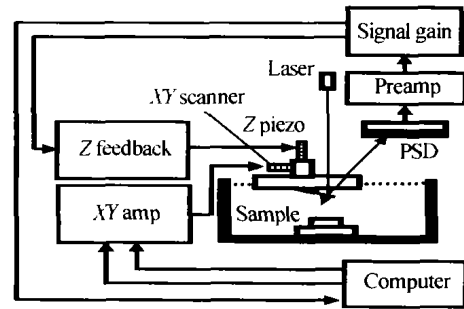


图4 液相型AFM的系统框图
Fig. 4 Schematic diagram of the AFM system measuring in liquid

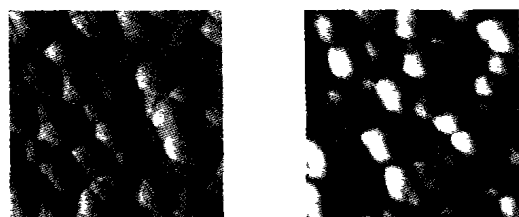
2.4 图像扫描和处理软件

研制了Windows'98/2000兼容的图像扫描和处理软件^[8],该软件具有良好的扫描界面,且可以在不同的操作系统下工作.本软件可根据具体需要设置多个参数,如扫描时间、扫描范围、样品偏移量、亮度阈值等.在扫描过程中,图像实时连续地显示在显示框中,我们可以根据需要抓取所需的图像并存储到电脑中.此外本软件还具有完备的图像处理能力,提供了多种后继处理工具,可对扫描所得图像做平面显示、三维立体显示、尺寸标定,同时还可对图像的颜色、亮度、对比度等进行调整.

3 实验测试

为了验证该液相型AFM能否正常工作以及性能如何,我们在不同环境下对多种样品进行了大量的实验测试.实验中使用的微探针为带有金字塔针尖的"V"型微悬臂,其有效长度为200 μm;激光器采用的是功率10 mW,波长680 nm的半导体激光器;光电接收器为S1743型位置敏感元件(PSD);接口卡为十二位A/D&D/A卡.

首先做了对比实验. 实验是在被测物体相同的情况下, 进行大气和液相环境测量, 并对结果进行比较. 我们采用的被测物体是蓝宝石基底上的 ZnO 膜, 扫描电压为 150 V, 对应于 $1500\text{ nm} \times 1500\text{ nm}$ 的扫描范围. 图 5 为测量所得图像, 其中 (a) 为大气环境测量所得图像, (b) 为液相环境测量所得图像. 由测量结果可知无论是在大气还是液相环境中, 该型 AFM 均可成像且成像结果具有良好的对比度和清晰度. 将 (a) 图和 (b) 图进行对比可以发现: 在液相环境下成像, 图像质量要优于大气环境. 究其原因, 主要是在液相环境中测量可以消除样品表面吸附层水膜的影响, 从而探针可以在相对较小的力的状态进行测量.



(a) Scanned by the AFM in air (b) Scanned by the AFM in liquid

图 5 ZnO 膜表面形貌图

Fig. 5 AFM images of the ZnO film

我们还在液相环境进行了铝片 (样品经化学除油、超声波清洗, 化学去氧化膜) 表面形貌测量, 扫描电压为 150 V, 对应于 $1500\text{ nm} \times 1500\text{ nm}$ 的扫描范围, 测量所得形貌图如图 6 所示. 图 6 两幅图为连续扫描过程中间隔 2 min 抓取的形貌图, 由图可以看出: 该液相型 AFM 具有良好的扫描稳定性. 图 7 是将铁片 (样品经打磨、抛光、化学除油、超声波清洗) 放入酸性环境进行腐蚀, 然后每间隔 2 min 扫描一次测量出来的形貌图, 扫描电压为 150 V, 对应于 $1500\text{ nm} \times 1500\text{ nm}$ 的扫描范围. 从图 7 (a) 到图 7 (c) 可以看出铁片被腐蚀的形貌变化情况. 由 (a) 到 (c) 中虚框还可以看出, 随着腐蚀的加深, 样品表面的凹痕加剧, 从而可知腐蚀是通过一种使其凹陷的机制进行的.

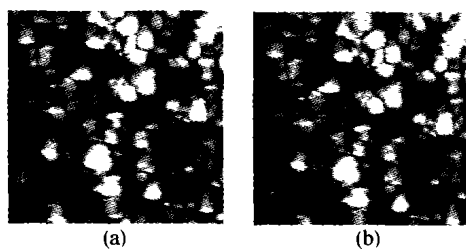


图 6 铝片表面形貌图, 时间间隔 2 min, 扫描范围 $1500\text{ nm} \times 1500\text{ nm}$

Fig. 6 Images of alumina scanned by the AFM in liquid, each with 2-minute interval, $1500\text{ nm} \times 1500\text{ nm}$ scan

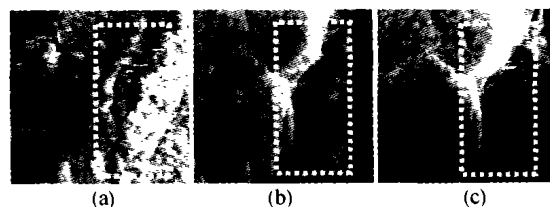


图 7 铁腐蚀过程的液相型 AFM 扫描图像, 时间间隔 2 min, 扫描范围 $1500\text{ nm} \times 1500\text{ nm}$

Fig. 7 Serial images of eroded iron scanned by the AFM in liquid, each with two-minute interval, $1500\text{ nm} \times 1500\text{ nm}$ scan

4 结论

实验表明, 我们自行研制的液相型 AFM 结构简洁合理, 操作简单, 软件具有良好的界面和完善的功能. 扫描获得的图像的分辨率、重复性和对比度等均已达到了纳米测量的要求. 其主要性能特点和创新之处包括: 首次实现了将微探针整体伸入到液体中, 对完全浸润在液体中的样品进行现场扫描; 设计了一种全新的扫描检测探头, 使微探针及其检测光路不受液体表面张力和液面晃动的影响, 克服了国外液相型 AFM 的局限性; 具有多环境适用性, 可在空气中和液体中对样品进行扫描, 并能实现化学反应 (如化学腐蚀过程) 的原位扫描观察; 此外, 该液相型 AFM 采用扫描探针的方式, 将样品台和样品池设计为开放式结构, 因此几乎不受样品的重量和尺寸的限制, 因而具有更广泛的应用前景.

参考文献

- Binnig G, Rohrer H. Scanning tunneling microscope. *Helev Phys Acta*, 1982, **55**(4): 726 ~ 729
- Binnig G, Quate C F. Atomic force microscope. *Phys Rev Lett*, 1986, **56**(5): 930 ~ 935
- 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1991. 91 ~ 129
Bai C L. Scanning tunnel microscopy and its application. Shanghai: Shanghai Science and Technology House, 1991. 91 ~ 129
- 万立骏, 徐庆敏, 白春礼. 电化学 STM 对固液界面的研究. *电子显微学报*, 2001, **20**(5): 625 ~ 630
Wan L J, Xu Q M, Bai C L. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2001, **20**(5): 625 ~ 630
- 籍延坤, 郝久清, 崔玉广. 固体与液体接触角的测定. *抚顺石油学院学报*, 2002, **22**(3): 84 ~ 86
Ji Y K, Hao J Q, Cui Y G. *Journal of Fushun Petroleum Institute*, 2002, **22**(3): 84 ~ 86
- Rocca E, Bertrand G, Rapin C, et al. Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **503**(1-2): 133 ~ 140

- 7 张冬仙,章海军. 原子力显微镜的压电陶瓷非线性及图像畸变的校正. 光子学报,2002,31(10):1252~1255
Zhang D X, Zhang H J. *Acta Photonica Sinica*, 2002, 31(10):1252~1255

- 8 张冬仙,章海军,李博,等. 新型原子力显微镜的研制及其应用. 光子学报,2002,31(1):50~54
Zhang D X, Zhang H J, Li B, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2002,31(1):50~54

Atomic Force Microscope Measuring in Liquid and its Applications

Zhang Hu, Zhang Haijun, Zhang Dongxian, Huang Feng

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

Received date:2003-09-10

Abstract A new type of AFM measuring in liquid is developed for applications in nanotechnology field. This article introduces the structure of the AFM probe, liquid cell, photoelectronic feedback control system and the software for image scanning and processing in liquid. By using the AFM measuring in liquid, images of some samples were successfully gained in liquid and air, respectively. Experiments show that the AFM measuring in liquid is of reliable stability, good repeatability, high resolution and high performance on image scanning in liquid.

Keywords AFM; Measuring in liquid; Liquid cell; Nanometer



Zhang Hu was born in 1978 in Anhui Province. He received his B. S. degree from the Department of Material Science and Engineering in Zhejiang University in 2001. At present he is a graduate student of the Department of Optical Engineering in Zhejiang University.