

·光电器件与材料·

纳米材料的几种扫描探针显微表征方法

褚宏祥^{1,2}

(1. 曲阜师范大学激光研究所, 山东 曲阜 273100; 2. 淄博师范高等专科学校科研处, 山东 淄博 255130)

摘要:扫描探针显微镜(SPM)作为一种广泛应用的表面表征工具,不仅可以表征三维形貌,还能定量地研究表面的粗糙度、孔径大小和分布及颗粒尺寸,在许多学科均可发挥作用.以纳米材料为主要研究对象,综述了国外最新的几种扫描探针显微表征技术,包括扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)和近场扫描光学显微镜(SNOM)等方法,展示了这几种技术在纳米材料的结构和性能方面的应用.

关键词:材料表征;扫描探针显微镜(SPM);扫描隧道显微镜(STM);原子力显微镜(AFM);近场扫描光学显微镜(SNOM)

中图分类号:O434.14

文献标识码:A

文章编号:1673-1255(2009)05-0027-03

Several Scanning Probe Microscopy Characterization Techniques on Nanomaterials

CHU Hong-xiang^{1,2}

(1. Qufu Normal University, Laser Research Institute, Qufu 273165, China;

2. Zibo Normal College, Division of Research Administration, Zibo 255130, China)

Abstract: Scanning probe microscopy (SPM) is a powerful tool for surface characterization. It could be used to represent three dimensional morphology and surface roughness, aperture size, distribution, so it can be applied to many scientific fields. The several recent scanning probe spectroscopy characterization techniques are summarized, including scanning tunneling microscope (STM), atomic force microscope (AFM) and scanning near-field optical microscopy (SNOM), which could provide useful information concerning the structure and character of nanomaterials.

Key words: material characterization; scanning probe microscopy (SPM); scanning tunneling microscope (STM); atomic force microscope (AFM); scanning near-field optical microscopy (SNOM)

材料性能的各种测试技术,包括宏观上的性能测试和微观上的成分结构的表征,是材料科学的重要组成部分.材料结构的表征方法很多,但就其任务来说主要有 3 个,即成分分析、结构测定和形貌观察.形貌观察主要利用显微镜,包括光学显微镜和电子显微镜.扫描探针显微镜(scanning probe microscopy, SPM)是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新型显微表面研究新技术,其核心思想是利用探针尖端与物质表面原子间的不同种类的局域相互作用来测量表面原子结构和电子结构.SPM 是一系列基

于探针对被测样品进行扫描成像的显微镜的总称,包括一系列工作原理相似的可以使物质成亚纳米量级像的新型显微技术,如扫描隧道显微镜 (STM)^[1]、原子力显微镜 (AFM)^[2]、近场扫描光学显微镜 (SNOM)^[3] 等.由于 SPM 基本的操作原理可以在纳米尺寸范围内进行测量、分析以及定量地研究物质性质,这些数据反映了局部甚至单个原子或分子的性质,对纳米材料提供了新的结构信息.扫描探针显微镜标志着对物质表面在显微量级上成像和分析的一个新技术领域的诞生,并在工业和科技方

收稿日期:2009-07-18

作者简介:褚宏祥(1980-),男,山东微山人,助教,现光学硕士在读,主要从事飞秒激光与材料科学研究工作.

面有显著的应用^[4]. 以纳米材料为主要研究对象, 综述了这几种扫描探针显微表征技术, 展示了这几种技术在纳米材料的结构和性能方面的应用.

1 扫描隧道显微镜 (STM)

微观粒子具有波粒二象性的一个重要结果就是隧道效应, 扫描隧道显微镜就是在此基础上发展起来的. 自从 1982 年 G. binning 和 H. Rohrer 发明了扫描隧道显微镜以来, 扫描隧道显微镜在材料的微观结构表征方面发挥了越来越重要的作用. STM 的基本原理就是隧道效应, 将直径小到原子尺度的探针针尖和样品的表面作为 2 个电极, 对电子而言, 针尖和样品间的间隙相当于一个势垒. 当针尖和样品非常接近时 (小于 1 nm), 势垒变得很薄, 电子云相互重叠, 具有能量的电子就有一定的概率穿透势垒到达另一极, 在两极之间加一电压, 电子就可以通过隧道效应由针尖转移到样品或从样品转移到针尖, 形成隧道电流. 这样, 当探针在样品表面上扫描时, 表面上小到原子尺度的特征就显现为隧道电流的变化. STM 正是利用隧道电流对间距的敏感性来工作的, 可以分辨表面上分立的原子, 揭示出表面上原子的台阶、平台和原子阵列. 扫描隧道显微镜其分辨本领为目前各种显微镜中最高: 横向分辨本领为 0.1 nm, 深度分辨本领为 0.01 nm. 通过它可以清晰地看到排列在物质表面的单个原子或分子.

一维纳米材料由于其量子尺寸效应在未来的纳米科技领域将扮演重要的角色. 在半导体领域中硅是最重要的材料, 硅纳米线也是近年来研究的热点. 以前的报道中有多种方法制作硅纳米线, 这些纳米线尺寸在 3~5 nm, 但理论计算要得到显著的量子尺寸效应需要硅纳米线的直径效应小于 3 nm. 在硅晶片领域的一个关键技术就是去除氧化层并形成稳定的, 低缺陷的硅表面, 对于小直径的硅纳米线同样需要高质量表面. S. T. Lee^[5]报道了直径在 1.3~7 nm 氧化层已经去除并且用氢处理过的使其在空气中更稳定的硅纳米线, 分析了原子量级的扫描隧道显微镜图像, 为之前的理论计算结果提供了实验数据. STM 可以为表面电子态提供可视化的量子干涉信息, 并且可以调制一个封闭系统的电子态^[6,7]. Keisuke Sagisaka^[8]报道了通过 STM 尖端与样品的点接触在硅表面沉积钨原子构造一维量子阱, 可以在需要的位置构造设计好的长度. Jun-

Zhong Wang^[9]小组报道了 80°C 在硅(1 1 1)表面以较低的沉积速率沉积锰, 得到了高度排列的锰纳米团簇, STM 观察到三维均一的三角团簇和梨状团簇共存, 可以看到长程有序的规则周期性锰纳米团簇排列, 团簇的形貌根据样品极性变化得很明显. 在硅(1 1 1)台阶上可以看到不规则的岛状锰, 这些团簇在中等尺寸下可以看得更清楚, 同时可以发现在团簇形成后硅(1 1 1)基片保持了原样, 说明锰和硅之间没有发生化学变化.

2 原子力显微镜 (AFM)

原子力显微镜 (AFM) 与扫描隧道显微镜 (STM) 在结构上非常相似: 传感器都是很细的探针, 定位于距样品表面很近的位置, 区别只在于原子力显微镜中多了微悬臂. 由于结构上的差别, 它们的工作原理迥然不同: 扫描隧道显微镜的基本原理是利用量子理论中的隧道效应, 隧道电流的变化直接反映出样品表面形貌的起伏, 而原子力显微镜的工作原理基于量子力学中的泡利不相容原理, 样品表面形貌的变化表现为微悬臂的弯曲变形. 它们通过其端粗细只有一个原子大小的探针在非常近的距离上探索物体表面的情况, 它们之间的作用力会随距离的改变而变化, 当原子与原子很接近时, 彼此电子云斥力的作用大于原子核与电子云之间的吸引力作用, 所以整个合力表现为斥力的作用, 反之若两原子分开有一定距离时, 其电子云斥力的作用小于彼此原子核与电子云之间的吸引力作用, 故整个合力表现为引力的作用. 在原子力显微镜的系统中, 是利用微小探针与待测物之间交互作用力, 来呈现待测物的表面之物理特性.

单晶、压缩粉体和薄膜等磁性材料的电磁性质已研究了很多, 虽然磁性纳米材料在纳米电磁效应和人工电磁结构等领域有广阔的前景, 但相关的研究却比较少. AFM 纳米刻印技术保证了薄膜表面的低污染以及样式的高度灵活性. Jong Su Kim^[10]小组报道了利用 AFM 尖端诱导纳米氧化物和外延生长 InAs 量子点, 这种方法可以减少量子点与纳米孔的缺陷和污染, 得到高质量的可控位置的量子点.

无线器件可以实现生物体的实时成像和探测, 但是这些器件需要能量来源, 如果自己提供能量而不需要电池将会非常理想. 人体内多种潜在的能源如果能够转化为电能, 将可以驱动纳米量级的光电子器件和

生物探测器等. Zhonglin Wang^[11]小组报道了利用 AFM 探针驱动氧化锌(ZnO)纳米线从而形成纳米发电机, 这种发电机主要利用了 ZnO 的压电和半导体特性在金属和 ZnO 间构成 Schottky 电池. 如果可以找到一种方法诱导共振纳米线排列, 在每一次振动循环输出能量将可能实现自发电的纳米器件.

3 扫描近场光学显微镜 (SNOM)

SNOM 高分辨率成像的关键在于引入近场的概念. 由 Maxwell 电磁场理论, 物体内部的电荷、电流的振荡会引起电磁场的变化, 因而能够从物体表面向自由空间传播. 从连续性原理考虑, 物体最外表面的空间场分布应当能够反映物体表面的场密度和电流分布. 物体表面外的场分布可以划分为 2 个区域: 一个是距物体表面仅一个探测光波长 λ 以内的区域, 即近场区域; 另一个是从近场区域外至无穷远处, 称为远场区域. 近场包括 2 种成份: 一种是传导波 (propagating wave), 可从近场区域向远处传播, 同时存在于远场区域, 这是一种辐射场; 另一种是消逝波 (evanescent wave), 其强度随距物体表面距离的增加按指数规律迅速衰减为零, 因而仅存在于近场区域, 不能在自由空间传播, 这是一种非辐射场——消逝场. SNOM 既具有光学显微镜的各种优点, 分辨率又不受衍射极限的限制, 因此受到了很大的重视并得到广泛的应用. 应用于各种纳米光学加工和高密度信息存储, 特别是近年来近场光谱技术的进步, 使得对单个纳米粒子, 甚至单分子光谱的研究成为可能在纳米科学研究领域显示出优越性.

表面等离子波偏振 (SPP) 波导是纳米光子学和光电子学的一个重要课题, SPP 是金属和电介质界面激发的电子振动与光场的混合模式, 为了有效地激发 SPP 建立了一些纳米结构. 在可见光波长内贵金属中 SPP 沿着界面传播的距离在 $10 \mu\text{m}$ 范围内, 由于金属-电介质相对于金属-空气的高折射率, 使得 SPP 模式类似于传统的光学纤维. 在相同的宽度下, 相对于纯金属条可以得到第带边损失的电介质锁定模式的 SPP (DLSPP).

由于等离子场在近场光子学、光学开关、表面增强拉曼等过程中起着关键的作用, 近年来对等离子场的研究一直是个热点. 以前大部分的工作集中在金属纳米粒子, 现在已成功研制出纳米空洞, 这些结构在从可见光到近红外波段表现出可调谐的等离子

波模式. 等离子器件的发展依赖于在纳米尺度制作和表征金属结构, 近场光学显微镜在等离子激发金属纳米结构领域显示出其独特的优越性, P. D. Lacharmoise^[12]报道了利用共振扫描近场显微镜研究纳米分辨的等离子空洞分布模式, 根据激发波长和空洞的尺寸可以调整等离子空洞形成中心类原子空洞或圆环形式. 这些模式通过反射率测量光谱变化, 并与边界元素相对应. 由于没有限制在空洞排列内, SNOM 提供了一个在纳米量级直接光学表征的独特手段.

4 结 束 语

文中以纳米材料为主要研究对象, 综述了国内外最新的几种扫描探针显微 (SPM) 表征技术, 包括扫描隧道显微镜 (STM), 原子力显微镜 (AFM) 和近场扫描光学显微镜 (SNOM) 等方法, 展示了这几种技术在纳米材料的结构和性能方面的应用. 目前国内高校和科研院所越来越多地将扫描探针显微镜作为强有力的科研工具用于更多的研究领域, 纳米材料表征技术正朝着尖锐化、多样化、功能化和组合方向发展. 高精度的显微技术将人类的视野带到了崭新的纳米世界, 作为加工工具的扫描探针显微镜也必将成为人类改造自然的又一有力武器.

参考文献

- [1] G P Lopinski, D J Moffatt, D D M Wayner, et al. Determination of the absolute chirality of individual adsorbed molecules using the scanning Tunneling microscope [J]. *Nature*, 1998, 392: 909-911.
- [2] G Binnig, C F Quate, C Gerber. Atomic Force Microscope [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56: 930-933.
- [3] U Doring, D W Pohl, F Rochner. Near-field optical-scanning microscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, 59: 3318-3327.
- [4] Holmes, K P Johnston, R C Doty. Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires [J]. *Science*, 2000, 287: 1471-1473.
- [5] D D D Ma, C S Lee, F C K Au, et al. Small-Diameter Silicon Nanowire Surfaces [J]. *Science*, 2003, 299: 1874-1877.
- [6] M S Gudiksen, L J Lauhon, J Wang. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of Si nanowires [J]. *Nature*, 2002, 415: 617-620.

(下转第 43 页)

二极管的时延很小,而且性能不太稳定,所以串联一个二极管,并由大电阻分流,时延增加,电路安全性提高.慢启动电路因二极管的导通延时,使 LD 和整个电路不受浪涌电流破坏.

2.7 高频、过压保护电路

高频、过压保护电路主要由 C_7 、 VD_3 、 VD_4 组成,这利用了电容的频率特性和二极管反向击穿特性实现对 LD 的保护.

3 实验分析

驱动电路的频率由电阻 R_4 和电容 C_6 来确定,但电阻 R_4 的值不能过大,应控制在 $1\text{ k}\Omega$ 以内,否则占空比过高,流过电流大,容易损坏片子;驱动电路输出信号的占空比可通过改变电阻 R_4 和电容 C_6 的值来控制;当频率固定不变时,输出平均功率随着占空比的增大而增大.驱动电路有较宽的输出频率,同时占空比的调节范围比较宽.改变输出电流可以通过改变电阻 R_5 的阻值,使输出电流可以满足不同功率的半导体激光器的要求.以下是结合光学晶体消光比测试要求,产生频率为 2 kHz 、占空比为 40% 的驱动信号的实验结果.振荡信号生成电路中电容 C_6 的输出波形,如图 6 所示.驱动电路中器

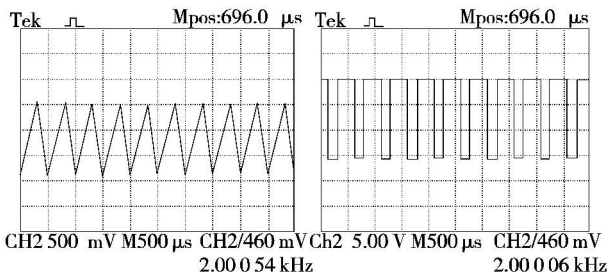


图 6 电容 C_6 的输出波形 图 7 UC3842 的 6 管脚输出波形

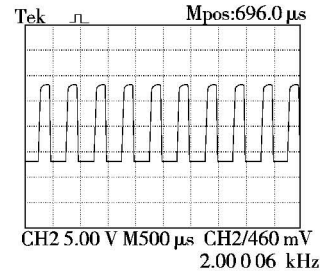


图 8 半导体激光器的输出波形

件 UC3842 的 6 管脚输出波形如图 7 所示.半导体激光器的输出波形如图 8 所示.

从它的输出波形可知,其频率为 2 kHz ,占空比为 40% ,上升沿和下降沿变化较快,满足使用要求.

4 结 论

文中对半导体激光器的原理和特点进行了分析,并设计了一种基于脉宽调制芯片 UC3842 和功率场效应管 IRF3205 的实用半导体激光器驱动电源.通过实验验证,该驱动电源适用于小功率的半导体激光器,驱动信号占空比和频率可调,实现了慢启动、高频及过压保护等功能,能使半导体激光器在室温下安全工作.该设计电路已经随光学晶体消光比测试仪交客户使用 2 年,证明该驱动电源可以为半导体激光器提供稳定可靠的信号源.

参考文献

- [1] 史金林,辛德胜,张剑家,等.连续半导体激光器驱动电源[J].长春光学精密机械学报,2001,24(1):12-15.
- [2] 雷玉堂,王友庆.光电检测技术[M].北京:中国计量出版社,1997:92-99.
- [3] 刘澄.半导体激光器稳功率脉冲电源设计[J].半导体光电,2004,25(3):235-237.
- [4] 何希才,毛德柱.新型半导体器件及其应用[M].北京:电子工业出版社,2002.

(上接第 29 页)

- [7] Ph Avouris, I-W Lyo. Observation of Quantum-Size Effects at Room Temperature on Metal Surfaces With STM [J]. Science, 1994, 264: 942-945.
- [8] Keisuke Sagisaka, Daisuke Fujita. Quasi-one-dimensional quantum well on Si(100) surface crafted by using scanning tunneling microscopy tip [J]. Appl. Phys. Lett, 2008, 88:203118-203120.
- [9] J Y Lao, J Y Huang, D Z Wang. ZnO Nanobridges and

- Nanonails [J]. Nano Lett, 2002, 3: 235-238.
- [10] J S Kim, M Kawabe, N Koguchi. Ordering of high-quality InAs quantum dots on defect-free nanoholes [J]. Appl. Phys. Lett, 2006, 88:72107-72109.
- [11] Z L Wang, J H Sonf. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays [J]. Science, 2006, 312:242-246.
- [12] P D Lacharmoise, N G Tonalli, P N Bartlett. Imaging optical near fields at metallic nanoscale voids [J]. Phys. Rev. B,2008,78: 125410-125414.