

自制扫描隧道显微镜探针尖的比较研究

王晓秋*, 苏杰

(大连大学 物理科学与技术学院, 辽宁 大连 116622)

摘要: 探针对扫描隧道显微镜成像起至关重要的作用。本文分别对电化学腐蚀法自制的钨丝探针和剪切法制得的铂铱探针进行扫描光栅图像比较分析。结果表明, 相比铂铱探针, 钨丝探针虽然制备繁琐, 反应条件不易控制, 但是尖锐轴对称形的钨丝探针扫描样品形貌更加细微, 用作扫描隧道显微镜探针时扫描成像质量高。该研究为扫描隧道显微镜探针的选用提供了依据。

关键词: 扫描隧道显微镜; 电化学腐蚀; 探针; 光栅

中图分类号: TH742

文献标识码: A

文章编号: 1008-2395(2012)06-0001-04

收稿日期: 2012-09-26

作者简介: 王晓秋 (1961-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 纳米光子学; 苏杰 (1988-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 光电材料及纳米光子学。

扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, 简称 STM) 基于量子隧道效应, 克服了电子显微镜难以对物质表面进行揭示的不足, 能够实时、实地对物质表面进行检测并表征物质表面的物化特征, 具有分辨率高, 使用环境宽松, 应用领域宽, 价格相对便宜的特点。因此, STM 在物理学、表面科学、材料科学、微机械加工、纳米科学及生命科学技术等方面获得了广泛应用^[1-3]。探针作为 STM 的探测元件, 直接影响 STM 扫描图像的质量, 因此, 探针的选用对 STM 扫描成像至关重要。

探针针尖的尺寸、形状及化学成分不仅影响 STM 图像的分辨率及图像细节, 也影响材质表面的电子态密度, 因此, 理想探针针尖尖端最好只有一个电子^[4]。此外, STM 探针应具有高的弯曲共振频率, 以便减少相位滞后, 提高采集速率。

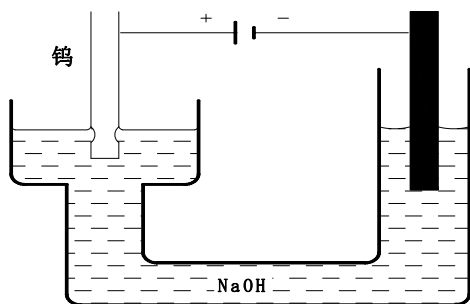
目前常见的探针制作方法有机械成型法、电化学腐蚀法、电子束沉积法、离子束铣削法、场致蒸发法等^[5], 常用针尖材料为钨丝、铂铱丝及金丝。钨丝价廉质坚, 通常采用电化学腐蚀法制备探针尖^[6,7], 铂铱探针一般用剪切法制备更为普遍。

本文利用电化学腐蚀法和剪切法分别制备 STM 钨丝探针和铂铱丝探针, 对两种探针的制备及扫描图像进行了比较研究。

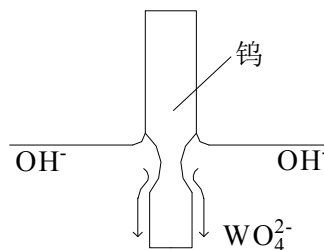
1 探针制备

1.1 腐蚀法制备钨针尖

实验采用直流电化学腐蚀法制备 0.25 mm 钨丝探针, 如图 1 (a) 所示, 无水酒精擦拭过的直径 0.25 mm 的钨丝作为电解阳极, 铜棒作为阴极, 容器所盛溶液为 NaOH 溶液, 外加直流电源。



(a) 电化学腐蚀原理

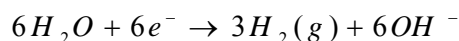


(b) 阳极反应机理

图1 电化学腐蚀原理及阳极反应机理图

电解原理如下:

阴极反应:



阳极反应:



腐蚀过程中,如图 1 (b), WO_4^{2-} 离子下移聚集在钨丝下端,减缓钨丝下端腐蚀的同时提供重力;而液面交界处的钨丝反应最快,迅速溶解,最后在下端重力作用下拉断形成针尖结构。最后,取出针尖进行去氧化膜处理。

1.2 钨丝探针的去氧化膜实验

电化学腐蚀法制备出的钨针尖上覆盖着一层薄薄的氧化膜,它的主要成分是 WO_3 。这层氧化膜在 STM 扫描的时候,阻碍探针与样品之间隧道结的产生。探针尖化学成分的改变,造成势垒分裂,影响隧穿电流,进而改变样品形貌信息。同时容易呈现噪音,影响扫描图像的质量。因此,实验前钨丝探针要经去氧化膜处理。本实验中采用氢氟酸腐蚀法除钨丝探针氧化膜。将腐蚀法制备的钨探针针尖置于浓度 50% 的氢氟酸溶液中

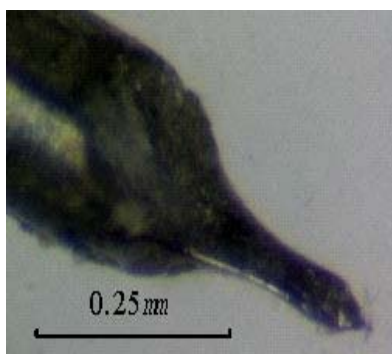
浸没 30s,以去除钨针尖表面的氧化层,然后将针尖进行超声清洗后,即可使用。

图 2 (a) 是 NaOH 溶液浓度 5 mol/L,外加电流 60 mA,钨丝插入液面 2 mm 下,反应时间 134.44 s 的条件下所得钨丝探针经去氧化膜处理后的图。由图 2 (a) 可得,探针针尖形状理想,成轴对称,针尖下端角度合适,尖端尺寸约为 33 μm 。实验时,断电时间,溶液浓度,钨丝所处电解池位置,钨丝插入液面下深度以及阳极电解池体积对电化学腐蚀法制备探针影响很大,因此需要不断的实践和总结。结合实验数据,我们认为制备理想钨丝探针的条件为:NaOH 溶液浓度 5 mol/L 左右,外加电流 50 mA,钨丝深入液面 2 mm,断电时间足够短并能及时取出探针尖。

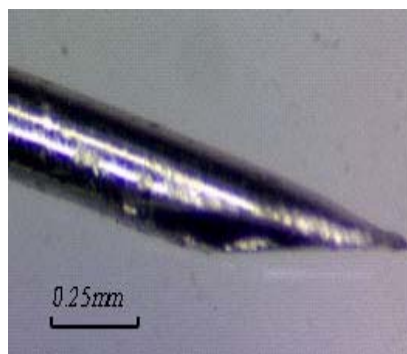
1.3 铂铱丝探针制备

铂铱丝探针较常用的是剪切法。用剪刀倾斜剪切直径 0.25 mm 的铂铱丝,便得到一个铂铱探针。

图 2 (b) 为剪切法所得铂铱探针尖。由实验可得,剪切法制备理想铂铱探针具有很大偶然性,而且所得探针成一斜面,不具备轴对称,扫描时将丢失部分材料的形貌信息。



(a) 钨丝探针



(b) 铂铱丝探针

图 2 自制钨丝探针和铂铱探针

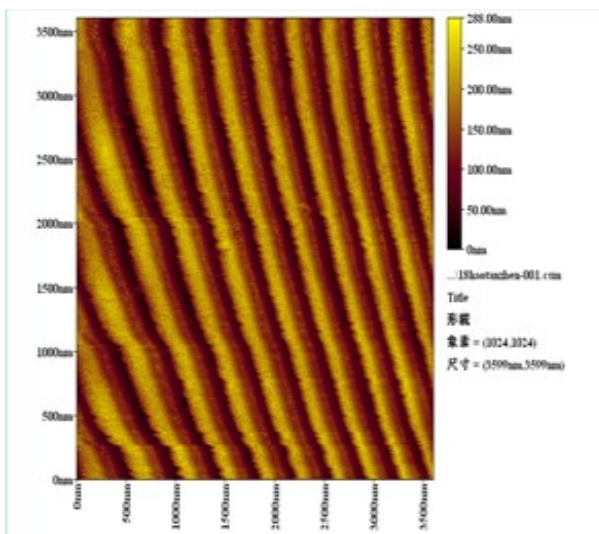
2 光栅形貌分析

将自制所得两种探针—钨丝探针和铂铱探针,分别用于本原 3000 扫描隧道显微镜 (STM) 中,扫描同一标准导电光栅样品。图 3、图 4 是利用自制探针扫描的光栅形貌图像。图 3 (a) 为去氧化膜钨丝探针扫描所得光栅形貌图。图 3 (b) 为钨丝探针扫描光栅形貌高度分析图。图 4 (a)

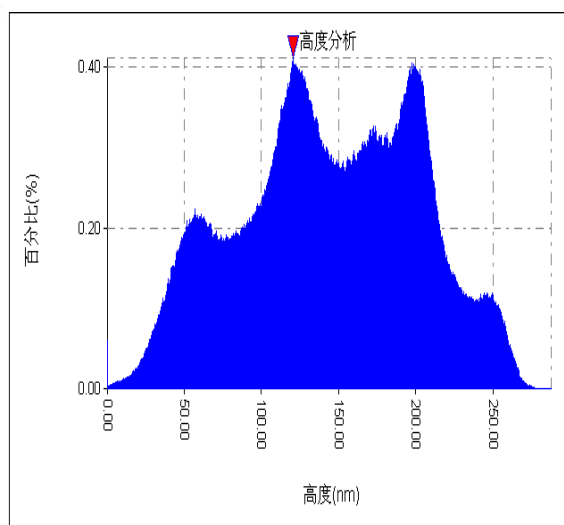
为铂铱探针扫描所得光栅形貌图。图 4 (b) 为铂铱探针扫描光栅形貌高度分析图。图 3 (a) 和图 4 (a) 比较可得,对于同一光栅样品,两种探针扫描形貌图相似,但是钨丝探针扫描所得光栅形貌绝对纵深达 288.00 nm,明显高于铂铱探针的 221.54 nm,说明自制钨丝探针尖比剪切所得铂铱探针更尖锐,更适合用于扫描样品形貌。同时,铂铱探针扫描形貌总是成缓升陡降的形式,较钨丝探针扫描形貌丢失一侧信息,表明倾斜铂铱探

针容易造成形貌信息的丢失。比较图 3 (b) 和图 4 (b)，钨丝探针扫描样品形貌高度比例峰值较多，而且 250 nm 以上高峰比例明显高于铂铱探

针扫描所得，说明钨丝探针扫描样品形貌起伏更趋于真实形貌，因此实际实验中，选用钨丝探针扫描的样品形貌图质量更高。

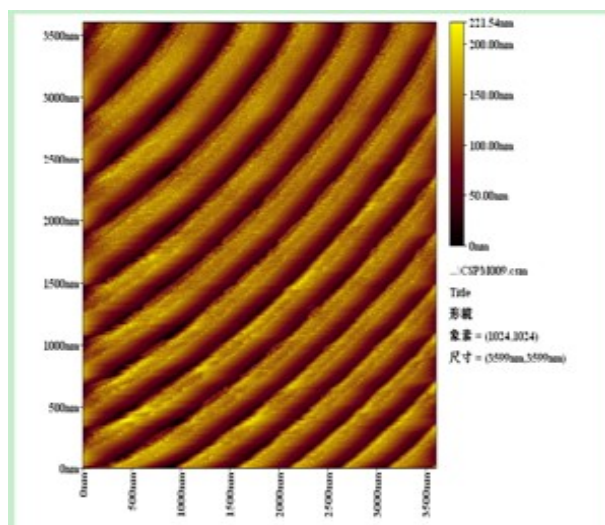


(a) 钨丝探针扫描光栅形貌

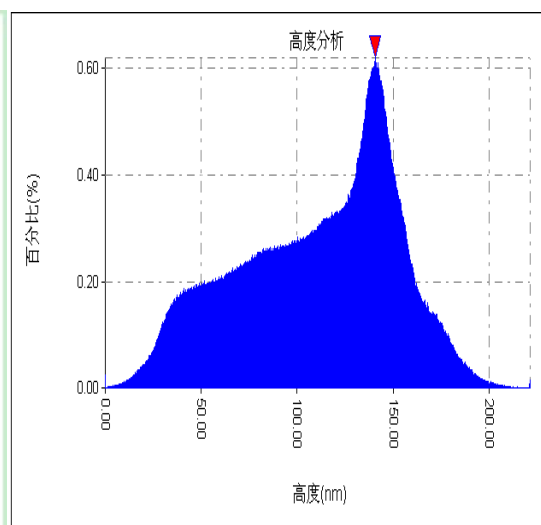


(b) 钨丝探针扫描光栅形貌高度分析

图 3 钨丝探针扫描光栅形貌及对应形貌高度分析图



(a) 铂铱探针扫描光栅形貌



(b) 铂铱探针扫描光栅形貌高度分析

图 4 铂铱探针扫描光栅形貌及对应形貌高度分析图

利用 Imager4.60 处理软件分析钨丝探针与铂铱探针扫描形貌图，图 3 (a) 对应形貌表面积为 74813351.71 nm^2 ，相对高度的平均高度为 144 nm；图 4 (a) 对应形貌表面积为 66754606.29 nm^2 ，相对高度的平均高度为 131.4 nm。两组数据对比说明，钨丝探针能够扫描更细微的形貌信息，更适合用做扫描探针，进一步分析剖面信息及颗粒信息也可得出相似的结论。

3 结论

比较钨丝探针与铂铱探针可得：钨丝探针材质便宜，制备相对铂铱探针繁琐，但是所得钨丝探针成轴对称形且针尖尖锐，扫描样品形貌更加细微，不易丢失形貌信息，适合用于扫描隧道显微镜的探针。铂铱探针制备简单，不易氧化，但

是所得探针均成斜面,势必造成材质形貌信息的缺失。因此,在实验室制备条件允许的情况下,自制探针尖即经济又实用。

参考文献:

- [1] 褚宏祥. 扫描探针显微镜在材料表征的应用[J]. 曲阜师范大学学报, 2010, 36(2): 80-84.
- [2] 高论, 王丹, 王立江. 扫描探针显微镜在精密加工中的应用[J]. 吉林大学学报, 2003, 33(4): 126-130.
- [3] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992.
- [4] MULLER A D, MULLER F, HIETSCHOLD M, et al. Characterization of electrochemically etched tungsten tips for scanning tunneling microscopy[J]. Rev Sci Instrum, 1999(70): 3970-3972.
- [5] MELMED A J. The art and science and other aspects of making sharp tips [J]. Vac Sci Technol, 1991, B9(2): 601-608.
- [6] 吴雪梅, 杨礼富, 甘俊彦, 等. 扫描隧道显微镜针尖的电化学腐蚀制备方法[J]. 苏州大学学报, 1997, 13(3): 47-50.
- [7] 王明环, 朱荻, 徐惠宇. 电化学腐蚀法制备针尖的试验研究[J]. 传感器技术, 2005, 24(3): 24-26.

Comparison Study for the Probe of Scanning Tunneling Microscope Made in Our Own Laboratory

WANG Xiao-qiu^{*}, SU Jie

(College of Physical Science and Technology, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: A probe plays a crucial role in scanning tunneling microscope imaging. In this paper, The tungsten wire probe obtained using electrochemical etching method and the platinum-iridium probe through shear method in our own laboratory were analyzed via the image of grating by using two probes scan. The results show that, compared to platinum-iridium probe, although tungsten wire probe to be made is complex and difficult to control the reaction conditions, the tungsten wire probe which in sharp axisymmetric form to scan the sample topography is more subtle, and is not easy to lose topography information, and is appropriate as scanning probe. The study of scanning tunneling microscope probe provided a basis for the selection of probe.

Key words: scanning tunneling microscope; electrochemical etching; probe; grating