

纳米阻抗显微镜的研制及商品化

The Development and Commercialization of Nanoscale Impedance Microscopy

丁喜冬¹, 关景新¹, 黄龙飞¹, 吴浚瀚²

(1 中山大学 物理科学与工程技术学院, 广州 510275; 2 本原纳米仪器有限公司, 北京 100080)

DING Xi-dong¹, GUAN Jing-xin¹, HUANG Long-fei¹, WU Jun-han²

(1 School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2 Being Nano-Instruments Ltd., Beijing 100080, China)

摘要: 纳米阻抗显微镜(Nanoscale impedance microscopy, NIM)能够测量材料表面的纳米微区阻抗性质,已经成为纳米材料表征的重要工具,得到越来越多的应用;但其应用目前仅限于实验室范围,而国内尚未有纳米阻抗显微镜研究的文献报道。本文主要介绍纳米阻抗显微镜的基本原理及其仪器的研制。以国内外现有的扫描探针显微镜仪器为基础,研制出了两套不同的纳米阻抗显微镜样机,并率先实现了这种技术的商品化,还利用该技术开展了氧化锌多晶陶瓷材料的应用研究。

关键词: 纳米阻抗;扫描探针显微镜;商品化

中图分类号: TN16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0165-04

Abstract: Nanoscale impedance microscopy (NIM), which can measure the local impedance of material surface, is an important instrument for material characterization on nanoscale. The application of NIM has been greatly extended recently overseas though still limited on laboratories though no reference about it was found domestically. In this paper, the principle of NIM is introduced and its realization is presented. Base on commercial scanning probe microscopies (SPM), two various NIM were developed and the commercialization of NIM came true for the first time with a home-made SPM. The application of this technique was demonstrated with ceramic materials such as polycrystalline ZnO.

Key words: nanoscale impedance; scanning probe microscopy; commercialization

阻抗谱技术作为表征材料性质的一种常规方法,过去一直在电化学等多种领域得到广泛应用,但其空间分辨能力满足不了元器件不断微型化的需要。为了研究复杂器件如微纳电子器件的电学传输特性,了解其内部的电荷传输信息,需要具有更高空间分辨率的技术。因此产生了许多基于扫描探针显微镜(SPM)的技术和仪器,包括扫描表面电势显微镜^[1](SSPM)、扫描传输电阻显微镜^[2](SSRS)、扫描电容显微镜^[3](SCM)和扫描阻抗显微镜^[4](SIM)等。

纳米阻抗显微镜(Nanoscale Impedance Microscopy, NIM)是一种最新发展起来的、基于SPM的纳米微区阻抗测量技术^[5]。在NIM中,原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)的导电探针直接与样品相接触,在样品上施加交流电压,同时测量该频率响应信号的振幅和相位。信号振幅和相位的测量可以采用商品化的阻抗分析仪,也可采用锁相放大器。NIM可达到约10nm的空间分辨率。到目前为止,这

种技术已经被用于晶粒边界^[5],聚合物膜^[6],介电薄膜^[7]、纳电子器件^[8]和碳纳米管^[9]等材料的测量。

在国外,纳米阻抗显微镜已经作为材料表征的重要工具而得到越来越多的应用^[8],但国内少有纳米阻抗显微镜及其应用研究的相关报导。以通常的SPM仪器为基础,本工作开展了纳米阻抗技术及其应用的初步研究,研制出可用于对多晶材料研究的纳米阻抗显微镜,并率先实现了该技术的商品化;同时,将该技术应用于氧化锌(ZnO)等多晶陶瓷材料的研究并得到初步的应用研究结果。

1 纳米阻抗测量原理

对系统施加正弦电压 $V(t) = V_0 \exp^{it}$, 测量系统产生电流响应 $I(t) = I_0 \exp^{it}$ 。将 $V(t)$ 和 $I(t)$ 将时域信号变为频域信号 $\tilde{V}(\omega)$ 和 $\tilde{I}(\omega)$, 则系统阻抗为:

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)} = Z_r + iZ_i = |Z| \exp(i\phi)$$

Z_r 和 Z_i 分别为阻抗的实部和虚部, $|Z|$ 和 θ 分别为模和相位。

基于原子力显微镜的纳米阻抗测量原理如图 1 所示。样品上的微电极与导电 AFM 探针形成测量系统的电极对。系统测量时,AFM 探针以接触模式在样品表面扫描,通过反馈保持针尖与样品间的相互作用力恒定,施加交流微扰的直流偏置电压信号在探针与样品的电极对上,阻抗测量系统检测反映微区阻抗性质的交流响应信号并加以处理,将结果送回 AFM 控制系统成像。

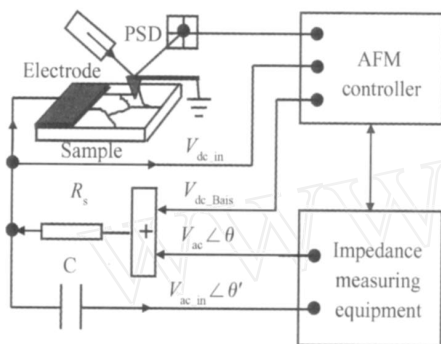


图 1 基于原子力显微镜的纳米阻抗测量原理

Fig. 1 Schematic block diagram of nanoscale impedance measurement

2 仪器的研制

纳米阻抗显微镜是以接触式 AFM 为基础,在其控制系统中增加了将直流和交流电压叠加的偏置模块及交流阻抗采集模块,如图 2 所示实验仪器的硬件原理框图。整个仪器系统包括三个基本部分:AFM 探头、AFM 电子控制系统和阻抗测量系统。其中,AFM 电子控制系统包括基本的 AFM 控制器和计算机系统;交流阻抗测量系统则包括电压偏置模块和阻抗数据采集模块。阻抗数据的采集可以采用锁相放大器或阻抗分析仪。图 2 中的阻抗数据采集采用的是 7280 型的锁相放大器。

研制 NIM 需要对控制系统的扫描和成像模块进行改造。为了实现与阻抗测量的同步,采用了逐点扫描的方式;图像成像则采用了多路成像技术,在样品的同一位置可以同时得到多个信号,如形貌、阻抗振幅和相位。

偏置电压在纳米阻抗显微镜中有两种施加方法:即可施加在样品电极或探针电极上,相应的另外一个电极则需要接地,即探针接地或样品接地。其中的直流偏置电压可以采用内偏压或外偏压。AFM 控制器提供的直流偏压一般较小,在不能满足要求时可采用

外偏压。图 2 所示,开关 S1 用于选择探针接地或样品接地,开关 S2 用于选择内偏压或外偏压。如图所示采用的是探针接地和内偏压方式。

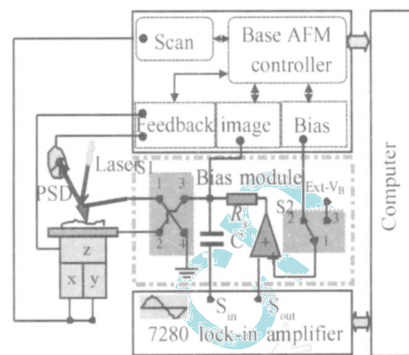


图 2 实验仪器硬件原理框图

Fig. 2 Hardware block diagram of apparatus

在测量过程中仪器会受到各种类型的误差影响,获得的阻抗数据需要进行校正。纳米阻抗的校正可采用开路校正、短路校正和负载校正。开路校正通常是为了测量系统并联等效的杂散电容;短路校正通常为了测量系统等效串联电阻和电感;负载校正通常为了测量系统的并联修正电阻和修正电容。利用这些校正参数对每个阻抗频率谱的测量频率点进行修正得到的新数据,画出 Cole-Cole 图。通过确定其等效电路参数,可以分析得到系统的弛豫过程、特征时间常数等信息。

2.1 纳米阻抗测量的工作模式

阻抗测量的耗时严重,与 AFM 的扫描速度相比非常慢,因此需要改进 NIM 的工作模式,设计 AFM 电子控制系统和阻抗测量系统之间的协同机制。可通过软件中断方法实现这两者的协作同步。当 AFM 控制器扫描定位到一个新的位置点时,扫描任务被挂起同时启动阻抗测量;阻抗测量完毕阻抗测量系统向 AFM 电子控制系统送出阻抗数据,同时发出任务恢复信号,准备下一个扫描位置的测量。

为了保证 AFM 导电探针和样品之间的可靠电接触,需要控制探针偏转使接触力大小合适。通常需要把力控制在微牛顿的数量级。对于通常的接触式 AFM 来说,这样大的力在几分钟内就可能把导电 AFM 探针的导电层磨损掉,从而使得测量难以完成。通过采用“探针跳跃模式”可以大大提高导电探针的使用寿命。具体方法是:在每个位置测量完成后都用软件通过 AFM 控制器使探针退离样品,然后将探针移动到下一个位置再重新逼近并通过反馈使探针与样品间的力在测量时保持恒定。采用这种“探针跳跃模式”后,导电探针的使用寿命通常可延长至几天左右。

2.2 CSPM4000 型 NIM

本原纳米仪器公司生产的 CSPM4000 型 SPM 是具有开放式接口的多功能 SPM 仪器。采用 7280 型锁相放大器完成阻抗测量,研制了以 CSPM4000 型 SPM 为基础的纳米阻抗显微镜。该 NIM 的控制器采用基于 DSP 的嵌入式控制系统,DSP 是接触式 AFM 的控制核心;计算机系统在整个系统中具有双重角色:AFM 的监控机构和阻抗测量的控制机构。在 AFM 基础上,需要研发 NIM 的测量软件;该软件主要需要增加同步协议以及对阻抗测量系统的控制功能。

NIM 软件框图如图 3 所示,包括了三个部分:

计算机控制程序 Lxsm:采用 Windows 下的 LabView 开发平台开发的,它负责 NIM 数据的实时显示和向 AFM 控制器及阻抗测量系统发送命令,即主要实现 NIM 的人机交互界面,实现了包括 AFM 控制器和阻抗测量这两类仪器的控制、数据分析显示、基本的输入输出等功能的人机交互; AFM 控制器嵌入式软件:执行 AFM 的实际操作功能。采用 TI 的 DSP 开发软件 CCS3.1 进行开发,实现与计算机通讯、控制驱动各 NIM 仪器部件,最终完成各种 NIM 事务。它又分为两层:功能层和通讯层; 阻抗测量系统软件:主要实现施加交流偏压和阻抗测量两大功能。

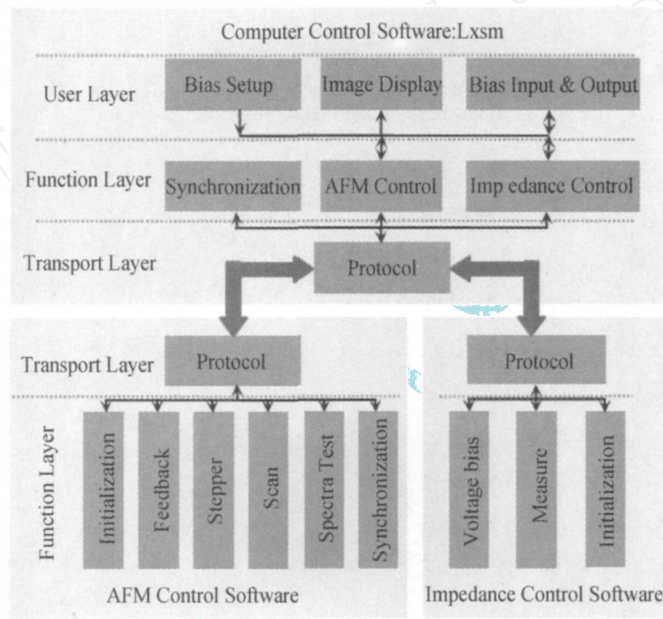


图 3 NIM 软件框图

Fig. 3 Software block diagram of NIM

在阻抗测量的过程中,阻抗数据是通过计算机控制锁相放大器来获得的;而图像的扫描由 AFM 控制器软件实现,计算机只作为监控方。为了实现两者之间的同步,在计算机控制程序和 AFM 控制器嵌入式软件的功能层中增加了同步模块,从而实现有效地通讯共同完成纳米阻抗的测量。

2.3 SPA-300 HV 型 NIM

采用日本精工 SPA-300 HV 型 SPM 探头系统,研制了另一套高稳定的 SPM 电子控制系统,实现了纳米阻抗等微区电测量功能。SPM-300 HV 型 NIM 与 CSPM4000 型 NIM 在控制方面的主要差异是,它是基于计算机的控制系统,因此需要把图 3 中 AFM 控制器嵌入式软件所实现的功能采用计算机来实现。该 NIM 控制系统采用了 Visual C++ 开发平台上实现,软硬件的研制同样采用了分层和模块化的技术。

2.4 仪器商品化

纳米阻抗显微镜虽然在国外被广泛应用,但还没有实现商品化,其仪器只能各实验室自行研制。在国内本原纳米仪器公司生产的 CSPM4000 型 SPM 的基础上,实现了纳米阻抗测量功能。最近,经过进一步的改进和工艺上的完善,已经将 NIM 测量功能融入了该型 SPM 仪器之中,从而在国际上率先实现了纳米阻抗显微镜的商品化。

3 应用

3.1 实验方法

利用纳米阻抗显微镜开展材料的微区电性能的研究,用到两种工作模式:成像和谱学模式。在成像模式下,根据偏置电压施加方式的不同可测量导电和阻抗

两种二维分布图:施加直流偏压时测量得到导电二维图,而施加正弦交流微扰的直流偏压信号时可得到阻抗二维图。这些二维图可反映样品表面各处的电导或者阻抗分布信息。在二维分布图上选择感兴趣的位置可进行谱学测量。在谱学测量模式下,探针位置固定不动,根据施加的偏压信号是直流还是交流可测量 $I-V$ 特性曲线和阻抗谱。

采用纳米阻抗显微镜进行微区电测量的主要步骤:采用光刻或者蒸镀等工艺在样品上制作导电微电极(可采用上电极或下电极);选择较大的扫描范围,施加较小的直流偏压(如 20~50mV)获得材料微区的导电二维图;可根据电极微区电阻较小的特点在导电图上确定微电极的位置,从而选择合适的扫描区域在此扫描;扫描样品同时获得所选区域的 AFM 形貌图和导电二维图或阻抗二维图;选择感兴趣的位置定点测量 $I-V$ 特性曲线或阻抗谱。

3.2 结果举例

选用了商品化的多晶氧化锌(ZnO)压敏变阻器作为实验样品。对样品进行打磨及抛光表面处理后,整个样品的厚度约为 0.3mm。在样品的下表面镀了约 200nm 厚的金(Au)膜作为测量系统的一个电极。如图 4 所示是在成像模式下同时获得的表面形貌图 4a,振幅图 4b 和相位图 4c 的二维分布图。可以看出,在一定的直流偏压下,样品表面不同位置的振幅和相位信息出现了明显的差异,显示了与宏观阻抗不同的局域阻抗的变化。在图 4c 所示的 A 和 B 区域,分别选取某点进行定点的阻抗谱测量,阻抗数据(Cole-Cole

图)如图 5 所示,不同位置处的阻抗数据有明显差异。图 5a 显示在 A 区域某点,不同的直流偏压下,阻抗数据并没有明显的变化,即在 1kHz~1MHz 频率范围内,Cole-Cole 图中没有出现明显的圆弧;而 B 区域某点处,图 5b 所示,可以明显地看到随着直流偏压的增加,阻抗图中出现了典型的半圆弧,且随着偏压增加,圆弧半径减小。可见,A 区域阻抗较大,B 区域阻抗较小。如图 5b 中的小图,在 B 区域 Cole-Cole 图的高频处,还出现了另一个不完整的半圆弧图 5b 中的两个半圆弧说明 ZnO 样品存在两个弛豫过程。导电 AFM 探针和氧化锌表面存在接触电阻,该电阻对应于其中的一个半圆弧;另一个半圆弧则对应于多晶氧化锌的晶界弛豫过程。这与文献中已报道过的结果相类似^[5]。

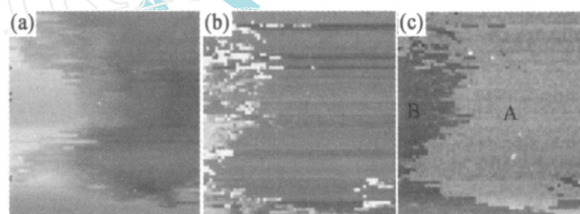


图 4 氧化锌表面二维阻抗信息图 (a)形貌;(b)振幅;(c)相位扫描范围 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$,交流偏压振幅 $V_{ac} = 25\text{mV}$,频率 $f = 4\text{kHz}$, $V_{dc} = 25\text{V}$

Fig. 4 2D impedance topography of ZnO (a) contact mode topography image; (b) the corresponding impedance modulus image; (c) the impedance phase image. The excitation signal is 25mV at 4kHz, and DC bias is 25V. The scan area of these image is $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$

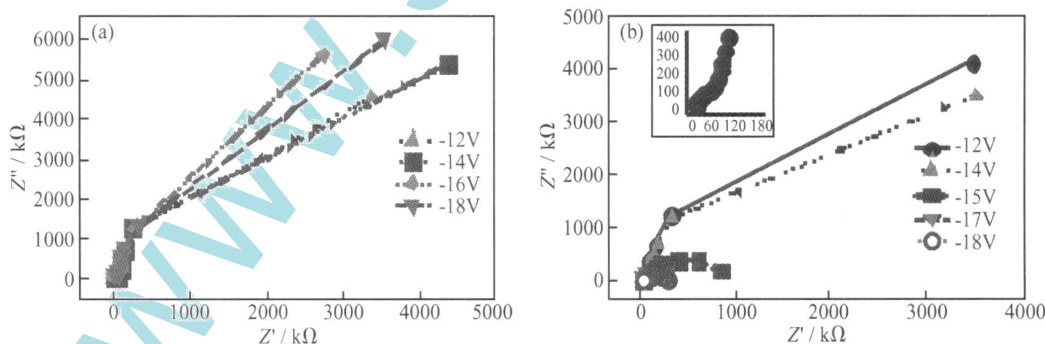


图 5 氧化锌不同位置微区阻抗与直流偏压的关系

(a) 图 4(c) 中 A 位置处的阻抗谱;(b) 图 4(c) 中 B 位置处的阻抗谱

Fig. 5 Impedance spectra (Nyquist format) of various locations on the surface of the ZnO specimen (a) impedance spectra VS DC bias at location A in fig. 4c;

(b) impedance spectra VS DC bias at location B in fig. 4c

4 结论

(1) 以国内外现有的扫描探针显微镜仪器为基

础,研制出了两套不同的纳米阻抗显微镜样机:CSPM4000 型 NIM 和 SPM-300HV 型 NIM。

(下转第 172 页)

SEM 照片也证实了颗粒的这种变化趋势。

参考文献

- [1] HRUBESH L W , POCO J F. Thin aerogel films for optical , thermal , acoustic and electronic applications[J]. Journal of Non-Crystalline Solids ,1995 ,188 :46 - 53.
- [2] MARLIERS C , DESPÉTIS F , ETIENNE P , et al. Very large-scale structures in sintered silica aerogels as evidenced by atomic force microscopy and ultra-small angle X-ray scattering experiments [J]. Journal of Non-Crystalline Solids , 2001 ,285 :175 - 180.
- [3] BALAGUROV L A , YARKIN D G , PETROVA E A. Electronic transport in porous silicon of low porosity made on a p^+ substrate[J]. Materials Science and Engineering B , 2000 , 69 - 70 : 167 - 171.
- [4] WATANABE K , TAKEOKA S , FUJII M ,et al. Photoluminescence decay dynamics of SiO_2 films containing Si nanocrystals and Er[J]. Journal of Luminescence ,2000 , 87 - 89:426 - 428.
- [5] SOUM-GLAUDE A , THOMAS L , DOLLET A , et al. Argon/tetramethylsilane PECVD: From process diagnostic and modeling to α -Si:C:H hard coating composition [J]. Diamond and Related Materials ,2007 , 16 : 1259 - 1263.
- [6] GIANREGORIO M M , LOSURDO M , SACCHETTI A , et al. Correlation between structure and optical properties of Si-based alloys deposited by PECVD[J]. Thin Solid Films , 2006 ,

511 - 512: 598 - 602.

- [7] PARK M-B , CHO N-H. Structural , chemical and optical features of nanocrystalline Si films prepared by PECVD techniques[J]. Applied Surface Science ,2002 , 190:151 - 156.
- [8] 晁明举,张红瑞,梁二军. 多孔硅的拉曼光谱研究[J]. 光散射学报,2002 , 14:40 - 43.
- [9] 白莹,兰燕娜,朱会丽,等. 多孔硅拉曼光谱随激发功率变化的研究[J]. 光学学报,2005 ,25:1712 - 1717.
- [10] TOYODA TARO , KOBAYASHI JUNYA , SHEN QING. Correlation between crystal growth and photosensitization of nanostructured TiO_2 electrodes using supporting Ti substrates by self-assembled CdSe quantum dots[J]. Thin Solid Films ,2008 , 516:2426 - 2431.
- [11] BEENA D , LETHY KJ , VIODKUMAR R , et al. Influence of substrate temperature on the properties of laser ablated indium tin oxide films [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells , 2007 ,91:1438 - 1443.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10775031)

收稿日期:2008-06-12;修订日期:2008-08-20

作者简介:杨沁玉(1975—),女,硕士,讲师,从事低温等离子体应用方面的研究,联系地址:上海市松江区人民北路 2999 号东华大学理学院(201620)。E-mail: yangqinyu@dhu.edu.cn

(上接第 168 页)

(2) 率先实现了纳米阻抗测量技术的商品化。

(3) 利用该技术开展了氧化锌多晶陶瓷材料的应用研究,结果表明:仪器性能稳定,能够满足多晶、电子和半导体等材料的微观电性能表征的需要,为这些材料的制备和研究提供了一种新的工具。

参考文献

- [1] WEARJ M R , AABRAHAM D W. High resolution atomic force microscopy potentiometry [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B , 1991 , B9(3) :1559 - 1561.
- [2] DIEBOLD A C , KUMP M R , KOPANSKI J J , et al. Characterization of two dimensional dopant profiles: status and review[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B , 1996 , 14(1) :196 - 201.
- [3] WILLIAMS C C , HOUGH W P , RISHTOM S A. Scanning capacitance microscopy on a 25nm scale[J]. Applied Physics Letters , 1989 , 55:203 - 205.
- [4] KALININ S V , BONNELL D A. Scanning impedance microscopy of electroactive interfaces[J]. Applied Physics Letters , 2001 , 78 : 1306 - 1308.
- [5] SHAO R , KALININ S V , BONNELL D A. Local impedance imaging and spectroscopy of polycrystalline ZnO using contact atom-

ic force microscopy [J]. Applied Physics Letters , 2003 , 82:1869 - 1871.

- [6] LAYSON A , GADAD S , TEETERS D. Resistance measurements at the nanoscale: scanning probe ac impedance spectroscopy [J]. Electrochimica Acta , 2003 , 48 :2207 - 2213.
- [7] FUMAGALLI L , FERRARI G , SAMPIETRO M , et al. Nanoscale capacitance imaging with attofarad resolution using ac current sensing atomic force microscopy [J]. Nanotechnology , 2006 , 17 : 4581 - 4587.
- [8] PINGREEL S C , MARTIN E F , SHULL K R , et al. Nanoscale impedance microscopy—a characterization tools for nanoelectronic device and circuits [J]. IEEE Transactions Nanotechnology , 2005 , 4:255 - 259.
- [9] PINGREEL S C , HERSAM M C. Bridge-enhanced nanoscale impedance microscopy [J]. Applied Physics Letters , 2005 , 87 : 2331(1) - (3).

基金项目:广州市科技攻关项目(2006Z3-D2071)

收稿日期:2008-06-25;修订日期:2008-08-20

作者简介:丁喜冬(1968—),男,中山大学高级工程师,博士,主要研究方向纳米表征技术及其应用,联系地址:广东省广州市新港西路 135 号中山大学物理科学与工程技术学院(510275)。E-mail: dingxd@mail.sysu.edu.cn