

用于微区阻抗测量的 STM 探针的制备^{*}

吴 迪, 喜冬, 杨 森, 张进修
(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 基于扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 的新型扫描阻抗显微镜 (scanning impedance microscope, SIM) 可以对绝缘电介质表面的阻抗性质进行测量, 但由于传统 STM 针尖不适用于这种模式, 需要制备新型的探针。介绍了利用电化学腐蚀法制备 SIM 针尖的工艺, 研究了制备过程中各种条件的控制对针尖质量的影响。根据实验结果, 对切断时间的控制效果提出了与以往经验不同的看法。最后通过实验分析了适用于阻抗性质扫描的针尖特点, 认为适用于阻抗扫描的针尖其曲率半径应在 100~200 nm 之间, 且具有小的纵横比和一级新月结构。

关键词: 电化学腐蚀; 扫描阻抗显微镜 (SIM); 探针; 扫描隧道显微镜 (STM)

中图分类号: TN16 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) S2-0170-04

扫描阻抗显微镜 (scanning impedance microscope, SIM) 是扫描探针显微镜 (SPM) 系列仪器中于近几年发展出的一种新型表面测量仪器, 可以对材料表面微区的阻抗性质进行测量和分析。目前的阻抗型扫描探针显微镜都是在原子力显微镜 (AFM) 的基础上研制的^[1,2], 只能用于导电金属样品表面的阻抗测量。最近, 开发了一种基于扫描隧道显微镜 (STM) 的阻抗测量模式, 其基本原理是在探针和样品间施加一个交流偏压, 通过锁相放大器测出隧道电流的交流分量, 根据电压和电流的大小及相位关系得到样品的阻抗性质, 这种扫描模式的突出优点是可以测量绝缘电介质表面的阻抗性质。

由于绝缘性电介质的表面隧穿效应很弱, 因此测量阻抗时需要将探针逼近到离表面很近的距离进行扫描, 这就要求针尖具有较高的强度, 并能获得较大的反馈电流。而传统的 STM 针尖强度较低、反馈电流较小, 不适用于绝缘表面的阻抗性质扫描。因此我们需要制备一种高质量针尖, 使其适用于绝缘物质表面的阻抗性质测量。这种针尖的制备方法可参照 STM 针尖的加工工艺^[3-6]。目前比较常用制备方法是电化学腐蚀法, 该方法可以通过改变外部条件方便地控制针尖曲率半径和尖端形貌, 从而得到能够满足各种要求的高质量探针针尖。本文详细介绍了适用于绝缘表面阻抗测量的钨针尖的制备工艺, 研究了腐蚀条件对针尖特性的影响, 并通过 SIM 图像与 STM 图像的对比分析, 总结出最合

适的针尖的参数特点。

1 实验部分

1.1 实验原理

阳极: $6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = 3\text{H}_2 + 6\text{OH}^-$;

阴极: $\text{W} + 8\text{OH}^- = \text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$

1.2 实验装置

在 Ibe 等^[3]的实验中, 使用不锈钢环片做阴极, 中间插入钨丝做阳极, 反应在烧杯中进行。但在实验中阴极产生的大量氢气气泡可能会干扰液面的稳定, 不利于针尖宏观形状的控制。为了减小这种影响, 我们使用了 U 型管作为电化学腐蚀容器, 石墨电极做阴极, 钨丝做阳极, 如图 1 所示。

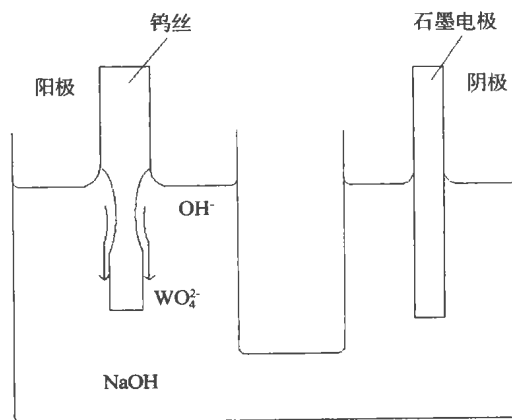


图 1 电化学腐蚀装置图

Fig 1 Schematic diagram of the electrochemical cell

^{*} 收稿日期: 2005-09-12

基金项目: 广东省纳米重大专项基金资助项目 (01-09080-4202372); 广州市科技攻关资助项目 (2003Z2-D2021)

作者简介: 吴迪 (1983 年生), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 丁喜冬; E-mail: stdp38@zsu.edu.cn

为有效控制针尖的腐蚀过程，设计了如下电路（图 2），该电路的主要作用是通过外部参数的调节来控制切断时间。电源电压 V 使用 12V 直流电， $V = V_A + V_B$ 。 V_A 为加在腐蚀器两端的负载电压，即腐蚀电压； V_B 为监控电压，其变化通过比较器（AD790JN）和示波器（54615B，HP）同时进行监控。比较器有两个输入端，一端接参考电压 V_{ref} （其值在实验前预先设定），一端接监控电压 V_B ，当 V_B 的值小于 V_{ref} 时对电路执行切断操作。比较器的输出端连接一个 RC 回路，通过 RC 回路的弛豫过程调节电路的切断时间。

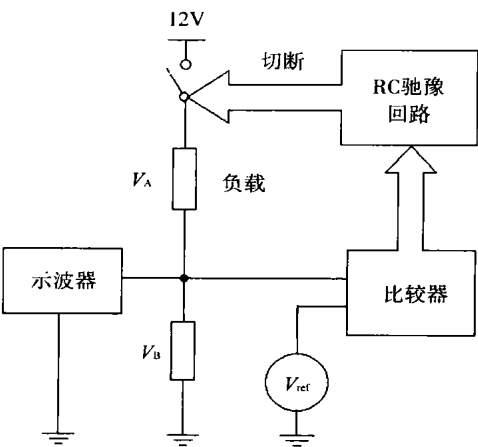


图 2 腐蚀电路控制原理图

Fig. 2 Sketch of the electronic control circuit

1.3 实验步骤

实验中影响针尖质量的主要因素是切断时间、溶液浓度和钨丝浸入液面以下的深度。因此我们通过改变这 3 个实验条件观察对针尖质量的影响。实验分 3 个步骤进行：

- (1) 使用 2 mol/L NaOH 溶液，钨丝浸入液面下 2 mm，改变切断时间，变化范围从 0.4 ~ 3 s。
- (2) 控制切断时间为 2 ms，钨丝浸入液面下 2 mm，分别使用 1，2，3 和 4 mol/L 的 NaOH 溶液。
- (3) 控制切断时间为 2 ms，使用 2 mol/L NaOH 溶液，分别使钨丝浸入液面下 1，2，3 和 4 mm 进行实验。

本实验设定 $V_{ref} = 800$ mV；实验中使用示波器的触发模式测量切断时间，使用 160 倍光学显微镜观察针尖宏观形貌，使用场发射扫描电镜（JSM-6330F，JEOL）观察针尖尖端形貌。

2 结果分析

2.1 针尖宏观形貌对比分析

评价针尖质量的参数主要有针尖被腐蚀出的新

月形台阶的数量、针尖宏观形状的纵横比（即锥形针尖的高度比底面直径）以及针尖尖端的曲率半径，而曲率半径是这 3 个之中最重要的参数。实验中各项条件的改变对针尖曲率半径的影响见表 1。

表 1 电化学腐蚀条件对针尖曲率半径的影响¹⁾

Tab 1 Effect of electrochemical etching conditions on tip radius of curvature

步骤(1)			
切断时间		曲率半径	
ms		nm	
0.0005 ± 0.00005		110 ± 50	
0.04 ± 0.01		120 ± 60	
5 ± 1		130 ± 80	
65 ± 10		120 ± 60	
500 ± 50		200 ± 100	
1000 ± 200		600 ± 200	
3000 ± 200		1000 ± 400	
步骤(2)		步骤(3)	
溶液浓度	曲率半径	浸入深度	曲率半径
(10 ³ mol·m ⁻³)	nm	mm	nm
1	120 ± 70	1	100 ± 50
2	120 ± 60	2	130 ± 70
3	150 ± 50	3	180 ± 100
4	140 ± 60	4	260 ± 150

从表 1 中我们可以看到，针尖曲率半径基本上随着切断时间和浸入深度的增大而增大，而溶液浓度对曲率半径的影响较小。对某个确定的腐蚀条件而言，针尖曲率半径的变化范围很大，甚至可能超过 50%，这说明在一定的腐蚀条件下得到的针尖，其质量参数在一定范围内是相当随机的，因此通过这种手段来精确控制针尖质量也是很困难的。

以往文献认为切断时间是影响针尖曲率半径的重要因素³。但我们在实验中发现，在毫秒量级，切断时间对针尖曲率半径的影响是很难准确判断的，针尖尖端的曲率半径基本上是不可预知的，通常在几十纳米到几百纳米间变化，此时切断时间对针尖的影响主要体现在宏观形状的修饰上。当切断时间达到几百毫秒甚至几秒时，对曲率半径的影响才变的显著，这时曲率半径随切断时间的改变发生很大变化。

通过对比实验结果，我们认为腐蚀条件对针尖质量的影响具有以下特点：

溶液浓度：浓度越高，新月形台阶越少，纵横比小；浓度低，新月形台阶多，纵横比大。

浸入深度：浸入深度越浅，针尖曲率半径越小，纵横比小；浸入深度越深，曲率半径越大，纵横比大。

切断时间：切断时间越短，针尖曲率半径越小，纵横比大；切断时间越长，针尖曲率半径越大，纵横比小。

2.2 STM 与 SIM 扫描结果对比分析

我们用自己制备的针尖对不同样品进行了表面形貌扫描 (STM) 和阻抗性质扫描 (SIM)。在高定向热解石墨 (HOPG) 上得到了较为稳定的原子图像 (图 3, 原始图像未经处理), 获得原子图像的针尖曲率半径约为 50 nm (图 4)。

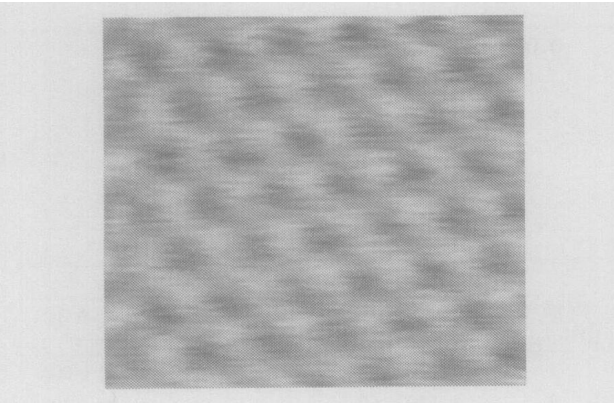


图 3 HOPG 的 STM 原子图像, 扫描范围 2 nm×2 nm
Fig 3 STM image of highly ordered pyrolytic graphite (HOPG)

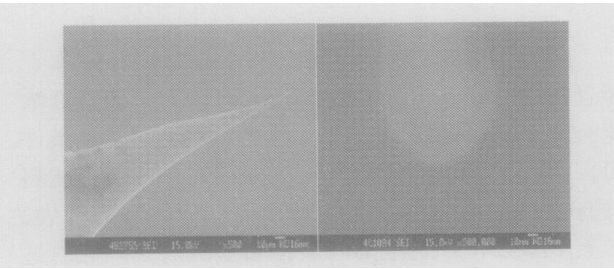


图 4 用于 STM 形貌扫描的针尖 SEM 照片
Fig 4 SEM image of the tip used for STM topographic scanning
针尖曲率半径约为 50 nm (左图: ×500, 右图: ×50000)

我们采用不同参数的探针对非导电样品的微区阻抗进行扫描, 获得了相应的 SIM 图像; SIM 扫描结束后, 用 SEM 对所用探针进行观察。我们得到的最清晰的 SIM 图像如图 5 所示, 相应的针尖 SEM 照片如图 6 所示。实验选用的样品均为 BaTi₃ 薄膜。

通过对得到的 SIM 图像及相应的探针的 SEM 像的对比分析, 我们发现: 在用 SIM 对样品进行表面阻抗扫描时, 针尖曲率半径并不是越小越好, 而是在 100~200 nm 的范围内时, 所得的 SIM 图像最为清晰; 能得到较清晰的 SIM 图像的探针均没有多级新月形台阶。

对于上述现象, 我们认为可做如下解释: 在用 SIM 对样品进行表面阻抗性质扫描时, 探针针尖



图 5 BaTiO₃ 薄膜表面 SIM 图像
Fig 5 SIM image of the BaTiO₃ thin films
扫描范围 1 μm×1 μm

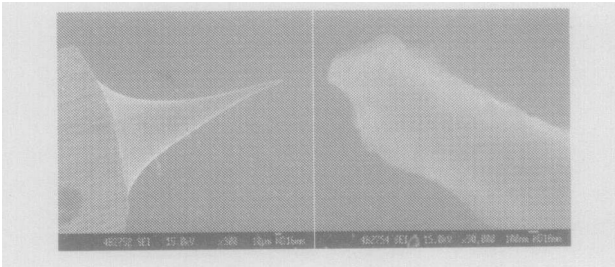


图 6 用于 SIM 扫描的针尖 SEM 照片
Fig 6 SEM image of the tip used for impedance scanning
针尖曲率半径约为 200 nm (左图: ×300, 右图: ×50000)

的曲率半径太小会导致电流信号过于微弱以至难以检测, 探针针尖的曲率半径太大则会导致所测量的信号是较大区域的平均信号, 而这两种情况都将导致 SIM 图像的分辨率降低。另外, 扫描图像的稳定性主要取决于探针针尖的纵横比和新月形台阶的数量, 针尖的纵横比越大, 或存在的新月形台阶越多, 探针越易弯折, 越难得到稳定的图像。因此在实验时应选取针尖曲率半径适中、纵横比小、新月形台阶少的探针进行 SIM 扫描。

通常认为, 用 STM 进行形貌扫描时, 由于隧道电流随距离呈负指数关系变化, 在针尖存在小突起或尖端曲率半径较小时能够得到较高分辨率的 STM 图像。在图 4 中, 我们用于 STM 形貌扫描的探针其针尖具有较小的曲率半径, 与这一观点相一致。对比上述 SIM 探针的实验结果, 可以发现, 适用于 SIM 测量的针尖的参数特点与适用于 STM 形貌扫描的针尖是不同的。

3 结 论

在这项研究中, 我们通过控制电化学腐蚀法的各种条件, 得到了适用于电介质表面微区阻抗性质测量的探针, 并且分析了针尖特性及其对阻抗扫描

实验的影响。我们认为，适用于电介质表面阻抗性质测量的针尖其参数特点不同于适用于 STM 形貌扫描的针尖。用于阻抗测量的针尖应具有较高的强度，能够获取较大的反馈电流，并且能够保证反馈电流信号的稳定。进行 SIM 测量时可使用曲率半径在 100 ~ 200 nm 之间，具有小的纵横比和一级新月结构的针尖。

致谢 感谢南京大学朱劲松教授提供 BaTiO₃ 薄膜样品。
感谢中山大学测试中心提供 SEM 测试。

参考文献：

[1] KALININ S V, BONNELL D A. Scanning impedance microscopy: from impedance spectra to impedance images [J] . Microscopy Today, 2002, 2(1): 22.
[2] PINGREE L S C, MARTIN E F, SHULL K R. Nanoscale

impedance microscopy- a characterization tool for nano-electronic devices and circuits [J] . IEEE Trans Nanotech, 2005, 4(2): 255— 259.
[3] IBE J P , BEY P P, BRANDOW S L. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy [J] . J Vac Sci Technol A, 1990, 8(4): 3570— 3575.
[4] WEINSTEIN V, SLUTZKY M , ARENSHTAM A, et al. A method for preparation of Pt-Ir tips for the scanning tunneling microscope [J] . Rev Sci Instrum, 1995, 66(4): 3075— 3706.
[5] ROGERS B L, SHAPTER J G. A method for production of cheap, reliable Pt— Ir tips [J] . Rev Sci Instrum, 2000, 71 (4): 1702— 1705.
[6] KAR A K, GANGOPADHYAY S, MATHUR B K. A reverse electrochemical floating-layer technique of SPM tip preparation[J] . Meas Sci Technol, 2000, 11: 1426— 1431.

Preparation of Tips for Measuring Impedance in Micro-area with STM

WU Di, DING Xi-dong, YANG Sen, ZHANG Jin-xiu

(Department of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The novel scanning impedance microscope (SIM) based on scanning tunneling microscopy (STM) can be used to measure impedance of dielectric surface, but because tips used for STM are not suitable for this mode, a new type of tips is needed. The electrochemical method is preferred to produce tips for SIM, and the effect of etching conditions on tips was investigated. The experimental results suggest different ideas from the conventional view on the effect of cut-off time. The characteristic of tips best fit for SIM is also studied, and it is found that the optimal tips should have radii of curvature from 100 to 200 nm with small aspect ratio and only one meniscus step.

Key words: electrochemical etching; scanning impedance microscopy (SIM); tip; scanning tunneling microscopy (STM)