

导电原子力显微镜及其应用*

郭云 杨得全 孙岩 熊玉卿

(中国空间技术研究院兰州物理研究所 兰州 730000)

摘要 简要介绍了导电原子力显微镜的产生和应用的历史,讨论了导电原子力显微镜的特点、工作原理以及工作方式.对近几年来利用导电原子力显微镜进行研究和实际应用的情况进行了介绍,导电原子力显微镜需要进一步发展的地方也作了阐述.

关键词 原子力显微镜,导电针尖

APPLICATIONS OF CONDUCTING ATOMIC FORCE MICROSCOPE

Guo Yun Yang Dequan Sun Yan Xiong Yuqing

(Lanzhou Institute of Physics, Chinese Academy of Space Technology, Lanzhou 730000)

Abstract A description of the conducting atomic force microscope is presented, including its features, operation modes, recent research results and practical applications.

Key words atomic force microscope, conducting tip

扫描隧道显微镜(STM)的发明^[1],开创了一个利用多种微探针针对不同环境、不同介质下的各种样品进行纳米级甚至原子级分辨的时代.在随后的研究过程中,由于STM不能分析绝缘材料的限制,于1986年发明了原子力显微镜(AFM).最初,AFM工作方式是对在材料表面进行扫描的微悬臂进行STM分析;后来采用了对微悬臂进行光路放大以分辨其变形量的方法.在随后的十几年间,针对不同的应用需求和微区分析的问题,在STM和AFM的基础上又发展了诸如非接触式(non-contact)AFM(与样品作用力为 10^{-13} N)、轻敲式(tapping model)AFM(与样品作用力为 10^{-9} — 10^{-11} N)、扫描隧道谱(STS)、横向力显微镜(LAFM)、近场光学显微镜(NFOM)、磁力显微镜(MFM)^[2]、化学力显微镜(CFM)等多种工作方式和显微分析技术.这些显微分析技术统称为扫描探针显微镜(SPM)^[3].

在实际应用中,更多的研究对象是导电质

与非导电质的混合物.特别是近年来人们感兴趣的金属有机复合材料、纳米颗粒镶嵌材料、纳米电子学等方面,都涉及到局域导电性及非导电性等问题.鉴于STM和AFM在表面分析方面各自的不足,人们提出了将常规AFM针尖和微悬臂进行导电处理,就是将AFM和STM结合起来.AFM的优点在于它能在绝缘材料表面成像,但是STM可以测量表面电性能.它们各有优点,也有各自的限制,导电AFM的应用就成为克服这些限制的一种创新的方法.

导电AFM的原理是在接触式的AFM模式下,悬臂梁末端的针尖和样品之间的原子间作用力(斥力和吸引力)导致悬臂梁的偏转,测量从悬臂梁背部反射的激光束斑的偏移量以获得相应的数据.数据的采集一般采用两种方法,一是保持悬臂梁偏转不变而测量悬臂梁高度的

* 真空低温物理技术国防科技重点实验室基金资助项目

1998-12-11 收到初稿,1999-03-22 修回

变化(恒力模式),二是保持悬臂梁高度不变测量悬臂梁偏转的大小(恒高模式),都可以得到表面的形貌像.典型的针尖材料是 Si_3N_4 ,如果上面镀上导电材料,针尖就变成了精密探针.这种修饰过的针尖既可以获得表面形貌像,也可以作为纳米尺寸的探针来得到纳米结构的电特性.导电 AFM 的工作模式可以是常规 STM 扫描模式,也可以是常规 AFM 扫描模式,还可在常规 AFM 扫描模式下进行局域表面电性能研究.导电 AFM 是一种较新的 SPM,有大量的未知领域需要去开发,众多的科学家们对这一技术表现出了浓厚的兴趣.另外,它对环境、介质的要求较低,而且具有丰富的信息获得方式,因而在较广泛的领域内得到了应用.

1 AFM 微悬臂梁的改进和表面导电处理工艺

常规 AFM 针尖镀上金属后就可以同时测量表面电导率和形貌,其特点是在电介质常数较大的 Si_3N_4 针尖上覆盖一层导电材料,该导电层应确保和针尖基底的 Si 连通.一般是在常规 Si_3N_4 针尖上电子束蒸镀 10nm 厚的 Cr 和 50nm 的 Au(见图 1,其针尖直径小于 100nm).将 AFM 针尖进行导电处理的方法还有镀 Ir, Au/Ti 等金属薄膜,可视不同实验要求采用.实验中由于针尖与被扫描表面之间摩擦作用,容易导致针尖金属层磨损,影响针尖的空间分辨.近年来有人用化学气相沉积法在导电针尖上沉

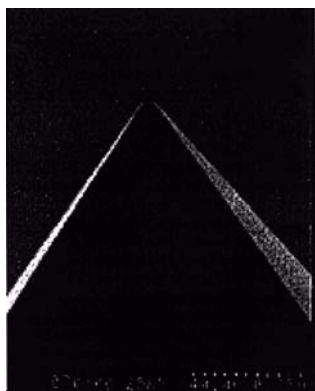


图 1 导电 AFM 针尖的扫描电镜照片

积一层类金刚石膜,该方法可部分解决导电 AFM 针尖易于磨损的问题,其缺点是对仪器的灵敏度要求提高了.

常规 AFM 针尖直径一般不大于 100nm,在如此小的区域内要保持可靠的电接触,也就是要在悬臂梁到针尖尖端形成连续的、附着力强的导电膜,是较困难的.要保证导电金属膜在针尖上有较强的附着力,必须保证其镀膜基底(常规 AFM 针尖表面)的洁净. AFM 针尖结构微小,而且强度不高,在 50nN 反馈力模式下扫描就可能使针尖受到破坏;它有一定的共振频率,用常规的超声波清洗法曾经造成悬臂梁断裂,这就需要尝试其他的清洗手段.另外,由于针尖呈 70° 的尖角,导电膜在上面将呈较大的表面张力,使膜层处于不稳定状态.改进清洗表面、镀膜后处理等工艺以使导电 AFM 的各方面参数处于稳定状态,将对实验结果产生很大影响.清洗表面常用方法为乙醇、丙酮浸泡清洗和紫外辐照.作者认为可采用接触扫描的方法清洁针尖.具体方法是将原始针尖化学清洁后,在洁净 Au 表面进行常规接触式 AFM 扫描,反馈力设置(set point)适当加大,大约为 20—30nN,一分钟后取出镀导电膜.如该过程在原位真空下效果更好.另外,在利用导电 AFM 针尖进行纳米级器件加工或形貌表征时,膜层厚度的控制将对纳米岛的形成和实时观察纳米岛时的分辨率有很大的影响.因此,如何对 AFM 微探针进行改进和相应表面处理工艺的选择将是导电 AFM 的关键技术.目前还没有一种特别好的工艺可供选择.

2 表面局域导电特性的测量与评价

1997 年,有人提出电流敏感原子力显微镜(CSAFM)的应用方式,用来同时测量电导率和形貌,这就是 STM 和 AFM 结合的例子. CSAFM 是在 AFM 针尖上镀导电薄膜,在常规 AFM 扫描模式下工作,偏压在基底和针尖之间产生隧道电流,由此可得到电导率分布图像,能在有机膜上进行 STM 分析和获得扫描隧道

谱⁴¹.图2是环氧碳纤维剖面的形貌图和电导率图对比.测量是在 $6.5\mu\text{m}$ 扫描范围内同时进行的,工作环境为干燥氮气,偏压不超过 1mV .

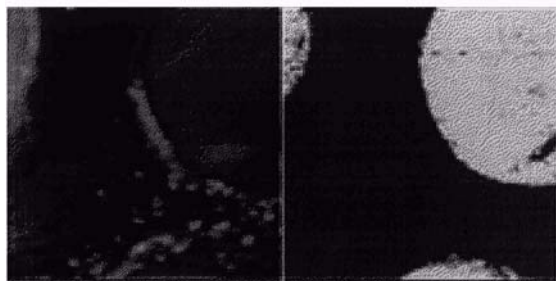


图2 环氧碳纤维剖面的形貌图和电导率图
(a)形貌; (b)电导率

形貌图上显示了材料经过打磨后的表面情况,(b)图中高亮度部分为导电材料碳纤维,低亮度部分为环氧树脂;(a)图部分为常规形貌像.图中显示,在打磨不彻底的情况下还可看出碳纤维呈圆形的截面(打磨不彻底是为了进行对比),电导率分布则明显分辨出绝缘体和导电材料.实验结果表明,在材料表面的两相没有明显形貌区别的情况下,CSAFM能分辨由绝缘相和导电相组成的复合材料.

利用CSAFM可以获得Au(111)面上绝缘的十二烷基醇和导电类胡萝卜素混合膜的AFM形貌像及电导率分布像.其中类胡萝卜素衍生物由不饱和碳链组成,成膜后用H-S键连接基底,是导电的高分子材料.图3是Au(111)上导电类胡萝卜素的AFM形貌像及电导率分布像,图的范围为 160nm .受仪器分辨率的影响,形貌图的质量较差,但电导率差别却

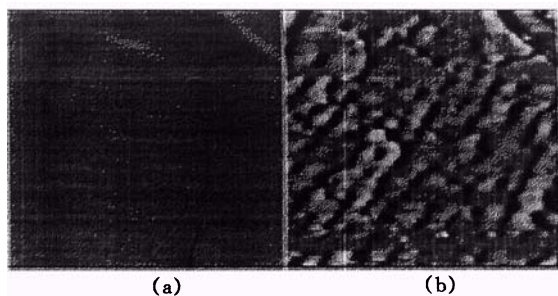


图3 Au(111)上导电类胡萝卜素像
(a)形貌; (b)电导率

十分明显.

图4是将新退火的Au样品浸入 $1\text{mol}/\text{m}^3$ 浓度的十二烷基醇溶液中一定时间,然后进行分析所得到的AFM形貌像及电导率分布像,图的范围 12nm ,低亮度部分为十二烷基醇(电导率较低).

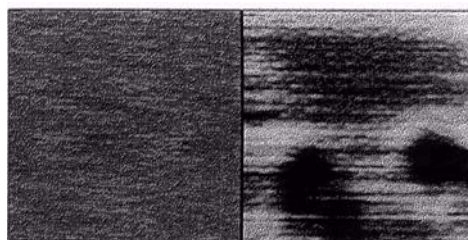


图4 Au基底上十二烷基醇像
(a)形貌; (b)电导率

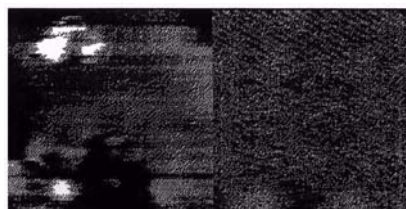


图5 十二烷基醇和类胡萝卜素的混合膜像
(a)形貌; (b)电导率

图5是同样条件下的十二烷基醇和类胡萝卜素混合膜的结果,范围为 12nm .在电导率图中高亮度部分为类胡萝卜素,但在形貌图中无法区别.这说明由于类胡萝卜素的电导率远高于十二烷基醇,可以在导电AFM的多通道模式下区分出.

事实上,CSAFM在许多方面还有重要用途,例如分辨不同分子,以及用来研究细胞膜中电子与离子的交换过程.

美国Stanford大学进行了类似的研究.实验是用Ar离子轰击Au表面,形成约 $1\mu\text{m}$ 高的环状结构,见图6.图的范围为 $3\mu\text{m}$,电导率图中低亮度区域为导电部分($10^6\Omega$),高亮度区域为绝缘部分($>10^9\Omega$).

作者曾对二硫杂环戊二烯络合物(BDN,电导率 $\sim 10^{-8}\Omega/\text{cm}$)与十八烷基醇(SA,电导率 $\sim 10^{-13}\Omega/\text{cm}$)混合的LB(Langmuir-Blodgett)

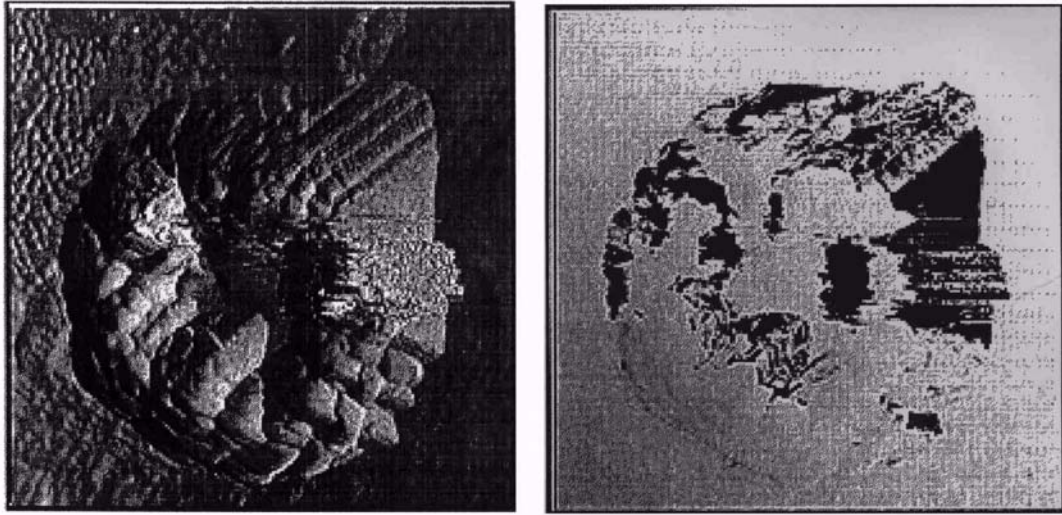


图6 Au表面由Ar离子轰击形成的环状结构
(a)形貌; (b)电导率

膜进行了微区导电情况分析.常规 AFM 只能分辨其高分子的取向,而不能辨别高分子的种类.作者将引进的 OMICRON Compact Lab 的常规 AFM 改造成导电 AFM,对 BDN-SA LB 膜进行导电 AFM 扫描,获得了大分子 LB 膜表面具有分子分辨率的电导率分布图(图 7).

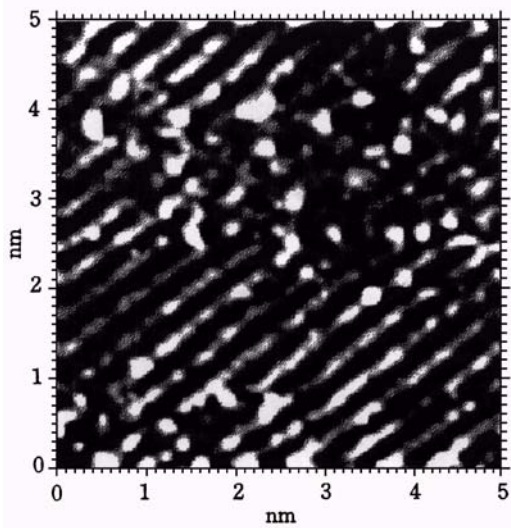


图7 BDN-SA LB膜的电导率分布图

导电 AFM 还可以在微观尺度范围内研究导电纳米线路的电场以及纳米线路的电迁移现象,但必须要和试样表面有可靠的电接触.由此看来,导电 AFM 在微区导电分析方面具有独

特的优点.

3 介质特性分析

3.1 超薄氧化物膜的电击穿特性

有人利用导电 AFM 作为纳米尺度材料表面电性能的探针,在 20nm 的范围内测量氧化物电介质系数.实验过程如下:扫描过程中,在周期性暂停时加上电压脉冲,扫描模式采用力反馈,数据采集用电流模式,实验验证了预计的电压最高值.利用隧道电流和电压的曲线计算了电介质特性.证明 10nm 左右厚、数百 nm^2 的薄膜可以抗 40 MV/cm 的电压.如此高的抗压性能可以提供制造 CMOS(互补金属氧化物半导体)器件需要的稳定器件^[5].这说明在 MOS(金属氧化物半导体)领域还有很多方面需要研究,例如改进基底表面粗糙度和杂质含量以提高面积击穿电压值.

3.2 材料局域介质特性

STM 不仅可以获得纳米结构的图像(在原子级光滑的表面可以获得原子分辨像),作为纳米电容的探针,它同时也是能沉积产生电介质材料薄膜的微小电极.但 STM 依靠自由隧穿电子进行分析,没有绝缘电介质,在电接触应用

物理

中作用并不大,所以就要利用导电的 AFM 来分析纳米电容特性.传统的制造纳米尺度电容的方法是以尽量短的镀膜时间来形成纳米尺寸的岛(即不连续薄膜).有人已经能精确确定 $250\text{nm} \times 250\text{nm}$ 大小的微电容的电容值.在当前电容越来越小的趋势下,研究纳米尺度电容,尤其是在面积小于 1mm^2 的电性能,已经变得十分重要.各种微观电性能,像纳米尺度颗粒组成的薄膜电特性和电容的计算公式,电场的边缘效应是否会起主要作用等都需要研究.直到最近,分析纳米尺度材料的微观电性能还受限于仪器的精度,而导电 AFM 的应用成为克服这种限制的新方法,在研究新的高电介质常数材料和铁电材料纳米电容的方面具有很大潜力.

导电 AFM 测量纳米级电容的实验方法大体如下:测量电阻时将扫描范围调成零,并保持探针与样品之间距离不变.利用数字示波器测出给定的方波电压产生的积分电量,在不同电压下测得相应电量,电量与电压的曲线斜率就是其微分电容.

4 利用导电 AFM 进行纳米平面刻蚀与加工

人们利用 STM 在表面纳米级加工方面取得了一定的成果^[5],但 STM 不能在绝缘材料表面上进行加工和刻蚀.即使在导电材料表面打点(形成纳米级的点阵结构)或刻蚀的时候,由于高电流使得针尖出现一定的微观变化,会影响随后的观测分辨.由于 SPM 的宏观定位上的局限性,几乎不可能再更换另一个分辨出色的针尖对由原针尖所作的加工和刻蚀的结果进行表征.而常规 AFM 只能利用针尖和样品表面之间的范德瓦耳斯力来移动特定对象,有一定局限性.

导电 AFM 就解决了以上问题,可采用常规反馈模式,与绝缘材料表面之间加上一定偏压就可以进行刻蚀和加工.在高电流打点和刻蚀后,对分辨率的影响也明显比 STM 小得多.目前的刻蚀加工的尺度都在纳米级以上,AFM

较差的分辨率也足以满足要求.

在 Dagata 报告了利用 STM 在氢化的硅表面激发生长氧化硅^[6]之后,开始了对纳米刻蚀法领域的研究.最近,导电 AFM 成为局域激发生长氧化硅的新方法.这种方法是在 AFM 针尖加载负偏压,扫描样品表面激发产生纳米尺度的刻蚀图形.目前大量的研究集中在发展高质量的针尖上,并将这种技术用于其他材料和纳米尺度器件加工^[7,8],包括铬^[9]、钛、局部电子轰击聚甲基丙烯酸甲酯^[10]以及其他材料^[11].制造出来的掩模^[12]已经用来在硅^[13]和砷化镓上刻蚀图形^[14,15].还研究了导致氧化生长的机制^[6].对刻蚀过程中测量电流的技术也取得了进展^[16].

1997 年,Arizona 大学光学中心报告说导电 AFM 在硅表面刻蚀出氧化硅线条的同时测量了刻蚀生长时电流的变化,发现电流影响了氧化过程中 H 离子的产生.通过 Fowler - Nordheim 隧道模式,测量了纳米尺度的氧化线(刻蚀线)的局域电性能,发现其局域电性能是比较有规律和高绝缘的,指出在纳米刻蚀中电流强度决定着氧化物生长的量,并说明在氧化过程中 H 离子减少导致这种电流产生.由此认为对纳米刻蚀中电流强度的分析非常重要,必须设计一种能严格控制氧化物规律生长的系统.还利用导电 AFM 在空气中对 100fA 量级的微弱电流的敏感特性,用来对氧化层进行 Fowler - Nordheim 模式电压分布的研究^[17].另外,该研究中心利用扫描刻蚀法在硅基底上生长氮化硅,在 NH_3 气氛中利用导电 AFM 刻蚀.适当调整氨气氛的浓度,氮化硅和氧化硅就可以在基底上同时生长.氮化硅纳米线有较高的电介质常数,可以用来作 Ga, Zn, O_2 和 In 的掺杂掩模,替代以前的纳米刻蚀氧化硅技术来制作更先进的器件.

5 其他应用及设备

利用导电 AFM 的特殊性,就可以研究在绝缘基底材料上的导电第二相的电子迁移特

性.最近,在化学界专家提出的“针尖化学”的理论启发下,将导电 AFM 作为一种化学纳米电极,可以在不同介质环境中中和特定的材料表面获得微区化学反应,以此开展了获得纳米尺度功能结构的工作.

导电 AFM 仪器现已经形成商业化.各相应公司也提供了简单的导电针尖.但在仪器的发展过程中,更重要的是对多功能的仪器使用上提出新的思维,使之可能研究纳米材料的所有电性能.例如磁探针和团簇注入模式或导电 AFM 模式.另外,可将 AFM 与扫描近场光学显微镜结合起来,同时获得局域的形貌及光学特性^[18].事实上,这种将多种局域扫描方式结合起来,同时获得多种局域信息的技术,已成为微区表征及加工等领域的研究热点.

6 展望

由于 AFM 针尖和悬臂梁在结构上的特点,使得在上面沉积导电膜之前的常规表面预处理不能进行;另外,较强的表面张力以及扫描时导电膜的磨损都将使实验的可重复性降低,这就需要在镀膜工艺以及针尖和微悬臂的结构上进行改进.

参 考 文 献

[1] Binning G, Rohrer H, Gerber Ch, *et al.* Phys. Rev. Lett., 1982, 49: 57—61

[2] 韩宝善.物理,1997,26:617—724
 [3] Hamers J R. Theory and Applications, NY: CVH, 1993, 51—103
 [4] Mazur U, Hipps K W. J. Chem. Phys., 1994, 98: 169—172
 [5] 白春礼.物理,1995,24:321—324
 [6] Dagata J A, Schneir J, Harary H H *et al.* Appl. Phys. Lett., 1990, 56: 2001—2003
 [7] Day H C, Allee D R. Appl. Phys. Lett., 1993, 62: 2691—2693
 [8] Snow E S, Campbell P M. Science, 1995, 270: 1639—1641
 [9] Song H J, Rack M J, Abugharbieh K *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B, 1994, 12: 3720—3722
 [10] Majumdar A, Oden P I, Carrejo J P *et al.* Appl. Phys. Lett., 1992, 61: 2293—2296
 [11] Marrian C R K, Perkins F K, Brandow S L *et al.* Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 390—392
 [12] Minne S C, Soh H T, Flueckiger P *et al.* Appl. Phys. Lett., 1995, 66: 703—705
 [13] Snow E S, Campbell P M, McMarr P J. Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 1932—1935
 [14] Dagata J A, Schneir J, Harary H H *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B, 1991, 9: 1384—1387
 [15] Snow E S, Campbell P M, Shanabrook B V. Appl. Phys. Lett., 1993, 63: 3488—3490
 [16] Ruskell T G, Pyle J L, Workman R K *et al.* Electron. Lett., 1996, 32: 1411—1413
 [17] Ruskell T G, Workman R K, Chen D *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 68: 93—95
 [18] Noell W, Abraham M, Ehrfeld W *et al.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 1998, 8: 111—113

(上接第 704 页)

再看光电子谱:尽管在 $T < T^*$ ($T^* \sim 180\text{K}$) 的温区内都能观察到能隙的存在,但化学势以下的准粒子峰却只能在 $T < T_{KT}$ ($T_{KT} \sim 60\text{K}$) 的温区被观察到. Kosterlitz - Thouless 特征温度 T_{KT} 的重要意义在于:它揭示了长程位相相干和“可能激发准粒子”二者之间的内在联系.

参 考 文 献

[1] Corson J *et al.* Nature, 1999, 398: 221—223
 [2] Millis A J. Nature, 1999, 398: 193—194
 [3] 戴闻.物理,1998,27:753—754

(中国科学院低温技术实验中心 戴闻)