

# 利用扫描电镜和原子力显微镜测量纳米微孔阳极氧化铝膜\*

任刚<sup>1,†</sup> 许如清<sup>2</sup> 韩立<sup>1</sup> 陈皓明<sup>1</sup>

(1 清华大学物理系扫描探针显微镜实验室 北京 100084)

(2 清华大学物理系原子分子纳米科学研究中心 北京 100084)

**摘要** 利用多孔型阳极氧化铝膜(PAA)制备纳米材料是近年来研究的热点之一,对PAA的形貌进行准确的表征具有重要的意义.文章首先分析了传统的扫描电镜(SEM)观测方法中镀膜工艺对样品和测量结果的影响,并提出了对镀膜过渡区进行观测的方案.然后着重研究了利用原子力显微镜(AFM)对PAA进行无损测量的方法,比较了不同测量模式下的测量结果,并利用Reiss模型对“针尖-样品卷积效应”进行了有效的修正.文章的研究结果不仅适用于多孔型阳极氧化铝膜这一研究领域,对于纳米多孔材料的测量也有普遍的参考价值.

**关键词** AFM, SEM, 多孔型阳极氧化铝膜, 纳米

## MEASUREMENT OF NANOSCALE POROUS ANODIC ALUMINA BY SEM AND AFM

REN Gang<sup>1,†</sup> XU Ru-Qing<sup>2</sup> HAN Li<sup>1</sup> CHEN Hao-Ming<sup>1</sup>

(1 Laboratory of SPM, Department of Physics, Tsinghua University Beijing 100084, China)

(2 Center for Atomic and Molecular Nanosciences, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** The fabrication of nanoscale materials with porous anodic alumina (PAA) is an important research topic for which it is necessary to measure the topography of PAA with high accuracy. The influence of gold plating on samples and the measured scanning electron microscopy results are presented. Then, the method to measure PAA nondestructively by atomic force microscopy is investigated. The various results under different measuring modes are compared, and the influence of the "tip-surface convolution" on the results is revised. The significance of this research is not only in the porous anodic alumina research field but also in the measurement of nanoscale porous materials.

**Key words** AFM, SEM, porous anodic alumina, nanoscale

## 1 引言

在小电流、恒温、酸性反应溶液中对高纯铝进行阳极氧化,可以得到高密度、高纵横比、同生长方向的纳米微孔阵列——多孔型阳极氧化铝膜(porous anodic alumina, PAA)<sup>[1]</sup>,其孔径一般为数十个纳米,孔深由反应条件控制,可达几十微米,典型孔密度为 $10^9/\text{cm}^2$ 到 $10^{11}/\text{cm}^2$ .由于这种纳米微孔阵列的特殊构造非常适合制备一维纳米材料,从而成为近几年国际研究的热点.如果将金属和半导体沉积

到孔中,可以得到金属和半导体的纳米线阵列.这种纳米线阵列在光谱性质和磁学性质上都显示出明显的量子效应<sup>[2-5]</sup>.将催化剂沉积到孔中,则可以大大提高催化剂的催化效率,同时避免了催化剂的堵塞现象.如果再配合采用CVD生长的方法,还能够得到碳纳米管的阵列<sup>[6-8]</sup>.在孔中用CVD的方法按照一定工艺步骤生长材料,可以得到高密度的纳米场发射阵列和纳米电容阵列<sup>[9,10]</sup>.利用二次复制的方

\* 2002-05-13收到初稿,2002-06-11修回

† 通讯联系人, E-mail: wxf-dmp@mail. tsinghua. edu. cn

法,还能够将这种特殊的体结构复制,得到其他材料的纳米微孔结构<sup>[11,12]</sup>。最近人们又开始将多孔型阳极氧化铝膜技术、常规光刻纳米加工技术和分子束外延技术相结合,制备单电子晶体管和室温单电子存储器<sup>[13]</sup>。

在利用多孔型阳极氧化铝膜(PAA)制备纳米结构时,准确地测量纳米微孔的形貌特征是必不可少的。目前这种测量主要依赖于扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)和透射电镜(transmission electron microscope, TEM)来实现。但是,由于氧化铝是一种非导电材料,因此在使用扫描电镜测量前需要对样品进行镀膜处理。这种镀膜处理不可避免地会对原样品造成损伤,从而导致测量结果的误差,还有可能对后继工艺产生不利影响。透射电镜对于样品的导电性基本上没有要求,但是其制样过程复杂。对于PAA这种脆性极大的样品,制样更是极为困难。因此,目前非常需要一种无损、简便、准确的PAA形貌表征方法。

原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)是一种利用探针和样品表面之间的原子间作用力,表征样品表面特征的仪器<sup>[14]</sup>。它的横向分辨率可达1nm,纵向分辨率可达0.1nm。对样品的导电性没有任何要求,也无需进行特殊的制样处理。国内外已经有少量利用AFM表征PAA表面形貌的报道,但是有关这方面的系统研究还很少。Sui等对于AFM在Contact和Tapping两种模式下的测量结果进行了比较分析<sup>[15]</sup>,但是对于针尖形状造成的图像失真的问题仍没有提出解决方案。

本文首先对利用SEM表征PAA表面形貌的方法进行了研究,对比了镀膜前后SEM图像的区别,证实了镀膜处理确实会明显影响SEM的测量结果。然后,又比较了AFM在不同测量模式(Contact模式、Tapping模式、Phase图像)下对PAA表面形貌的测量结果,并且利用Reiss模型对“针尖-样品卷积效应”进行了修正,得到了真实的样品形貌图像。值得指出的是,本文的结论不仅限于多孔型阳极氧化铝膜(PAA)样品,对于纳米多孔材料的测量都有普遍的参考价值。

## 2 实验仪器和方法

本实验中使用的多孔型阳极氧化铝膜是利用99.99%的高纯铝箔,经过高氯酸-乙醇混合溶液电解抛光后,在4%的草酸溶液中,20V直流电压下,利用阳极氧化的方法制得。SEM测量中使用的

电镜为德国LEO 1530扫描电镜,电镜的标称分辨率为1nm(30kV)。在电镜测量前,先对样品进行镀膜处理。镀膜材料为金,镀膜设备为Eiko 1B-3离子镀膜机,标称镀膜速率为10nm/3min。镀膜前,先利用遮掩层(如胶带等)将一部分样品遮掩起来,这样镀膜后就可以形成镀膜区域、非镀膜区域和过渡区域三个部分,如图1所示。镀膜时间约90s,膜厚约5nm。然后去除遮掩层,在扫描电镜下分别观测三个区域的多孔型氧化铝膜的形貌特征。对于同一块样品,由于其各处的制备条件相同,样品各处的孔径和孔分布也基本相同。因此,观察到的扫描电镜结果的差异反映的是镀膜处理造成的影响,而非样品本身不同所造成的差异。

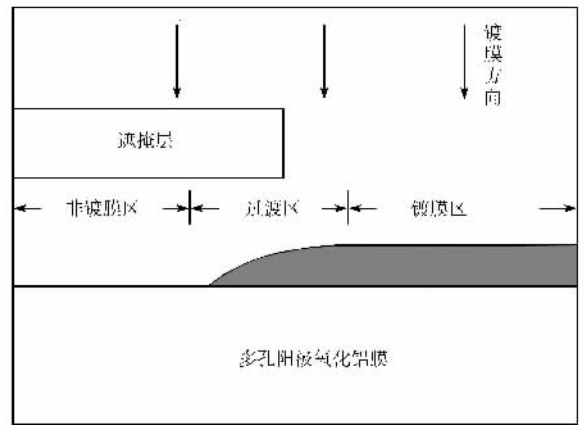


图1 利用遮掩层镀膜的示意图

实验中使用的AFM是美国DI公司的Nano-scope IIIa型扫描探针显微镜,使用的针尖为俄罗斯生产的Ultrasharp针尖和DI公司的TESP针尖。Ultrasharp针尖为三角形横梁结构,针尖形状为圆锥形,锥角为20°。尖端可近似为圆球状,尖端曲率半径约10nm。TESP针尖为直横梁结构,针尖形状为四棱锥形。尖端可近似为圆球状,尖端曲率半径约6nm。为了便于比较,所有的AFM测量对象都是非镀膜区域的样品。在用AFM观测前,要用氮气对样品进行干燥,此外无需其他特殊处理。

## 3 结果及讨论

### 3.1 SEM的观测结果和讨论

图2(a)为镀膜区域样品的SEM像。观察图像我们发现,测得的孔形状各异,绝大多数为圆形,另外一些为椭圆形、三角形和梯形。孔径范围为4—

15nm,平均孔径为11nm.图2(b)为未镀膜区域样品的SEM像.图像很不清晰,这是因为氧化铝为非导电材料,直接在SEM中观测的过程中产生了电荷积累效应,从而影响了电子二次成像的效果.图中孔的形状基本为圆形,孔径范围为18—37nm,平均孔径为27nm.图2(c)为过渡区域的SEM像,由于镀有导电膜,图像的清晰度较之未镀膜前有了很大改善.孔径范围为16—33nm,平均孔径为24nm.比较上面的结果可以看出,镀膜对于多孔型阳极氧化铝膜的扫描电镜测量确实会有很大影响.这种影响主要表现为孔径测量结果偏小.这是因为在纳米多孔材料上进行镀膜处理后,很难在样品表面形成连续均匀的镀膜层.镀膜材料部分遮掩了孔洞的原始特征,从而造成了孔径偏小.因此我们认为,在测量纳米尺度的微孔材料时,对于镀膜后的扫描电镜测量结果应当持谨慎的态度.

### 3.2 AFM的观测结果和讨论

原子力显微镜(AFM)是利用针尖和样品之间的原子间作用力,表征材料表面特征的仪器.根据需要,可以选择不同的工作模式.本实验中主要用两种工作模式:接触测量模式(contact mode)和轻敲测量模式(tapping mode).接触测量模式是指通过反馈控制,使探测针尖和样品之间保持大小相同的相互作用力,通过记录“针尖-样品”相互作用力的等位面,得到样品的表面特征.轻敲测量模式则是指利用驱动电压使针尖处于受迫振动状态,通过记录测量过程中针尖的振幅变化来得到样品的高度特征(height data),通过记录测量过程中针尖的振动相位的变化来得到相位数据(phase data).

#### 3.2.1 接触测量模式和轻敲测量模式的测量结果和讨论

图3(a)(b)分别是在接触测量模式和轻敲测量模式下得到的未镀膜的PAA的AFM图像.由图中可以看出,AFM可以对PAA的纳米微孔进行有效的表征,但测得孔径明显偏小(平均孔径分别为13nm和15nm).这是因为虽然AFM的针尖非常锐利,但是在测量尺度和针尖尺度相近的纳米多孔材料时,针尖形状会明显影响测量结果,称为“针尖-样品卷积效应”.

我们用图4来说明了这个问题<sup>[16]</sup>,当针尖探测表面起伏较大的样品时,针尖-样品的接触点不是针尖的顶点 $I$ ,而是针尖-样品距离最近的点 $S$ ,因此应当记录下 $S$ 点为样品表面的一个位置点.但AFM判断样品表面的形貌是以针尖顶点 $I$ 的移动

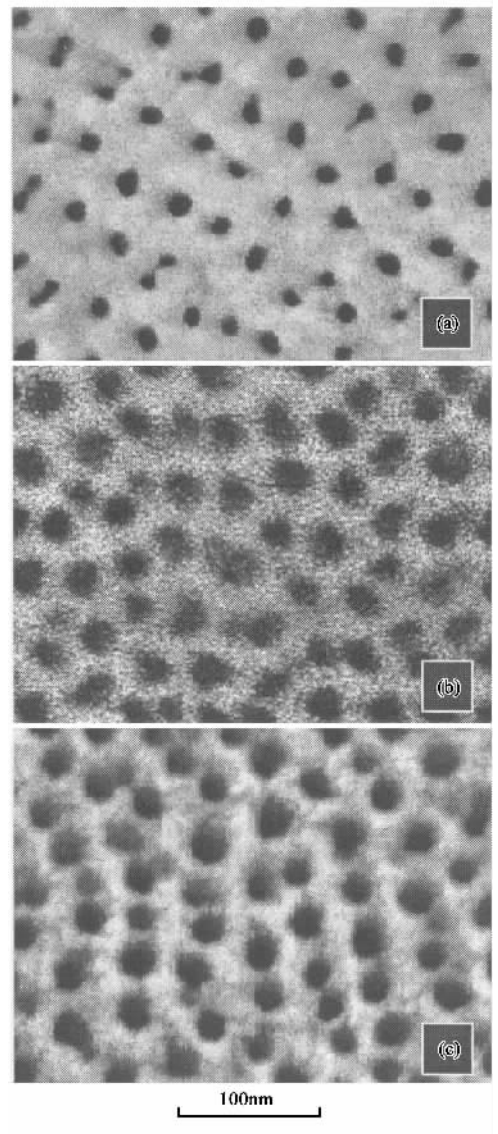


图2 多孔型阳极氧化铝膜的SEM图像  
(a)镀膜区域 (b)非镀膜区域 (c)过渡区域

为依据的,因此AFM将 $I$ 点认为是样品表面的一个点.这样就造成了测量的偏差.对于凸起的形貌,这种偏差会造成图像的“放大效应”;对于凹陷的形貌,会造成图像的“缩小效应”.

为了得到真实的图像,我们参考Reiss的模型对图像进行还原,以尽量消除“针尖-样品卷积效应”造成的图像失真.上文已经提到,在AFM对样品形貌进行测量时,“实际接触点” $S$ 和针尖顶点 $I$ 的位置差异是造成测量图像失真的主要原因.Reiss认为,如果已知针尖形状,则可以利用测量得到的图像数据和针尖形状函数,计算出“实际接触点” $S$ 的位置,继而利用“实际接触点” $S$ 重新构建样品的实际形貌<sup>[16]</sup>.

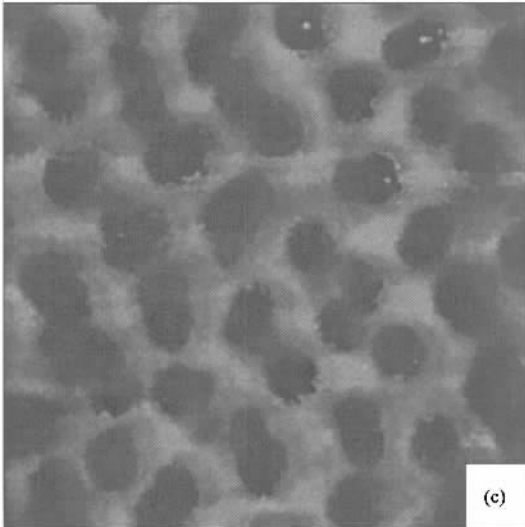
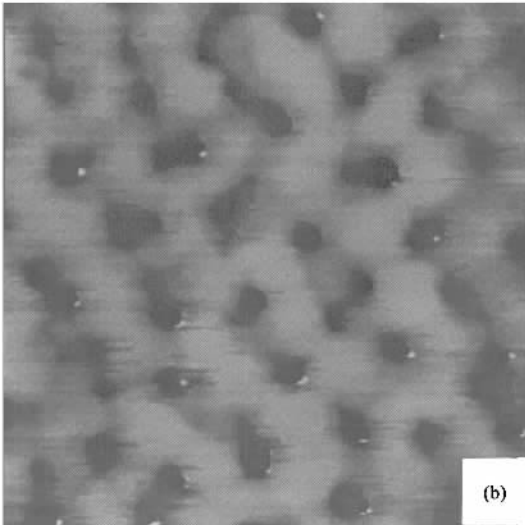
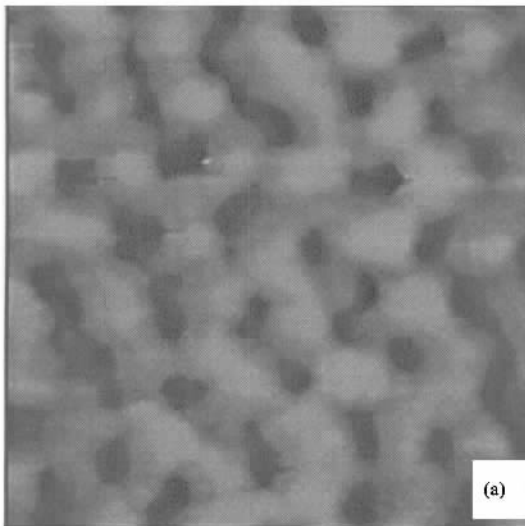


图3 纳米多孔型阳极氧化铝膜的 AFM 图像  
 (a)接触测量模式 (b)轻敲测量模式;  
 (c)Reiss 方法修正后的图像

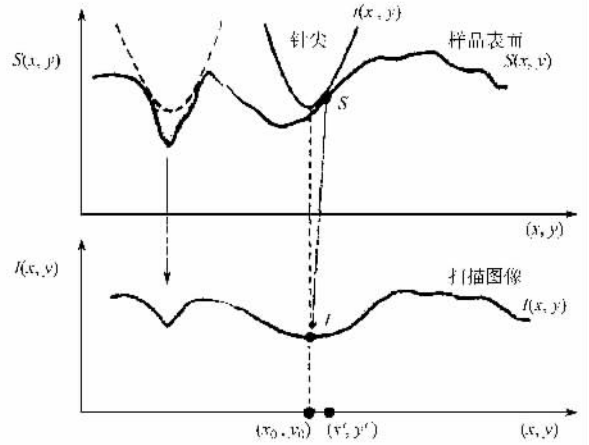


图4 AFM 扫描起伏较大的样品的“针尖 - 样品卷积效应”

我们设“针尖 - 样品”的实际接触点位置为  $S = [x', y', i(x', y')]$  ,而此时仪器记录的样品位置为针尖顶点  $I = [x_0, y_0, i(x_0, y_0)]$  ,一般来说  $x' \neq x_0, y' \neq y_0, i(x', y') \neq i(x_0, y_0)$  .若已知针尖形状为  $i(x, y)$  ,则需要对图像的每一点进行如下的修正:

$$\begin{aligned} x_0 &\longrightarrow x', \\ y_0 &\longrightarrow y', \\ i(x_0, y_0) &\longrightarrow i(x', y'). \end{aligned} \quad (1)$$

当 AFM 的针尖在样品表面扫描时,由于针尖和样品之间的距离很小,可以认为针尖和样品在接触点  $S$  处相切(如图 4),在  $S$  点处针尖和样品有着共同的切平面,此时针尖沿此切面方向运动.由于一般认为针尖为刚性物体,则此时针尖顶点  $I$  也沿此切平面方向运动.由于 AFM 图像记录的是针尖顶点  $I$  的运动轨迹,因此此时图像的导数和针尖在  $S$  点的导数相同.对于轴对称形状的 AFM 针尖,设在针尖坐标系中,针尖顶点坐标为  $(0, \rho, 0)$  ,接触点坐标为  $T = [\Delta x, \Delta y, i(\Delta x, \Delta y)]$  ,由于导数和坐标系无关,有

$$n_i(x_0, y_0) = \left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{\partial i}{\partial x} \right|_{x=x_0} \\ \left. \frac{\partial i}{\partial y} \right|_{y=y_0} \\ 1 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{\partial t}{\partial x} \right|_{x=\Delta x} \\ \left. \frac{\partial t}{\partial y} \right|_{y=\Delta y} \\ 1 \end{array} \right\} = n_i(\Delta x, \Delta y). \quad (2)$$

这样,我们就可以按照如下步骤计算针尖 - 样品的实际接触点  $S$  和图像记录点  $I$  之间的差异  $[\Delta x, \Delta y, i(\Delta x, \Delta y)]$  :

(a) 计算图像上每一点的导数  $I = [x_0, y_0, i(x_0, y_0)]$  的导数  $n_i$  ;

(b)利用(2)式找出针尖上对应的点  $T = [ \Delta x , \Delta y \ \kappa( \Delta x \ \Delta y ) ]$  ;

(c)求出针尖-样品的实际接触点为

$$S = [ x_0 + \Delta x \ y_0 + \Delta y \ \kappa( x_0 \ y_0 ) + \kappa( \Delta x \ \Delta y ) ] \quad (3)$$

从而使(1)式的转换得以实现:

$$\begin{aligned} x_0 &\longrightarrow x' := x_0 + \Delta x , \\ y_0 &\longrightarrow y' := y_0 + \Delta y , \end{aligned} \quad (4)$$

$$\kappa( x_0 \ y_0 ) \longrightarrow \kappa( x' \ y' ) := \kappa( x_0 \ y_0 ) + \kappa( \Delta x \ \Delta y ) .$$

图3(c)是利用上述方法还原后的图像.通过比较图3(a)、图3(b)和图3(c)不难发现,图中的孔径和修正前有明显不同,孔径范围为15—33nm,平均孔径为22nm,这个结果是比较接近实际情况的.我们认为,在利用AFM测量纳米多孔材料时,“针尖-样品卷积效应”对于孔径的测量结果有较大影响,对此应当给予充分的重视.Reiss方法是一种消除“针尖-样品卷积效应”的有效方法.

### 3.2.2 Phase 像的测量结果和讨论

AFM 工作在轻敲测量模式下时,针尖在本征频率的驱动电压下受迫振动,由于针尖和样品之间的相互作用,针尖的实际振动相位和驱动电压的相位之间有一定的差值.记录下这个差值,得到的图像被称为“Phase 图像”.Phase 图像产生的原因比较复杂,一般认为是针尖敲击样品时能量耗散所造成的<sup>[17,18]</sup>.Phase 图像一般用来表征样品的硬度、弹性、粘性等特征.虽然人们还没有完全认识Phase 图像,但是在实践中Phase 图像已经表现出了很多特殊的优势,日益受到人们的重视.我们在用Phase 图像表征多孔型阳极氧化铝膜时,发现了一些特殊的现象.图5(a)(b)分别为利用TESP 针尖在轻敲测量模式下得到的样品高度图像和Phase 图像.对比两个图像不难发现,在高度形貌上呈现较低高度的孔洞部分,在Phase 图像上却呈现为较大的相位偏移,两者有很好的对应关系.图6是图5的截面分析图.

首先我们观察图6(a),AFM 测量的孔洞形状在底部近似为锥形,这是因为在针尖深入孔洞后,和样品接触的是针尖的侧壁(如图7所示),因此截面图分析反映的是针尖侧壁的形貌,而非样品孔洞的形貌.实验中使用的TESP 针尖为棱锥形,所以图像的截面分析图也表现为锥形.再来观察图6(b),可以看到针尖在孔洞部分的相位偏移是相等的,形成了一个平台状的区域,这与高度图像的截面形态有很大差异.这是因为当针尖下探到一定深度时(A

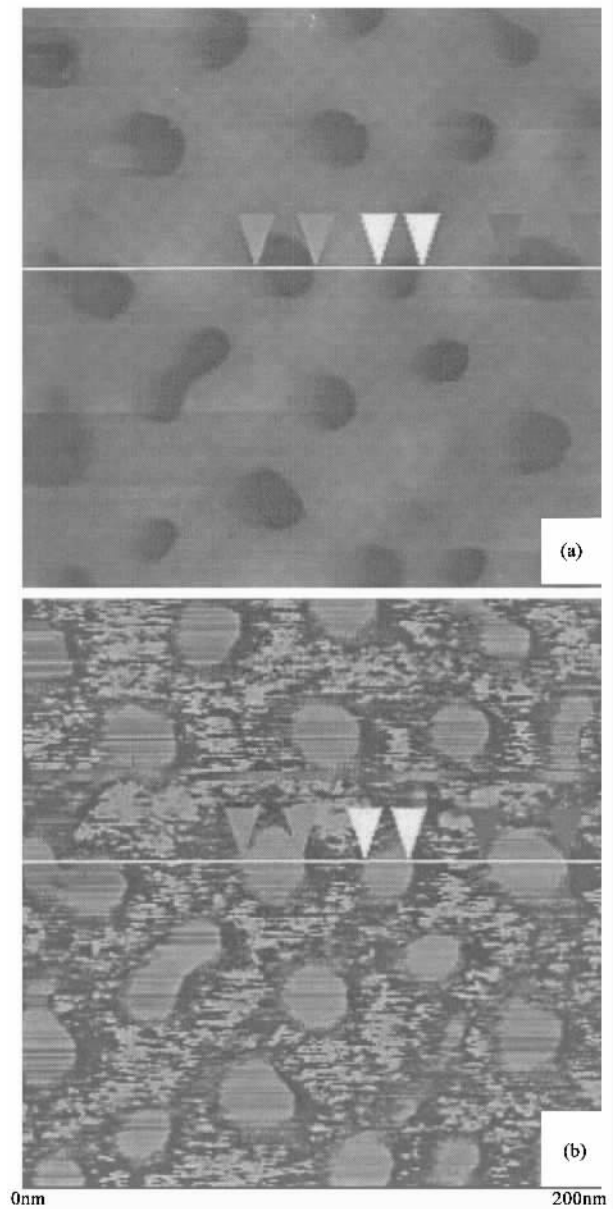


图5 多孔型阳极氧化铝膜的 AFM 图像(轻敲测量模式)  
(a)高度像 (b)Phase 像

点)针尖侧壁开始接触样品.在针尖继续下探的过程中,针尖和样品的相互作用情况完全相同,因此各点的Phase 偏移相等,在Phase 图像上表现为平台状.考虑到针尖的形状,则孔洞的真实孔径为  $d_{\text{hole}} = d_t + d_{\text{phase}} + d_l$ ,其中  $d_t = R \times \cos\theta$ ,  $d_{\text{phase}}$  为 phase 图像中的孔径.经过统计,利用Phase 像测得的孔径范围为17—35nm,平均孔径为25nm,这个结果是比较客观准确的.

## 4 结论

通过以上的分析,我们可以得到如下结论:

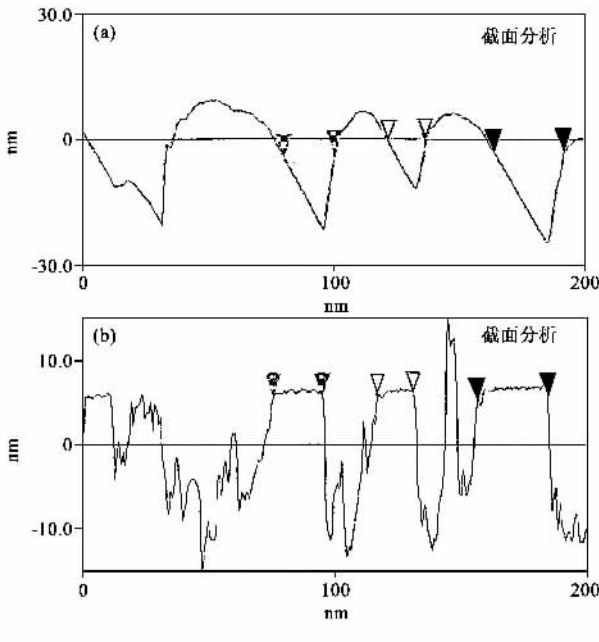


图6 AFM 图像的截面分析图  
(a)高度像 (b)Phase 像

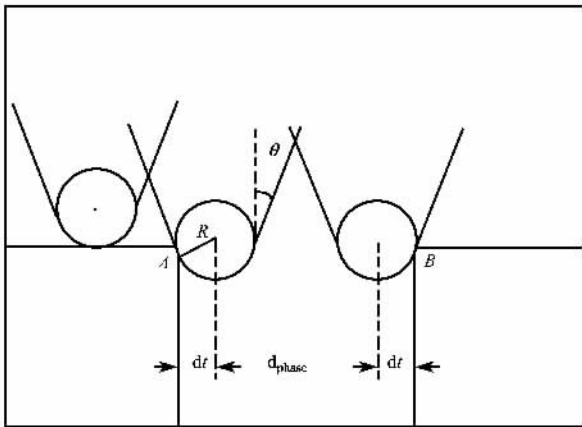


图7 针尖探测孔洞示意图  
(a)高度像 (b)Phase 像

(1)在利用 SEM 观测多孔型阳极氧化铝膜时,镀膜处理确实会对样品表面形貌的细微结构造成破坏,从而导致错误的测量结果. 因此对于镀膜后的纳米多孔材料的 SEM 观测结果,应当持谨慎的态度.

(2)利用 AFM 测量纳米多孔非导电材料时,不

需要对样品进行特殊处理,因而是一种理想的无损探测方法. 在接触测量模式和轻敲测量模式下,利用 AFM 都能得到清晰的形貌图像. 但是“针尖-样品卷积效应”会造成 AFM 图像测得的孔径偏小. 利用 Reiss 模型,可以有效地对“针尖-样品卷积效应”进行修正,得到真实的图像.

(3)利用 AFM 在轻敲测量模式下测量多孔型阳极氧化铝膜时,其 Phase 图像表现出了独特的特征:在孔洞部分的相位偏移相同,在 Phase 图像中表现为平台状结构. 通过对产生这种现象原因的分析,我们可以直接利用 Phase 图像得到样品的孔径信息.

参 考 文 献

[ 1 ] 马胜利,井晓天. 兵器材料科学与工程,1998,21(4):54 [ Ma S L, Jin X T. Ordnance Material Science And Engineering, 1998, 21(4) 54( in Chinese ) ]

[ 2 ] Foss C A, Martin C R *et al.* J. Phys. Chem., 1994, 98: 2963

[ 3 ] Black M R, Padi M, Cronin S B *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 77(25):4142

[ 4 ] Peng Y, Zhang H L *et al.* J. Appl. Phys., 2000, 87(10):7405

[ 5 ] Tanase M, Bauer L A, Hultgren A *et al.* Nano Lett., 2001, 1(3):155

[ 6 ] Parthasarathy R V, Martin C R. Nature, 1994, 369: 6478

[ 7 ] Kondo K, Kawanishi T, Ikenaga N *et al.* Fuel, 2001, 80(7):1015

[ 8 ] Yuan Z H, Huang H, Dang H Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 78(20):3127

[ 9 ] Holland E R, Li Y, Abbott P *et al.* Displays, 2000, 21(2-3):99

[ 10 ] Shelimov K B, Davydov D N. Appl. Phys. Lett., 2000, 77(11):1722

[ 11 ] Masuda H, Fukuda K. Science, 1995, 268: 1466

[ 12 ] Liang J Y, Chik H, Yin A J *et al.* J. Appl. Phys., 2002, 91(4):2544

[ 13 ] 王太宏,赵继刚,傅英等. 物理, 2002, 31(1):4 [ Wang T H, Zhao J G, Fu Y *et al.* Wuli(Physics) 2002, 31(1):4( in Chinese ) ]

[ 14 ] Binnig G, Quate C F, Gerber Ch. Phys. Rev. Lett., 1986, 56: 930

[ 15 ] Sui Y C, Saniger J M. Mater. Lett., 2001, 48: 127

[ 16 ] Reiss G, Schneider F, Vancea J. Appl. Phys. Lett., 1990, 57(9):867

[ 17 ] Tamayo J, Garcia R. Appl. Phys. A-Mater., 1998, 73(20):2926

[ 18 ] Magonov S N, Elings V, Whangbo M H. Surf. Sci., 1997, 375: 1385

更 正

本刊 2002 年第 12 期第 814 页左栏第 13 行“致恒武”应更正为“致桓武”. 特此更正, 并向作者和读者致以深深的歉意!

《物理》编辑部