

扫描近场红外显微镜光纤探针的腐蚀制法^{*}

张立源 李永贵 王 潜

(中国科学院高能物理研究所自由电子激光实验室 北京 100080)

(2001 年 2 月 23 日收到 2001 年 7 月 14 日收到修改稿)

红外光探针是扫描近场红外显微镜(SNIM)中的关键部件,由于探针的种类和材料不同,制作的方法也不同.一般制作光纤探针有两种方法,即热拉伸法和化学腐蚀法.这里叙述了一种化学腐蚀方法,介绍了怎么去除砷硒碲中红外光纤的聚酰胺表层和硫化硒夹层,以及芯层腐蚀成针尖状的具体方法和过程,并对短锥针探针制法进行了探索.最后用此探针在近场范围内探测了氮化镓样品的自由电子激光(FEL)反射谱.

关键词:扫描探针显微镜(SPM),近场红外扫描显微镜(SNIM),光纤探针

PACC:0760P,0779,6116P

1 引 言

以扫描隧道显微镜(STM)为代表的扫描探针显微镜(scanning probe microscopy,缩写为SPM)的出现,给显微技术带来了革命性的发展^[1,2]和应用^[3,4].自20世纪90年代以来,在SPM技术的基础上发展起来一种扫描近场光学显微镜(scanning near-field optical microscopy,缩写为SNOM).SNOM的显著特点是突破光学衍射极限限制,可以得到高分辨率的光学图像.它通常以一个纳米量级的微探针(如光纤探针)为探头,并应用SPM中的诸多技术,如微区定位、逐点扫描、图形处理等技术,在近场范围内(通常是一个波长范围以内)利用探头获取物体表面附近反映精细结构的非辐射光场信息,再把这些信息组合成光学图像.扫描近场红外光学显微镜(SNIM)是SNOM一个分支^[5],是SNOM技术在红外领域的应用,为获取高分辨信息,用于定位、扫描、近场探测的微探针是SNIM中非常关键的部分.

微探针的形式很多,大致分为两类:小孔探针和无孔探针,而小孔探针往往是光纤探针.当光纤探针至被测样品的距离一定时,光纤探针的通光小孔大小和针尖的锥角形状^[6],决定了SNIM的分辨率、灵敏度及传输效率.但是把红外光纤制成用于SNIM的微探针是比较困难的事,和可见光波段的光纤探

针制备相比,一方面适合中红外波段(2.5—25 μm)光纤种类太少.另一方面现有的红外光纤都比较脆,延展性和柔韧性很差,而且化学性质比较稳定.为降低光衰减,制成高质量红外光纤探针是比较困难的事.国外一些研究SNIM地方在探头方面采用了其他方式的光探针,如日本的Kawata等^[7]发展的球状棱镜探针,德国的Fischer等^[8]研制的探针四面体探针,以及最近Knoll等^[9]利用半导体(如硅)聚合物制成的无孔散射探针等.上述微探针的方案对于我们来说是不太可行,因为要求的制作工艺水平很高,需要专门的设备,又由于我们的SNIM设计选择了反射模式,最终采用光纤探针的方案.

在微探针研制过程中,要考虑下面两方面:一方面,必须使光探针的通光小孔尽可能小,另一方面,要使通过通光小孔的光流量尽可能的大,以得到高的信噪比.对于光纤探针,针尖端部直径愈小那么分辨率就越高,但是通光率将变小.另一方面要求探针锥尖部分越短越好,因为锥尖越长,光传播通过一个小于其波长的波导也就越远,这样光衰减就越大.所以,光纤探针制作中所追求的目标是得到一种针尖端部尺寸小和锥尖部分短的针尖^[6].

2 红外光纤探针的研制

在光纤探针制备方法上主要有两种:热拉伸法

^{*} 国家自然科学基金(批准号:69871030)资助的课题.

和化学腐蚀法.目前最易于处理的是硫族红外光纤,和其他红外光纤相比,延展性和柔韧性好,但在具体针尖制作上还是很困难,国外有人使用热拉伸法来拉制此类光纤探针^[10],得到探针的光通过率非常低(10^{-6}),因为它的锥尖部分较长.我们参考 Stanford 大学的化学腐蚀法^[11],也选用腐蚀法研制红外光纤探针.

2.1 红外光纤材料的选取

我们选用的光纤是美国 Benton, Garland 公司的硫族元素光纤 TX7502.它和国内其他公司生产的同类光纤相比,光纤具有很好的柔韧性,芯径也做得很细,红外区域透光性好和很好耐腐蚀性,如图 1 所示,为光纤在不同波长的透过率.图 2 为光纤的结构,这种光纤由三层组成:聚合物表层,中间 S-Se 包层和 As-Se-Te 内芯.内芯的直径为 $250\mu\text{m}$,S-Se 包层的厚度为 $100\mu\text{m}$,最外层的聚酰胺表层的厚度为 $75\mu\text{m}$,所以总的直径有 $600\mu\text{m}$.在制作光纤探针的过程中需要的器材有光学显微镜(最好选用的光源是蓝光),这样能够判断,是否完全除去了聚酰胺表层,在显微镜的观察下能够很容易地看到光纤的形状.

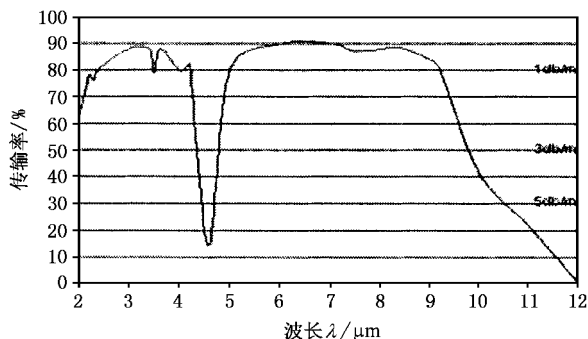


图 1 100cm 光纤在不同波长的透过率

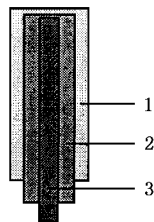


图 2 三层结构中的红外砷硒碲光纤结构示意图 1 为表层 2 为包层 3 为芯径

2.2 红外光纤探针腐蚀方法和步骤

1. 去除聚酰胺表层 去除聚合物可选用许多的有机溶剂,如甲醇,丙酮,四氯化碳等都能用来溶解表面层的聚酰胺,其中效果最好的溶剂是四氢丁一醇.但是这些溶剂很难完全溶掉聚酰胺,很容易在光纤表面附近形成一层聚酰胺薄膜,严重时甚至会完全阻止化学腐蚀液和中间包层的反应,因此去除聚酰胺是很关键的.具体方法是:把光纤浸泡在四氢丁一醇溶剂里 3—4min,就能完全溶解掉表层的聚酰胺,但是往往在中间 S-Se 包层表面残留有聚酰胺,这也对下步的腐蚀工作影响很大,当将光纤从四氢丁一醇溶剂里取出以后,需要马上超声清洗,直到清洗干净为止.

2. S-Se 包层的除去 把剥去表面层的光纤浸泡入 0.2mol 的 NaOH 溶液中,在室温下大约 18h 后,光纤放入 NaOH 溶液的部分一般将失去光泽,用实验室溶剂轻轻地洗刷,光纤的 S-Se 包层就被洗刷下来了.若光纤从 NaOH 溶液取出来太早,将不能洗脱第二层的 S-Se 包层,仍可放入溶液中再次浸泡.但要注意的是一点,光纤在溶液中不能浸泡太久(大于 24h),因为浸泡太久 NaOH 将腐蚀到内芯,这样就损坏光纤内芯,从而使光纤探针制作失败.还要注意的一点是,表面层的聚酰胺不要和 NaOH 溶液接触,这会使和聚酰胺接触处的内芯变得极脆,制成的探针将非常容易折断.

3. 内芯的腐蚀和探针的制成 把光纤的 As-Se-Te 内芯竖直地浸入腐蚀液,在室温下,光纤内芯的外壁和腐蚀液接触,逐渐向内腐蚀光纤,直到光纤内芯下部分脱落,最终形成针尖.我们所用的腐蚀液是种特殊的混合液,称为 piranha 溶液,即用浓硫酸和 30% 过氧化氢以 7:3 的比率混合而成.由于 piranha 溶液能和一般的有机物起剧烈化学反应,所以最好不要把 piranha 溶液储藏在封闭的容器中.腐蚀所需时间与 piranha 溶液存放时间长短,溶液温度,及被腐蚀的 As-Se-Te 内芯的直径有关.用新配制的 piranha 溶液在室温的条件来腐蚀直径为 $145\mu\text{m}$ 的内芯,所需的腐蚀时间大约为 30min,而用存放一个月的腐蚀液来腐蚀内芯,在室温下,却需 50min 左右.一旦光纤内芯下部分脱落之后,把光纤从腐蚀液中取出,在丙酮或乙醇中轻轻地洗去表面残留的腐蚀液,晾干即可.图 3 所示就是腐蚀成的探针.

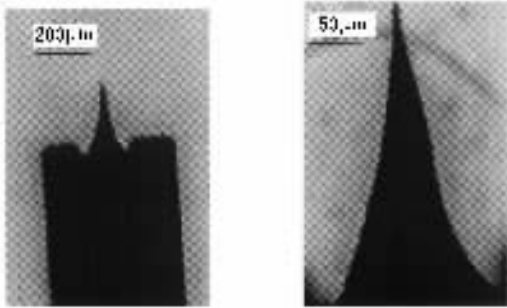


图 3 传统腐蚀法得到的探针图

2.3 短锥体探针的腐蚀

按传统腐蚀方法,要除去光纤的表层和保护层,最后放在腐蚀液中腐蚀.如图 4(a),由于毛细管现象使得位于液平面上部分也遭到腐蚀液的腐蚀,直接的结果是腐蚀成的探针针尖较长,将导致探针的通光率不高.如何得到高质量光纤探针,Raoul Stöckle 等^[2]使用一种叫(tube etching)方法,如图 4(b)和图 4(c)所示,而这种 tube etching 腐蚀方法的结果是:在光纤聚合物外衣的保护下(消除毛细管现象的不利影响),腐蚀过程在这个圆柱保护衣内逐级向上反应,最终形成表面光滑的大锥角探针.

为消除由于毛细现象带来的不利影响,我们进

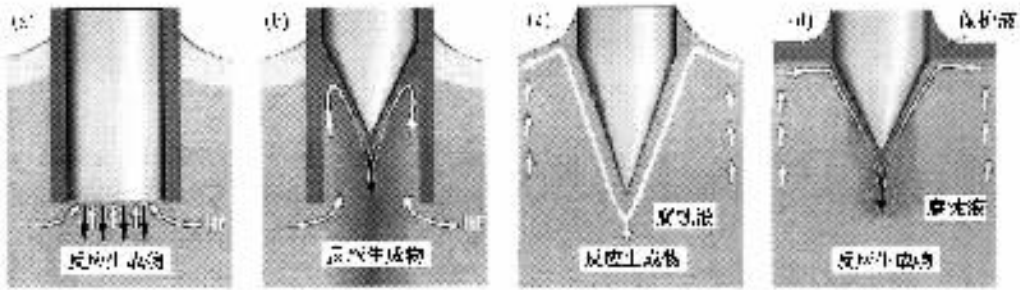


图 4 各种腐蚀法机理示意图

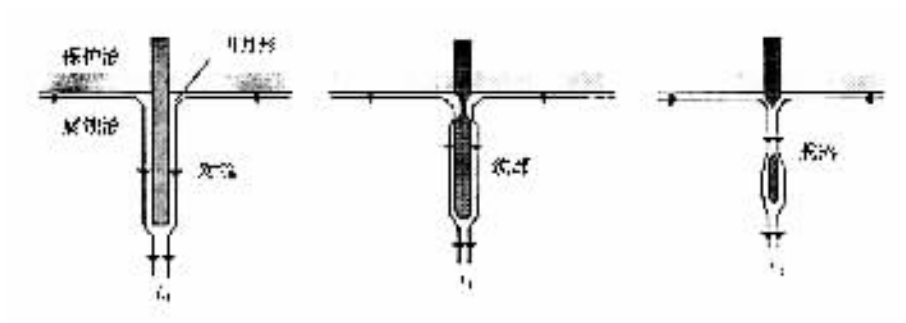


图 5 腐蚀过程示意图

一步做了探索,发展了一种双层腐蚀体系,在同一个容器里,装有双层腐蚀体系(见图 4(d)),下层是腐蚀液,上层是保护液.许多有机溶剂可以作为保护层,像甲苯, CCl_4 , 二甲基硅氧烷等.我们采用了四甲基十五烷作为保护层.然后把光纤的内芯浸入腐蚀体系中,在室温下,光纤的内芯在两层液体的接触部将向内成月牙形的腐蚀,下部一旦脱落之后,通过洗刷同样得到大锥角的探针.

3 双层腐蚀体系机制及总结

由于针尖的形成是由化学腐蚀所决定的.我们做了如下解释:如图 5 所示,在 t_0 时刻腐蚀液开始腐蚀光纤内芯表面,内芯材料溶解到腐蚀液中,使得这部分腐蚀液比重增大,在重力作用下下沉,溶液在光纤表面附近形成液流,而在液平面附近的溶液得到较高浓度腐蚀液的补充,因而腐蚀速度较快,这相当于溶液的动态部分相对静态部分浓度要大些,所以导致接近液平面的光纤部分要比其他部分的腐蚀得快.结果是在腐蚀过程中如 t_1 所示,在液面附近向内形成弯月面凹,形成颈脖效应.在 t_2 时刻,形成的颈脖越来越小,以至在重力作用下脱落,最终形成针尖.我们试图通过改变温度(20—60℃)和腐蚀液

的浓度等观察温度和浓度的变化对它的影响,发现在最终针尖形状形成上未出现异常情况,而只在腐蚀反应时间发生变化,因而可排除这两个因素影响的可能.但如在腐蚀的过程中,改变腐蚀流动状态(通过搅拌),就得到了如图 6(a)一样的不规则探针,而图 6(b)是静置腐蚀的结果,说明腐蚀结果由腐蚀液的流动状态所决定.而图 6(c)和 6(d)分别是直接腐蚀和在双层腐蚀液体体系腐蚀的结果,可以看出图 6(c)探针表面不光滑,对称性不好,它的锥角也较图 6(d)略小,而图 6(d)无论锥角还是表面较图

6(c)好得多.其针尖锥角大小约为 21° — 26° ,尖端直径能达到 150nm (远小于 $10\mu\text{m}$).我们用二氧化碳激光器,以相同的光强分别聚焦到平头光纤和光纤探针上,分别测得它们在输出端的探测器输出值,它们的比值就是通光率,结果说明在波长 $10.6\mu\text{m}$ 通光率达到 10^{-4} ,比热拉伸法制成的探针通光率高.另外,这种腐蚀法优点是制作稳定性和重复性好.其缺点是,腐蚀过程对振动十分敏感,及对温度变化也略有影响.

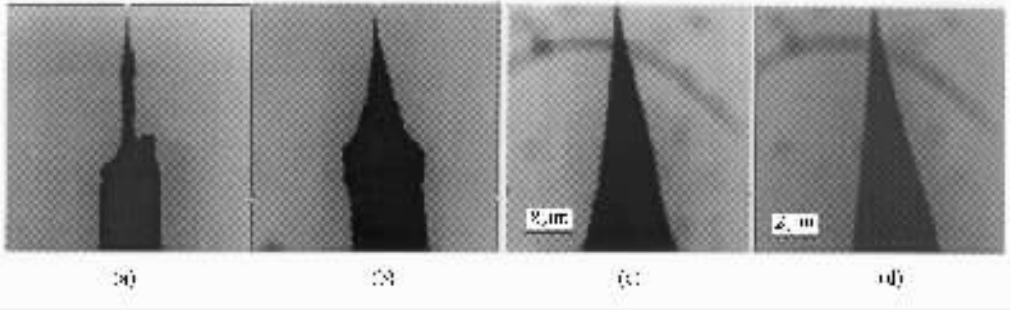


图 6 在不同条件情况下腐蚀成的光纤探针

4 氮化镓的自由电子激光反射近场光谱

为验证探针探测近场微区反射信号的能力和效果,我们以自由电子激光(FEL)为光源,用上述制法制作的探针为探测探头,在近场区域,对氮化镓样品的微区反射信号进行探测.近场逼近方面,我们用普通光学显微镜改装成的逼近装置,在高倍显微镜(放大倍数 400 倍)下,可以观测到针尖在样品氮化镓玻璃像方有一成像,调节探头上压电陶瓷的伸缩,使针尖和它在样品所成的像刚好接触,这时可认为,针尖到样品的距离为零.然后使用美国 Oracle 公司生产精度为 $0.1\mu\text{m}$ 的步进电机推动样品台后退,这样后退距离就是探针和样品的距离.我们选择了 $5.4\mu\text{m}$,这小于实验中 FEL 调谐范围(9— $12.5\mu\text{m}$),对于这个波段来说,已经是近场范围了.我们对探测器对应每个波长的输出进行记录,证实该样品在这个区域有吸收共振峰的存在,图 7 为在北京自由电子激光(BFEL)照射到氮化镓样品表面的微区反射近场光谱信号图.实验发现除了在 10.24 (峰), 11.3

(峰), $10.8\mu\text{m}$ (谷)和用傅里叶红外谱仪测得的完全一致,还在 9.32 , $11.44\mu\text{m}$ 等处出现新的反射峰,这个现象有待进一步的研究.但从本次实验测量来看,我们的探针是能在红外近场范围内进行有效的探测,符合 SNIM 装置上要求.

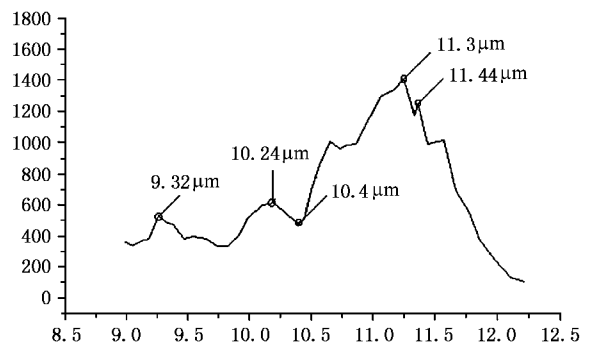


图 7 氮化镓 BFEL 的近场反射光谱实验

作者对 BFEL 装置运行组成员,王明凯、吴刚、杨学平、范耀辉等在光谱实验中的帮助表示感谢.

- [1] G. Binning , H. Rohner , *Helv. Phys. Acta.* , **55**(1982) , 726 .
- [2] E. Betzig , J. Trauman , T. D. Harris *et al.* , *Science* , **251**(1991) , 1648 .
- [3] L. Wang *et al.* , *Acta Phys. Sin.* , **50**(2000) , 517(in Chinese) [汪雷等 , *物理学报* , **50**(2000) , 517].
- [4] X. Y. Zhao *et al.* , *Acta Phys. Sin.* , **48**(1999) , 94(in Chinese) [赵学应等 , *物理学报* , **48**(1999) , 94].
- [5] S. L. Zhang , Scanning Near-Field Optical Microscopy and Its Application(Science Press , Beijing , 2000)(in Chinese) [张树霖 , *近场光学显微镜及其应用*(科学出版社 , 北京 , 2000)].
- [6] Q. Zhou *et al.* , *Acta Phys. Sin.* , **49**(2000) , 210(in Chinese) [周庆等 , *物理学报* , **49**(2000) , 210].
- [7] T. Nakano , S. Kawata , *Optik(Stuttgart)* , **94**(1993) , 159 .
- [8] U. C. Fischer , J. Koglin , H. Fuchs , *J. Microscopy* , **176**(1994) , 281 .
- [9] B. Knoll , F. Keilmann , *Nature* , **399**(1999) , 160 .
- [10] M. K Hong , S. Erramilli , P. Huie , G. James , A. Jeung , *Proc. SPIE* , **54**(1996) , 2863 .
- [11] M. A. Unger , D. V. Palanker , *Rev. Sci. Inst.* , **69**(1998) , 2988 .
- [12] R. Stockle , C. Fokas , V. Deckert , R. Zenobi , *Appl. Phys. Lett.* , **75**(1999) , 160 .

PREPARATION OF OPTICAL PROBES FOR SCANNING NEAR-FIELD INFRARED MICROSCOPY BY ETCHING METHOD*

ZHANG LI-YUAN WANG QIAN WU JIN LI YONG-GUI

(*Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*)

(Received 23 February 2001 ; revised manuscript received 14 July 2001)

ABSTRACT

The infrared probe is the pivotal part of scanning near-infrared microscopy. The fabrication methods of it are different according to the different kinds of materials , most popular up to now is the adiabatic pulling of optical fibers during heating with CO₂ laser and afterwards chemical etching. In this paper , a method of etching is presented ; how to deal with the polymer and to strip away the Se-S layer , and how to etch inner core into a high quality tip are introduced in details. The production of large cone angles and smooth probe is further studied , Finally , we use the Beijing free electron laser as light source , The spectrum signals of GaN varying with different wavelengths were detected and analyzed under the near-field condition , and obtained the primary result .

Keywords : scanning probe microscopy , scanning near-infrared microscopy , infrared probe

PACC : 0760P , 0779 , 6116P

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69871030).