

# 动态化学腐蚀法制备大锥角近场光纤探针<sup>\*</sup>

孙家林<sup>†</sup> 田广彦 李 勤 赵 钧 郭继华

(清华大学物理系, 单原子分子测控教育部重点实验室, 北京 100084)

谢爱芳 张泽渤

(中国科学院物理研究所光物理实验室, 北京 100080)

(2000 年 5 月 23 日收到, 2001 年 7 月 4 日收到修改稿)

基于液压传递原理, 设计出一种用动态化学腐蚀法制备大锥角近场光纤探针的装置. 实验结果表明, 在传统的化学腐蚀法制备光纤探针的过程中, 通过控制腐蚀液液面的上升速度, 可以有效地控制探针针尖的形状以及锥角的大小. 在此基础上, 还论述了分步控制光纤与腐蚀液液面的相对位移的方法在大锥角光纤探针的制备中所具有的独特优越性. 利用所制备的大锥角近场光纤探针在扫描近场光学显微镜上对直径为 200nm 的小球进行探测, 其力学像证实该探针具有较高的形貌分辨率(约为 50nm).

关键词: 动态化学腐蚀法, 大锥角, 近场光纤探针

PACC: 4281P, 0760P, 0779

## 1 引 言

近年来, 扫描探针显微镜及其家族中的新成员——扫描近场光学显微镜(SNOM)正在不断地得以完善, 它在物理学、化学、材料科学、生命科学、光学微加工以及光谱测量等诸多领域里的应用日益广泛<sup>[1-5]</sup>, 其中利用 SNOM 对纳米尺度的低维介观体系进行光谱研究, 将是 SNOM 在新世纪中最具应用前景的发展方向<sup>[6-8]</sup>. 如今, 在纳米尺度的光谱探测中, 如何有效地提高所采集光谱信息的强度和光学分辨率, 成为 SNOM 改进工作中的首要问题, 研究表明, 其解决的根本途径就是尽量提高被测样品表面近场光学信息的收集效率. 从另一方面讲, 当前影响 SNOM 广泛应用的一个重要因素就是如何完善探针的制备工艺, 可重复地大量制备出尖端尺度小、形状确定、光收集效率高的微探针. 通过计算, 针尖短、锥角大的探针比针尖长、锥角小的探针更能满足收集近场信息的要求.

本文基于液压传递原理, 设计出一种用动态化学腐蚀法制备大锥角近场光纤探针的装置, 即在传统的化学腐蚀法制备光纤探针的过程中, 通过控制腐蚀液液面的上升速度, 可以有效地控制探针针尖

的形状以及锥角的大小, 利用这种方法制备的光纤探针, 针尖尺度小于 70nm, 并且可制备多种锥角的探针. 有关大锥角光纤探针制备的方法, 国内尚未见相关报道.

## 2 化学腐蚀法原理介绍

### 2.1 传统的化学腐蚀法

传统的化学腐蚀法<sup>[9]</sup>制备光纤探针的原理如图 1 所示. 腐蚀液由浓度为 40% 的氟化氢( $\text{NH}_4\text{F}$ )溶液、40% 的氢氟酸(HF)和去离子水按一定的体积比配制而成, 其中 HF 为腐蚀剂,  $\text{NH}_4\text{F}$  为缓冲剂, 腐蚀液中 HF,  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液和去离子水的体积比为 1:1:1.5. 腐蚀液装在透明度较好的塑料容器中, 在腐蚀液的上方再注入约为 3mm 厚度的油脂作为密封层来防止腐蚀液的挥发. 腐蚀前将光纤端部的有机保护层剥去, 经过严格清洁处理后用光纤架固定, 光纤的端部插入腐蚀液面下少许, 调节光纤架使光纤垂直于液面. 伸入腐蚀液内的光纤将被完全腐蚀掉, 靠近液面的部分因浸润现象吸附少量腐蚀液, 通过吸附力、重力和表面张力的平衡使腐蚀液液面在光纤处形成弯曲(图 1(a)), 这样随着时间的推移, 光纤

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 19890380-7 和 69808003)和北京市自然科学基金(批准号: 2992018)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: jlsun@mail.tsinghua.edu.cn

在弯曲液面处逐渐呈现倒立的近似圆台形(图 1 (b)),其下部光纤变成圆柱形,最终腐蚀至圆柱部分刚刚脱落时,一个倒立的近似圆锥形针尖便形成了

(图 1(c));之所以称之为近似圆锥形是因为圆锥的侧面具有一定的弧度.整个腐蚀过程在室温下大约经过 170min,若环境温度升高,腐蚀时间会缩短.

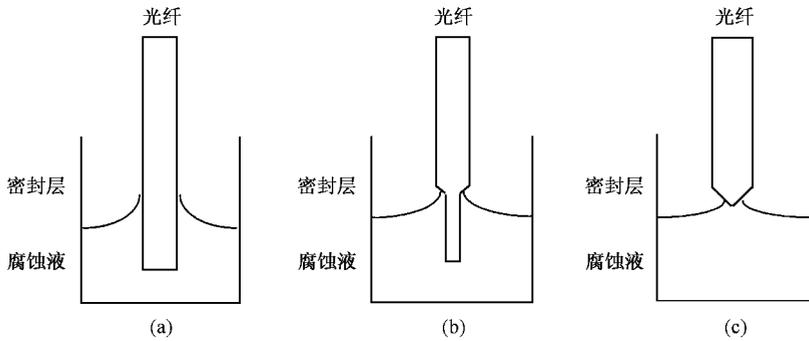


图 1 传统化学腐蚀法制备探针原理图

### 2.2 动态化学腐蚀法制备光纤探针

通常探针针尖的尺度与它的近场光收集率成正比,针尖尺度越小,其近场光收集率越低;但 SNOM 既需要探针针尖尺度尽可能小,又需要探针针尖光收集效率尽可能高,可见两者彼此相互制约,最终达到都可以接受的条件.传统的化学腐蚀法制备的探针针尖锥角一般只有一个,不作特殊处理的探针锥

角较小,因此可以实现高分辨率探测,同时也决定它的近场光收集效率不会很高.动态化学腐蚀法<sup>[10]</sup>是在传统的化学腐蚀法腐蚀光纤的过程中,匀速控制光纤与腐蚀液面的相对位移(移动光纤),进而达到控制探针锥角的目的,其操作原理如图 2 所示.我们采用的方法是在动态化学腐蚀法原理基础上通过分步控制光纤与腐蚀液面的相对位移的方法(液面移动),制成大锥角、短锥尖的探针.原理如图 3 所示,

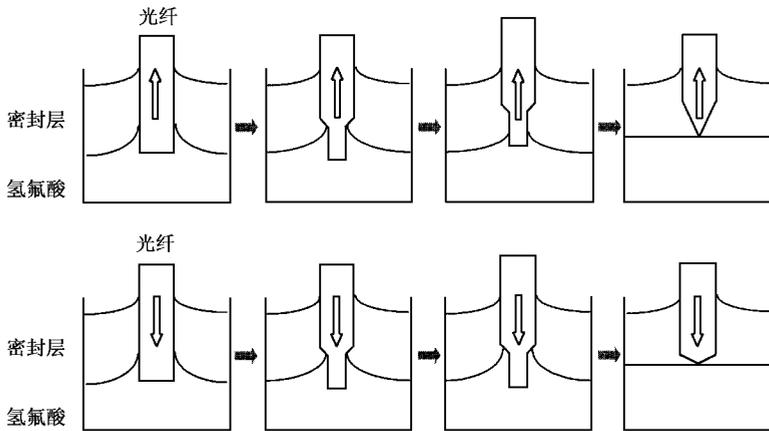


图 2 动态化学腐蚀法制备光纤探针原理图

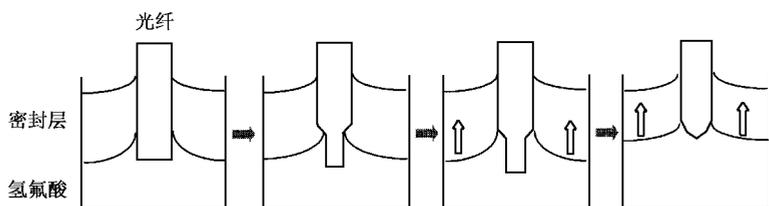


图 3 改进动态化学腐蚀法制备光纤探针原理图

具体分为两个步骤:第一,当光纤插入腐蚀液内以后,在一段时间里维持光纤与腐蚀液液面的相对稳定,其结果使光纤在弯液面处形成图 1(b)所示的近似圆台形;第二,控制腐蚀液液面向上作匀速运动,直至腐蚀液内的圆柱体脱落.这样光纤经第一步腐蚀出现的圆台部分会变成大角度圆锥,而在第一步中未被腐蚀但在第二步中被腐蚀液侵蚀的地方将变成规则的圆台形.

### 3 实验装置

为了实现上述步骤制备大锥角、短锥尖的探针,我们特制了一套制备装置,结构如图 4 所示.通过液压传递原理,利用微量进样器从进液管注入少量液体,其结果使外筒中的液面上升.这里应当注意,因为进液管较细,其侧臂有一定的毛细作用,使得平衡时进液管中的液面总是高于外筒中的液面.在内筒的下部侧面对称地开出两个小孔,即连通孔,它与内外筒相连,可以自由传递液体,这样,内筒中的液面会随着外筒液面的升高而升高,但由于连通孔很小,其内外筒之间的液体传递速度缓慢而近似匀速,又因内外筒都与大气直接相通,所以,其流速只取决于内外筒之液面高度差.这里设置内筒还有一重要功能,就是它能为内筒中液面起减震作用,防止外筒液面波动对其产生影响.

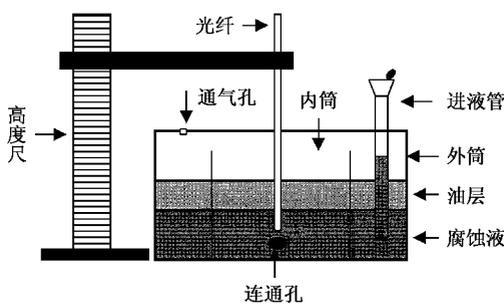


图 4 探针制备装置图

我们首先将 40% 的氢氟酸注入内外筒中,然后分别加入密封层(异辛烷),选择丝径为  $125\mu\text{m}$ 、芯径为  $5\mu\text{m}$  的单膜光纤,将其去掉外层有机包皮,垂直插入腐蚀液中并固定.在整个腐蚀过程中控制进液管中的液面高度,使得腐蚀液液面匀速而缓慢地上升,上升速度为  $1\mu\text{m}/\text{min}$ ,直至插入腐蚀液内的光纤刚刚全部消失,将光纤迅速取出并用清洗液进行一系列的清洗处理.多次实验证实,一般在室温下,腐

蚀时间为 35—40min.我们把得到的探针(图 5(a))与传统化学腐蚀法制备的探针(图 5(b)),锥角为  $18^\circ$ 、锥尖为  $295\mu\text{m}$  进行比较可知,其锥角变大为  $24^\circ$ 、锥尖缩短为  $260\mu\text{m}$ .另外,为了验证文献 [10] 中的结论,我们还采用控制腐蚀液液面挥发的方法(此时不加入密封层)使液面在腐蚀过程中匀速下降,下降的速度为  $0.7\mu\text{m}/\text{min}$ ,得到的探针外形如图 5(c)所示,它的锥角比传统的化学腐蚀法得到的探针(图 5(b))锥角还小,为  $11^\circ$ ,且锥尖变长,达到  $330\mu\text{m}$ .这一结果与文献 [10] 中结论是一致的,而且说明密封层在化学腐蚀法中的重要作用,密封层会影响探针的锥尖形成.

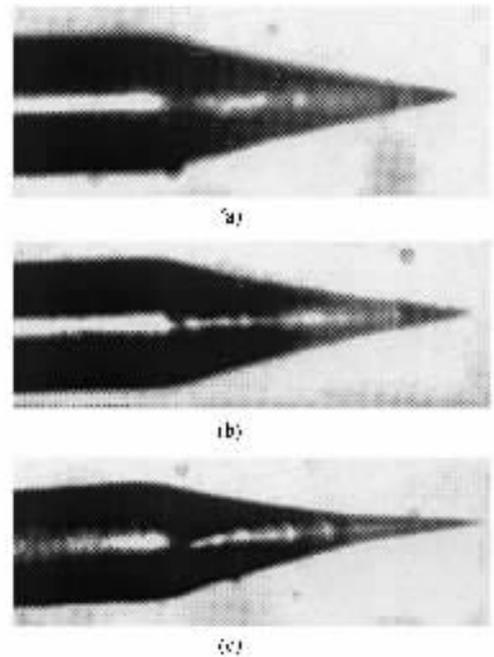


图 5 不同化学腐蚀法制备的光纤探针比较(光学显微镜照片,光纤直径为  $125\mu\text{m}$ ) (a)为动态腐蚀法 (b)为传统腐蚀法 (c)为不加密封层,控制腐蚀液液面挥发

### 4 大锥角探针的制备

尽管采用动态化学腐蚀法得到的探针比用传统化学腐蚀法制备的探针锥角有所增大,但是两者的差距很小;为此,在具体的实验操作中,我们对上述方法进行了改进,即在腐蚀反应开始时,让液面保持稳定,待 15min 后再使液面开始匀速上升,上升的速度为  $4\mu\text{m}/\text{min}$ .采用这种方法后得到的探针如图 6 所示,它的尖端锥角达到  $53^\circ$ ,锥尖的长度只有  $160\mu\text{m}$ ,其各部分尺寸分别为:圆台高为  $120\mu\text{m}$ ,圆锥

高为  $40\mu\text{m}$ .

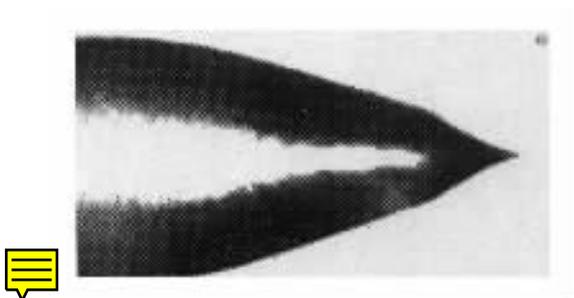


图 6 大锥角光纤探针的光学显微镜照片 光纤直径为  $125\mu\text{m}$

## 5 大锥角探针的应用

为了验证所制备的大锥角近场光纤探针的成像质量,我们将其安装在扫描近场光学显微镜上并对直径为  $200\text{nm}$  的小球进行探测,其力学像如图 7 所示.从图 7 中可以看出该探针具有较高的形貌分辨率(小于  $50\text{nm}$ ),这为进一步的光纤探针镀膜及其对样品的近场光学成像奠定了良好的基础.我们用大锥角光纤探针为标准样品探测的近场光学成像<sup>[1]</sup>证实了它的光学分辨率达到  $100\text{nm}$ ,且其通光效率有明显的提高.



图 7 大锥角光纤探针在 SNOM 上对直径为  $200\text{nm}$  小球探测的力学像(表面形貌)

## 6 分析与讨论

从实验结果不难看出,分步控制光纤与腐蚀液液面相对位移的方法所制成的探针由锥角不等的两段构成,其尖端锥角大的地方主要由第一步腐蚀决定,即在腐蚀反应开始时,腐蚀液液面在光纤处形成弯曲,其作用使此处的光纤表面随进入液面的深度不同,被腐蚀掉的速度不同,经若干分钟后,光纤侧面便形成一定的弧度,张角自上而下逐渐缩小(图 6).此时第二步腐蚀开始,即液面开始匀速上升,在腐蚀结束后,原来第一步所腐蚀的那一段只剩下张角大的部分形成锥尖,第二步所腐蚀的部分由于液面匀速上升,最终便形成张角一致的圆台.

操作中值得注意的是在探针即将形成的时候,要注意观察,在探针形成的瞬间(即液面下的圆柱部分刚刚脱落)将光纤取出,否则可能会造成探针腐蚀过度.另外,在探针腐蚀完成后,探针表面不可避免地会残留一些腐蚀液与密封液,必须尽快除去,使反应停止,清洗的过程是先将探针针尖浸入肥皂水中约  $1\text{min}$ ,再依次用去离子水和无水乙醇反复清洗三遍后用于镀膜.

实验结果证实了用新装置和新方法制备大锥角探针的可行性,用此法比用传统腐蚀法制备的探针的锥角更大,而且该方法(移动液面)比文献[10]的动态腐蚀法(移动光纤)更不易引起腐蚀液液面振动,因此所得到探针的锥形更规则.利用大锥角探针在扫描近场光学显微镜上对直径为  $200\text{nm}$  小球所成的力学像表明,该探针具有较高的形貌分辨率(约为  $50\text{nm}$ ),说明其尖端直径应小于  $50\text{nm}$ .大锥角探针(约为  $50^\circ$ )能够收集更多的近场光学信息,且它对样品的近场光学图像分辨率已达  $100\text{nm}$ .目前,制备大锥角探针的成功率达  $80\%$  左右,如何更加准确地控制探针的锥角,以提高同一角度的大锥角探针制备的重复率,有待于通过大量实验来深入探索探针锥尖尺度对实验条件的依赖性.

[1] E. Betzig, J. K. Trautman, *Science*, **257** (1992), 189.

[2] H. Heinzelmann, D. W. Pohl, *Appl. Phys.*, **A59** (1994), 89.

[3] R. C. Dunn, *Chem. Rev.*, **99** (1999), 2891.

[4] Q. X. Li, J. L. Yang, Ch. G. Ding, K. L. Wang, J. M. Li, *Acta Phys. Sin.*, **48** (1999), 1086 (in Chinese) [李群祥、杨金龙、丁长庚、汪克林、李家明,物理学报, **48** (1999), 1086].

- [ 5 ] F. H. Wang, J. L. Yang, J. M. Li, *Acta Phys. Sin.*, **47** (1998), 1827 ( in Chinese ) 王福合、杨金龙、李家明, *物理学报*, **47** (1998), 1827.
- [ 6 ] F. Flack, N. Samarth, V. Nikitin, P. A. Crowell, J. Shi, J. Levy, D. D. Awschalom, *Phys. Rev.*, **B54** (1996), R17312.
- [ 7 ] A. Chavez-Pirson, J. Temmyo, H. Kamada, H. Gotoh, H. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998), 3494.
- [ 8 ] B. A. Nechay, U. Siegner, F. Morier-Genoud, A. Schertel, U. Keller, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999), 61.
- [ 9 ] A Sayah, C. Philipona, P. Lambelet, M. Pfeffer, F. Marquis-Weible, *Ultramicroscopy*, **71** (1998), 59.
- [ 10 ] H. Muramatsu, K. Homma, N. Chiba, N. Yamamoto, A. Egawa, *J. Microsc.*, **194** (1999), 383.
- [ 11 ] J. L. Sun, J. H. Xu, G. Y. Tian, J. H. Guo, J. Zhao, A. F. Xie, Z. B. Zhang, *Chin. Phys.*, **10** (2001), 631.

## FABRICATION OF LARGE CONE ANGLE OPTICAL FIBER PROBE BY DYNAMIC CHEMICAL ETCHING METHOD\*

SUN JIA-LIN<sup>†</sup> TIAN GUANG-YAN LI QIN ZHAO JUN GUO JI-HUA

( Department of Physics, Molecular and Nano Sciences Laboratory of Education Ministry, Tsinghua University, Beijing 100084, China )

XIE AI-FANG ZHANG ZE-BO

( Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China )

( Received 23 May 2000 ; revised manuscript received 4 July 2001 )

### ABSTRACT

According to the hydraulic transmission principle, a device for fabricating large cone angle near-field optical fiber probe by means of dynamic chemical etching is developed. The results indicated that in the course of traditional fabrication of optical fiber probes by chemical etching, the configuration and the cone angle of the taper can be controlled efficiently through controlling the velocity of the lifting of etching fluid. Furthermore, The advantage of controlling the displacement between optical fiber probe and etching fluid step by step in the fabrication of large cone angle optical fiber probe is also described in this paper. A large cone angle near-field optical fiber probe in scanning near-field optical microscopy is applied to measuring the sphere with a diameter 200nm. Its force images show that this probe has high topography resolution ( ~ 50nm ).

**Keywords** : dynamic chemical etching method, large cone angle, near-field optical fiber probe

**PACC** : 4281P, 0760P, 0779

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 19890380-7 and 69808003 ) and by the Natural Science Foundation of Beijing, China ( Grant No. 2992018 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : jlsun@mail.tsinghua.edu.cn