

利用扫描近场红外显微镜对化学 样品组分进行成像研究*

王 潜 徐金强 武 锦[†] 李永贵

(中国科学院高能物理研究所, 北京 2732 信箱, 北京 100080)

(2002 年 6 月 7 日收到, 2002 年 7 月 2 日收到修改稿)

介绍了用北京自由电子激光为光源的扫描近场红外显微镜对化学样品组分进行的成像研究, 通过所得到的近场微区图像, 可以对样品在微区范围内的成分组成、混合的均匀程度等作出比较清晰的判断.

关键词: 自由电子激光, 近场光学, 扫描近场红外显微镜

PACC: 0760P, 0779

1. 引 言

20 世纪 90 年代以来出现的扫描近场光学显微镜^[1-3](scanning near-field optical microscope, SNOM) 是一种新型的光学显微镜. 它的一个显著特点是可以突破传统光学显微镜衍射极限的限制, 获得更高分辨率的光学图像. 它应用了 STM 等中的很多技术, 比如纳米量级的微区定位和逐点扫描、反馈控制系统的构建、图像处理等, 并利用一个纳米量级的小孔(如光纤探针)作为探头获取物体表面附近远小于一个波长范围内的光场信息, 再由这些信息组合成光学图像, 这种图像被称为近场光学图像, 它的分辨率可达到几十纳米, 甚至几个纳米.

扫描近场红外显微镜^[4,5](scanning near-field infrared microscope, SNIM) 作为近场光学显微镜技术的一个延伸, 对于红外光谱学和样品微区红外成像等方面的研究有着比较重要的意义. 因为很多物质在中红外范围内有标示其结构组成和化学成分的特征振动谱, 即“指印”(fingerprint).

当然, 相对于可见光波段的近场光学研究而言, 由于红外光的波长远大于可见光, 因此它的近场范围也远大于可见光的近场范围; 它所选择的样品微区范围和样品的微观尺度也相对比较大. 在这种情况下, 样品的形貌图并非 SNIM 的优势所在, 因为可以利用 AFM^[6], STM 等做出更高分辨率的形貌图. 但

是 SNIM 在测量样品中红外微区谱的特性和就某一特定的波长做出高分辨率中红外近场光学图像等方面所发挥的作用是无可替代的. 尤其就 SNIM 图像而言, 它可以有效的帮助我们分析样品微区成分组成、所占比例、以及各种成分混合的均匀程度, 从而可以对样品内部的结构及特征有比较清楚的了解. 例如美国的科罗拉多大学的国家标准技术研究所和 IBM 公司的 Almaden 研究中心联合研制了应用在化学样品方面研究的红外近场光学显微镜, 并用它观测了聚合物 OH 化学键的延展吸收带以及实现了对聚合物化学组分的成像等^[7].

本文实验对化学样品的微区进行扫描, 做出其组分的中红外近场光学图像, 并根据所得的图像分析各个组分在微区范围内的分布均匀性. 对化学样品中各组分混合的均匀程度的探测, 以往的方法有用傅里叶红外谱仪(FTIR)、电镜、偏光显微镜等; 本文尝试用 SNIM 这一全新的探测方法.

2. 实验准备

进行 SNIM 研究所需的红外光源可以由二氧化碳激光器和半导体激光器提供, 比如, 德国的马克思-普朗克研究所研制出了长波红外近场显微镜^[8]就是以 CO₂ 激光作为其光源的. 但是这两者的调谐范围较小, 通常处于近红外区域, 这自然就限制了可测量样品的种类, 而且它们的光强和亮度也不高, 这将

* 国家自然科学基金(批准号 69871030)和国家高技术研究发展计划(批准号 863-802-601)资助的课题.

[†] 联系作者.

给后面光信号的接收和探测带来较大的困难,而红外自由电子激光因为其单色性好、短脉冲、高亮度、和较大的波长调谐范围等特点可以成为 SNIM 光源的较佳选择.美国斯坦福大学皮秒中心的 SNIM 装置就是以自由电子激光为光源的^[9].在我们设计的 SNIM 装置中也将选用北京自由电子激光装置(5—25 μm)作为其照明光源.图 1 是 SNIM 装置的示意图.它采用切变力(shear-force)控制模式^[10-12],并应用超声共振法^[13,14],探测样品-探针间的距离,并由微机控制 X, Y, Z 高精度扫描台进行二维平面扫描.由信号发生器、锁相放大器、前置放大器、PI 反馈电路、高压放大器等组成 Z 向的反馈控制系统,用来控制扫描平台 Z 方向移动,并在扫描时保持光纤探针与样品的间距始终相等.图 1 的右半部分给出了光信号的探测系统,它主要接收通过红外光纤传来的光学信号,并转化为相应的电信号,最后输入微机做出其近场红外光学图像.

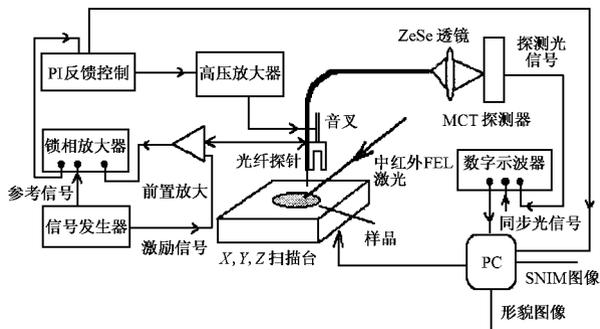


图 1 SNIM 装置的示意图

但是由于北京自由电子激光本身的一些特点,例如它是脉冲光,在非饱和区域有一定的能量波动,以及红外激光的不可见性,所以它的光路部分不同于可见光.图 2 详细给出了 SNIM 的光路部分.

首先,自由电子激光(和 He-Ne 参考激光同光路)经一分束板分成两路,一路进入单色仪和中红外 CCD 进行波长探测.另一路再经过另一个分束板分成两路,其中一路进入参考 MCT 探测器,而另外一路用两个镀金反射镜反射到样品上,由红外光纤探头探测透射光.在光路的接收部分,由于红外光的不可见性以及红外光经过光纤的传输后必须进行聚焦,再送入探测器.为此利用 ZeSe 透镜可以透射可见光的特点,将一根传输半导体激光的光纤和红外光纤粘在一起,近似用红光的聚焦点来代替红外光在 MCT 上的聚焦点.具体调节时,调节 MCT 的调节

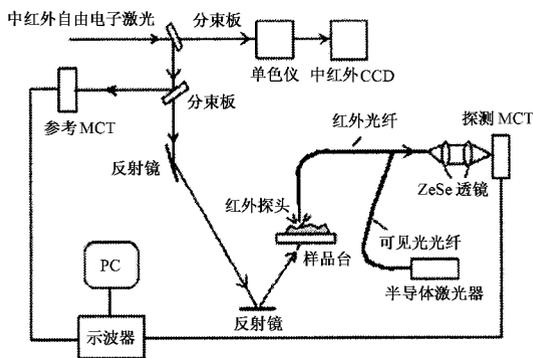


图 2 SNIM 的光路系统

器先将红光光点调节到探测器中央,再微调 MCT 各维旋钮直到示波器上出现最大脉冲信号.最后被记录的信号必须用探测 MCT 和参考 MCT 两者所得数值相比较进行归一化,这样可以有效的消除能量波动带来的影响.

3. 样品的红外谱特性

本实验选用了由中国科学院化学研究所和北京大学化学系提供的聚乙烯和聚丙烯组成的混合体薄膜.此类薄膜厚度较均匀,无色无嗅.对这类样品,常规的傅里叶红外谱仪一般只能进行较大范围的分析,用电镜分析时,染色比较困难,偏光显微镜是一个较好的工具,但当要观测的样品是非结晶结构时就无能为力了.所以用 FEL 近场扫描的方法可以拓展样品的适用范围.

因此,当用 SNIM 对样品组分进行判断时,将以各个组分对应的光谱特性为依据,所以我们首先用傅里叶红外谱仪对聚乙烯和聚丙烯混合体的红外吸收谱进行了测定(由北京大学化学系傅里叶红外谱仪实验室测定).图 3 给出了测量的结果.

由上面的红外吸收谱的曲线可以看到,聚乙烯和聚丙烯在中红外波段(10—15 μm)均存在较强的吸收峰.具体分布是:聚乙烯的吸收峰在 13.691 μm 和 13.898 μm 处;聚丙烯的吸收峰在 10.024 μm 和 10.279 μm 处.而且两种物质吸收峰的谱宽也比较窄,峰值也较高,也就是说,在一定的波长范围内,它们的吸收效应都非常明显.显然,这两种物质组成的混合物在各自的吸收峰所对应的波长下将有较大的吸收差异,这为我们在混合物中不同位置浓度的分析提供了很好的先决条件.

在波长的选择上,由于所用的红外光纤的传输

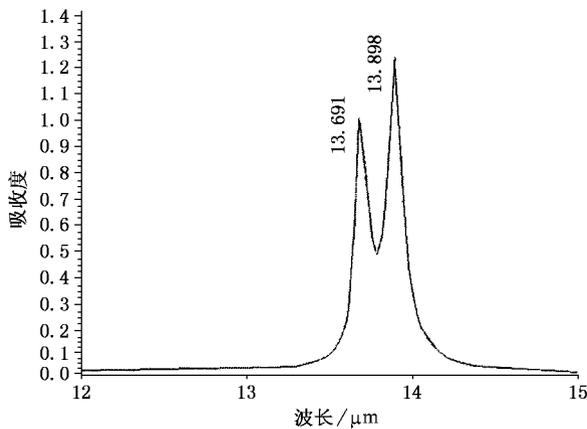


图 3 (a) 聚乙烯的红外光谱

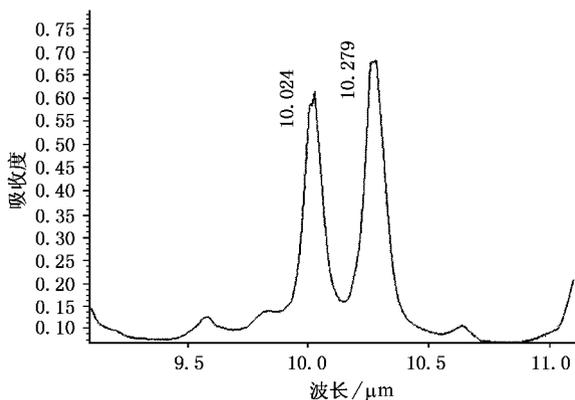


图 3 (b) 聚丙烯的红外光谱

率自 $11\mu\text{m}$ 开始衰减率变大,所以应选择衰减率相对较小的波长—— $10\mu\text{m}$ 左右的激光作为样品的照射光.利用北京自由电子激光装置波长可调的特性可以把激光的工作波长尽量定在聚丙烯的吸收峰附近.在这里聚丙烯有较多的吸收,而聚乙烯则基本不吸收.

4. 实验结果及讨论

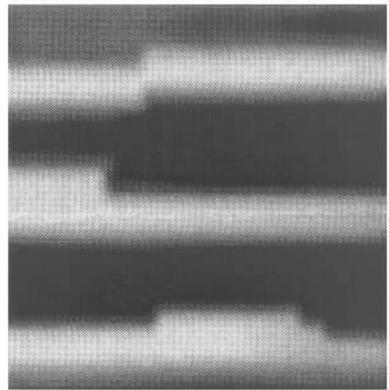
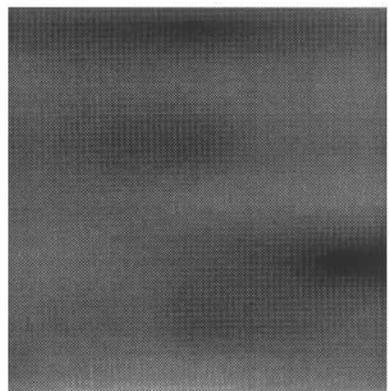
将压的非常平整的聚乙烯和聚丙烯膜(约 0.2mm 厚)放置在样品台上,然后将光纤探针向样品表面逼近,直至 SNIM 的切变力反馈系统得到反馈信号,此时说明探针和样品表面的间距约为几十纳米,可以认为探针已经处于样品表面的近场区域.然后调整光路直至示波器上出现探测到的近场光信号,再微调光路中的相关调整架以得到最大的信号.在实际调节中,可以将照射光点适当的散焦,一是为

了保护样品不被烧坏,二是为了增大照射光斑的面积,便于探针接收信号.最后驱动扫描台进行扫描.

实验所用激光的一些具体参数的设置如下: $\lambda = 10.028\mu\text{m}$ (从图 3 可以看出,在此波长,聚丙烯将有较大的吸收,而聚乙烯基本不被吸收),谱宽 $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 1.371\%$.样品台扫描步长的精度为 $0.1\mu\text{m}$,图像的分辨率主要取决于光纤探针的曲率半径,我们用化学腐蚀法^[15]得到的红外光纤探针的直径为 $0.2\text{—}0.4\mu\text{m}$,因此最后所成图像的分辨率也为 $0.2\text{—}0.4\mu\text{m}$.

1) 压入聚丙烯丝的聚乙烯薄膜 SNIM 图像的测定

我们测量的第一个样品是压入聚丙烯丝的聚乙烯薄膜,聚丙烯丝的宽度通常在 $5\text{—}10\mu\text{m}$.下面是扫描成的 SNIM 图像,所扫描样品区域的范围是 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$.

图 4 压入聚丙烯丝的聚乙烯薄膜的 SNIM 图像 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 图 5 聚乙烯:聚丙烯 = 1:4 的混合体薄膜的 SNIM 图像 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$

上面图像的阴影部分表示吸收比较强的地方,也就是聚丙烯比较集中的地方,可以比较清楚地分辨出聚丙烯丝的分布和轮廓。

2) 聚乙烯:聚丙烯 = 1:4 混合体薄膜的 SNIM 图像的测定

从图 5 可以看到样品被探测的区域也有几处比较明显的暗斑,可以肯定这些暗斑是聚在一起的聚丙烯,是吸收比较强的地方。从图 4 可以估计出,聚丙烯所占的比例约为 70%。而图 5 中的聚丙烯在所探测的微区中所占的比例大概略小于 40%,和宏观的混合比例并不相同。

上述实验清楚地表明,我们所用的近场探测的方法对于判断样品微区成分组成、各自所占的比例、以及它们混合的均匀性是可行的。并且相比较其他的方法,这种方法无损样品,对样品的限制也比较少,而且由于 SNIM 本身所具有的高定位精度,可以作出高分辨率图像等特点使测量的结果具有更高的精确性。

本人对实验中提供帮助的杨学平高级工程师,王明凯副研究员,范耀辉和陆辉华助研表示感谢!并对北京大学化学系徐亦庄先生提供样品表示感谢。

- [1] Rugar D and Hansam P K 1990 *Physics Today* **43** 23
- [2] Betzig E, Trautman J K and Harris T D 1991 *Science* **251** 1468
- [3] Xu S F and Zhu X 2001 *Chin. Phys.* **10** S195
- [4] Hong M K, Erramilli S, Huie P, James G and Jeung A 1996 *Pro. SPIE* 1863
- [5] Boudreau B and Raja J 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3096
- [6] Sun R G, Qi H and Zhang J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1203 [in Chinese] 孙润广、齐浩、张静 2002 *物理学报* **51** 1203]
- [7] Bogdan Dragnea, Jan Preusser, Wolfgang Schade, Leone S R and Hinsberg W D 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2795
- [8] Keilmann F, Knoll B and Kramer A 1999 *Phys. Stat. Sol. (b)* **215** 849
- [9] Palanker D V, Knippels G M H and Smith T I 1998 *Opt. Comm.* **148** 215
- [10] Toledo-Crow R, Yang P C, Chen Y and Irvani M V 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2957
- [11] Froehlich F and Milster T D 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2254
- [12] Leong J K and Williams C C 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1432
- [13] Ruitter A G T and Werf K O V 1998 *Ultramicroscopy* **71** 149
- [14] Karrai K and Grober R 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1842
- [15] Zhang L Y, Wang Q, Wu J and Li Y G 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2322 [in Chinese] 张立源、王潜、武锦、李永贵 2001 *物理学报* **50** 2322]

The imaging of chemical samples with a scanning near-field infrared microscope^{*}

Wang Qian Xu Jin-Qiang Wu Jin Li Yong-Gui

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

(Received 7 June 2002 ; revised manuscript received 2 July 2002)

Abstract

The imaging research of chemical samples by using a scanning near-field infrared microscope (SNIM) was described in this paper. And this microscope use Beijing Free Electron Laser as its illuminating light. From the SNIM image, we can make a precise decision about the sample composition and the percentage of each component in a $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ — $10^2\mu\text{m} \times 10^2\mu\text{m}$ region.

Keywords : free electron laser, near-field optics, scanning near-field infrared microscope (SNIM)

PACC : 0760P, 0779

^{*} Project supported by the National Natural Sciences Foundation of China (Grant No. 69871030), and by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 863-802-601).