

电化学方法刻蚀 STM 探针针尖工艺的研究

管航敏¹, 冯 燕², 王庆年¹

(1. 金陵科技学院材料工程学院, 江苏 南京 211169;

2. 江苏第二师范学院生命科学与化学化工学院, 江苏 南京 210013)

摘 要:探索了电化学法刻蚀扫描隧道显微镜 (STM) 显微针尖的工艺条件, 考察了钨丝针尖的表面状况以及整体形貌, 获得了制备具有理想纵横比针尖的最佳工艺条件。当刻蚀电压为 5 V, 钨丝浸入深度为 2 mm, 刻蚀溶液浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可得到具有理想纵横比的针尖。进一步以针尖的尖高、倾斜角、偏轴心、半径、锥角以及刻蚀电流平滑性为指标, 考察了最佳工艺的稳定性。结果表明, 最佳工艺条件下制备的钨丝针尖品质稳定, 偏差小, 重复性高。研究结果为我国高精度高分辨率 STM 工业化量产提供了数据支撑。

关键词:电化学; 刻蚀; 扫描隧道显微镜; 探针; 针尖

中图分类号: TM24

文献标识码: A

文章编号: 1672-755X(2021)01-0055-06

Research on Electrochemical Technology of Etching Probe Tip for STM

GUAN Hang-min¹, FENG Yan², WANG Qing-nian¹

(1. Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China; 2. Jiangsu Second Normal University, Nanjing 210013, China)

Abstract: The technique conditions for electrochemical etching of scanning tunnel microscope (STM) micro-tips were explored in this article. The surface condition and overall morphology of the tungsten wire tip were investigated to obtain the needle tip with ideal aspect ratio. When the etching voltage is 5 V, the immersion depth of the tungsten wire is 2 mm, and the concentration of the etching solution is $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a needle tip with ideal aspect ratio can be obtained. Further aiming at the tip height, angle, eccentricity, radius and cone angle, and the smoothness of the etching current, the stability of the optimal technique conditions is also investigated. The results prove that the quality of the tungsten wire tips prepared under this condition is very stable with minimal deviation and high repeatability. The research results provide data support for the industrialized mass production of domestic high-precision and high-resolution STM.

Key words: electrochemistry; etching; STM; probe; tip

扫描隧道显微镜 (STM) 依据隧道效应理论, 应用了近场成像原理, 使人们第一次真正意义上观察到了样品表面上的单个原子和原子的排列方式^[1-3]。STM 的成像质量和分辨率在很大程度上受针尖的影响, 受控于针尖尖端的曲率半径、针尖大小、针尖形态等^[4]。

制造针尖目前主要使用机械加工方法和电化学刻蚀方法^[5-7]。机械加工方法有多种, 其中最简单的

收稿日期: 2020-09-29

基金项目: 国家自然科学基金 (21303001); 安徽省自然科学基金 (1708085MB42); 安徽省教育厅自然科学基金重点项目 (KJ2015A169); 金陵科技学院博士科研启动基金 (jit-b-201903)

作者简介: 管航敏 (1973—), 男, 安徽巢湖人, 副教授, 博士, 主要从事光电功能材料研究。

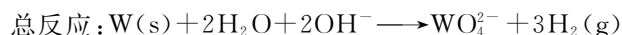
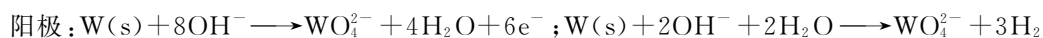
是剪切法,以一定的倾入角把金属丝剪成针尖的形状。剪切法可以使钨丝或者铂铱合金的针尖的成像分辨率达到原子级,但是剪切法具有偶然性,工业量产级别的操作难以达到相同精度要求。电化学刻蚀法可以分成 3 种:直流法、交流法以及交直流混用法。采用交流电可以制备圆锥状的钨丝针尖,但锥角偏大;利用直流法制备得到的针尖呈现出双曲面,更加尖锐,适合高分辨率的观察;交直流混用法先通直流电后用交流电,直流电方便控制针尖的整体外貌,而交流电控制刻蚀速率,所以此方法一般多用于刻蚀最后阶段的针尖形貌精修。利用场蒸发或者离子轰击的办法可制得高质量的针尖,达到钨丝针尖的清洁和尖锐化的目的,但是对设备、工艺条件的要求很高。

当前,我国 STM 针尖的制备有了较大的发展,但工业量化获得原子级分辨率针尖的能力仍有待提高,对电化学刻蚀的详细工艺及稳定性也缺乏深入研究。本文通过调节刻蚀溶液浓度、刻蚀电压和钨丝浸入深度,获得了具有理想纵横比针尖的最佳工艺条件,并在此基础上进一步考察了针尖的尖高、倾斜角、偏轴心、半径、锥角和刻蚀电流平滑性,论证了工艺的稳定性,为我国高精度高分辨率 STM 的工业化量产提供了数据支撑。

1 实验过程

1.1 电化学方法刻蚀的原理

当钨丝浸入 NaOH 溶液中时,决定钨丝针尖大小的主要是钨丝和溶液接触面的界面形状,后者是由溶液和钨丝接触产生的表面张力和双电子层共同决定^[8]。电化学刻蚀的基本反应方程式如下。



过程如图 1 所示。

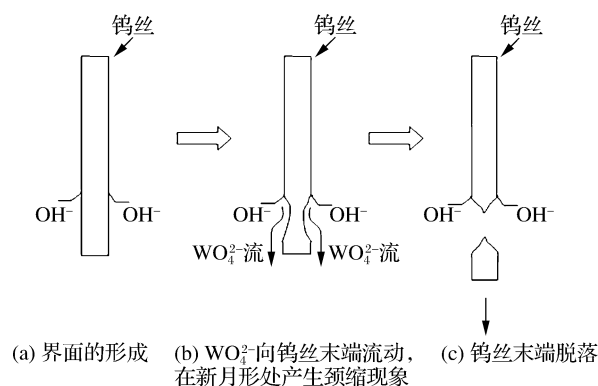


图 1 钨丝被刻蚀脱落的过程示意图

1.2 电化学方法刻蚀装置及条件

采用直流刻蚀法,由电化学工作站进行电流控制。采用 NaOH 溶液,以铜圈作为阴极,钨丝作为阳极。影响钨丝针尖刻蚀效果的 3 个主要因素分别是:刻蚀电压、NaOH 的浓度和钨丝浸入的深度。实验温度为室温,刻蚀电压为 3~6 V,刻蚀液 NaOH 的浓度为 $1.5 \sim 3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,钨丝的浸入深度为 1.5~2.5 mm。

1.3 钨丝预处理

由于钨丝抗氧化能力差,其表面或多或少都有一层氧化钨,须在电化学刻蚀钨丝前进行钨丝的除氧化层工序。去除钨氧化层的方法比较多,一般有机机械打磨法、化学清洗法和高温煅烧升华法等^[5-8]。本文采用钨丝针尖退火工艺作预处理,预处理后的钨丝直径为 200~400 μm 。在退火后钨整体性增强,而且钨丝均匀平滑,内应力减小,使得钨丝在电化学刻蚀时误差较小,不利影响也较小。

2 结果与分析

2.1 刻蚀电压对针尖质量的影响

用 4 种刻蚀电压进行实验,分别是 3、4、5、6 V。刻蚀液浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 钨丝浸入深度为 2 mm。图 2 是 4 种不同电压下针尖的扫描电镜图像。可以看出,钨丝经过电化学刻蚀后形成的针尖,纵横比具有明显差异,同时发现在低电压 3 V、4 V 下刻蚀形成的钨丝针尖对称性较差。5 V、6 V 电压时钨丝针尖的形貌呈现双曲面型,而且针尖表面光滑流畅,没有明显的划痕和瑕疵。

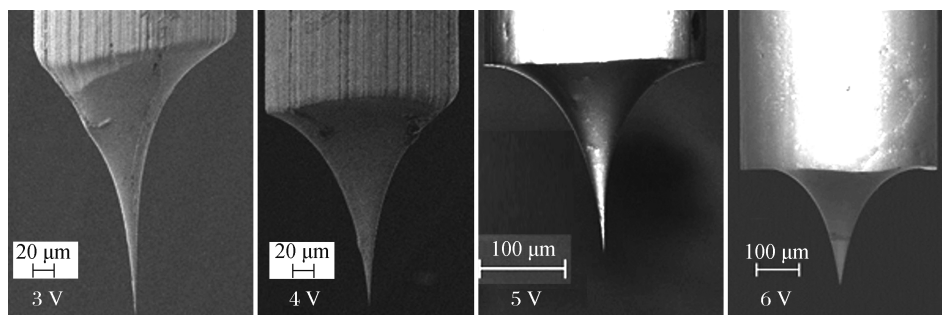


图 2 不同电压时针尖的扫描电子显微镜图

图 3 是钨丝针尖的纵横比与刻蚀电压的关系,前者随后者的增大而减小。这是由于随着刻蚀电压的增大,浸入刻蚀液中的钨丝表面电流密度也急速增加,导致电化学阳极反应速率加快,浸入液面的钨丝颈缩加快。同时,钨丝表面的 WO_4^{2-} 增加较慢,所以钨丝针尖的纵横比下降较慢。总的来看,随着电压增大,颈缩位置相对于液面处会提高,下端钨丝脱落最终会形成较小纵横比的钨丝针尖。结合扫描电镜图,得出最适宜的刻蚀电压为 5 V。

2.2 刻蚀液浓度对针尖质量的影响

保持其他影响因素不变,采用 4 组不同浓度的 NaOH 刻蚀液进行试验,刻蚀电压为 5 V,浸入深度为 2 mm。图 4 分别是刻蚀液浓度为 1、2、3、4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时形成的针尖的扫描电镜图。可以看出不同浓度刻蚀液形成的针尖都高度对称,且表面光滑流畅,没有弯折、断裂和削平的现象,总体质量良好。

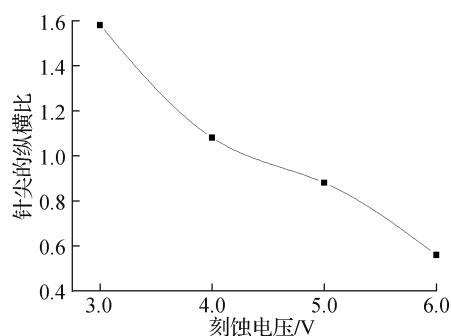


图 3 刻蚀电压与针尖纵横比的关系

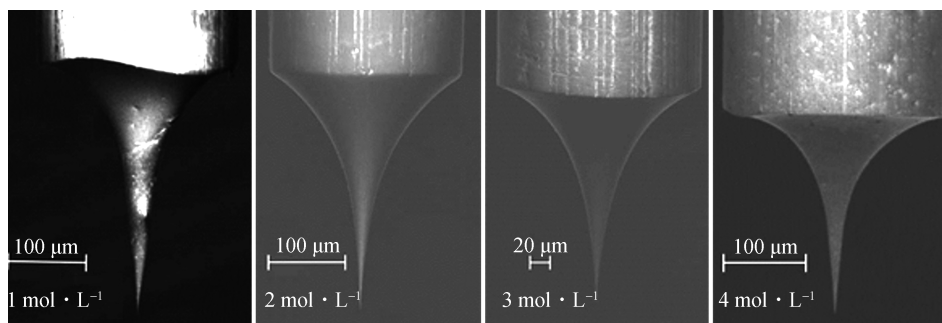


图 4 不同刻蚀液浓度时针尖的扫描电子显微镜图

图 5 是刻蚀液浓度与针尖纵横比的关系。可以发现钨丝针尖纵横比随刻蚀液浓度的增大而减小。这是由于刻蚀液浓度升高,导致浸入钨丝表面的 OH^- 浓度提高,从而加快阳极的电极反应,产生的 WO_4^{2-} 浓度显著提高, WO_4^{2-} 吸附在阳极表面虽然会阻碍电极反应的发生,但是高浓度的 WO_4^{2-} 也会加快自身的扩散速率,所以刻蚀液浓度的升高加快了反应的速率,同时钨丝颈缩加快。在相同的浸入频率下,刻蚀液浓度越高,颈缩产生的位置相对于液面也会越高,最终形成较小纵横比的钨丝针尖。对比扫描电镜图,可知 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 是最佳刻蚀液浓度。

2.3 钨丝浸入深度对针尖质量的影响

在刻蚀电压为 5 V ,刻蚀液浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,使钨丝以 1 、 1.5 、 2 、 2.5 mm 4 种不同的深度浸入刻蚀液中,观察并比较它们的扫描电子显微镜图(图 6),可见不同浸入深度下的针尖纵横比差异明显, 1 mm 组和 2.5 mm 组的针尖纵横比相差最大。如图 7 所示,纵横比随浸入深度的增加而升高,同时 4 组钨丝针尖的表面都光滑流畅、高度对称,没有肉眼可见的弯折、断裂和削平现象。

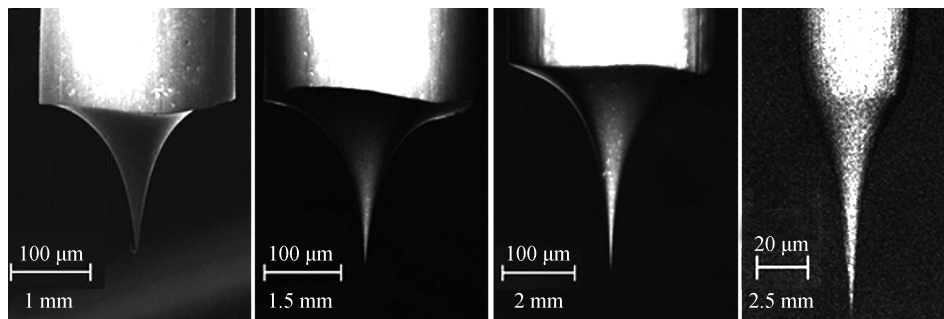


图 6 不同浸入深度时针尖的扫描电子显微镜图

随着钨丝浸入刻蚀液的深度加深,刻蚀液中钨丝的表面积会增加,表面电流密度会降低,钨丝作为阳极的反应速率也降低,故颈缩较慢,颈部被拉长,反应产生的 WO_4^{2-} 浓度下降,导致 WO_4^{2-} 对液面下的钨丝表面保护不充分,最终形成较大纵横比的钨丝针尖。综合图 6,可以得出 2 mm 的钨丝浸入深度是最佳的。

综上,刻蚀制备钨丝针尖的最佳工艺条件为 5 V 刻蚀电压、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 刻蚀液浓度和 2 mm 的钨丝浸入深度,得到针尖纵横比 $0.9 \sim 1.1$ 。

2.4 刻蚀效果的稳定性分析

2.4.1 针尖的尖高、倾斜角和偏轴心

为了进一步探索制备钨丝针尖工艺的稳定性,采用最佳工艺条件进行重复实验论证,重复 7 次。图 8 为扫描电子显微镜检测的实际钨丝针尖的形貌。为了更精细地评价针尖质量,在纵横比和表面形貌基础上进一步考察针尖的倾斜角、偏轴心和尖高,结果如图 8 所示。

可以发现在此条件下,钨丝被刻蚀后尖高的最大偏差为 $53 \mu\text{m}$,倾斜角的最大偏差为 0.7° ,针尖偏轴心的最大偏差为 $4 \mu\text{m}$,都在允许的误差范围之内。故该方法制备的钨丝针尖的尖高、倾斜角和偏轴心都很稳定。

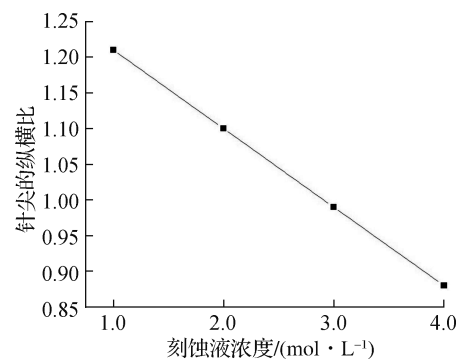


图 5 刻蚀液浓度与针尖纵横比的关系

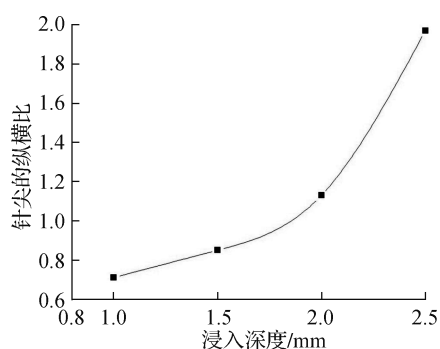


图 7 钨丝浸入深度与针尖纵横比的关系

2.4.2 针尖的半径和锥角

图 9 是钨丝针尖最尖端的扫描电子显微镜的微观显示,图片直观地反映了钨丝针尖最尖端的半径和锥角。可以发现在最佳工艺条件下,钨丝被刻蚀后针尖尖端处半径的最大偏差为 23 nm,锥角的最大偏差为 24° ,都在理想的范围之内;而且在纳米级视野下,钨丝针尖的尖端形貌整体均匀光滑,结构高度对称,所形成的双曲线平滑、坡度小。

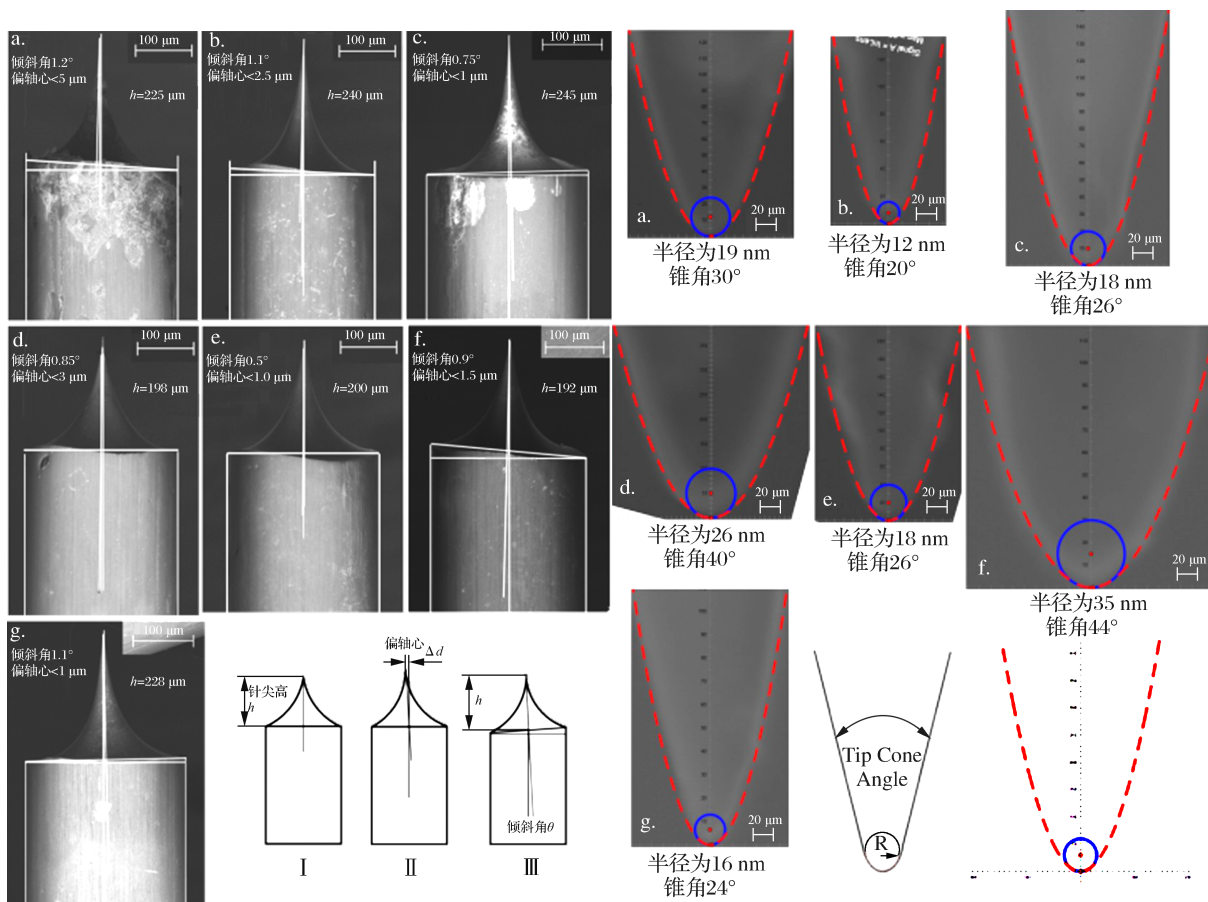


图 8 钨丝针尖的尖高、偏轴心和倾斜角的显微镜图及示意图 图 9 钨丝针尖最尖端半径和锥角的显微镜图及示意图

2.4.3 刻蚀电流

图 10 为刻蚀电流与刻蚀时间的关系。可以发现,7 组相同条件的重复性实验下,刻蚀电流随刻蚀时间变化的趋势一致,变化幅度以及波动性也大致吻合,表明在电化学刻蚀钨丝过程中,阳极反应是一直以较稳定的状态进行的,说明了实验的可重复性及稳定性,这对于探求提高 STM 图像分辨率的条件具有实际意义。

3 结 语

本文探索了电化学法刻蚀 STM 针尖的工艺条件及其重复稳定性。通过调节刻蚀电压、刻蚀液浓度、针尖浸入深度,考察了针尖表面状况以及整体形貌,获得了制备具有理想纵横比针尖的最佳工艺条件。结果表明,当刻蚀电压为 5 V、钨丝浸入深度为 2 mm、刻蚀溶液浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可得到具有理想纵横比的针尖。进一步以针尖的尖高、倾斜角、偏轴心、半径、锥角、刻蚀电流平滑性为指标,考察了最佳工艺的稳定性。结

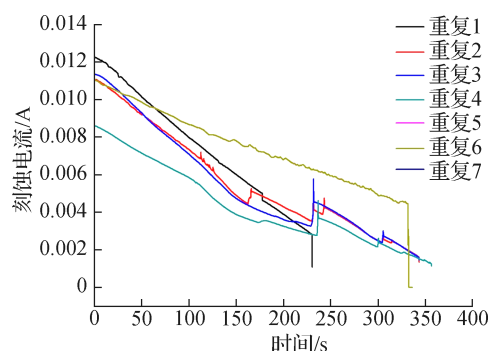


图 10 刻蚀电流与刻蚀时间的关系

果证明,此条件下制备的钨丝针尖品质稳定,偏差小,重复性高,为国产高精度高分辨率 STM 的工业化量产提供了数据支撑。

参考文献:

- [1] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用[M]. 上海:上海科学技术出版社,1992:1-35
- [2] GARCIA R. Nanomechanical mapping of soft materials with the atomic force microscope: methods, theory and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49: 5850-5884
- [3] BINNING G, ROHRER H. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence(Noble Lecture)[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1987, 26(7): 606-614
- [4] VANG R T, LAURITSEN J V, LÆGSGAARD E, et al. Scanning tunneling microscopy as a tool to study catalytically relevant model systems[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37: 2191-2203
- [5] 王学, 慧程协, 曾红. 扫描隧道显微镜钨针尖的制备与表征[J]. 微纳电子技术, 2020(4): 333-338
- [6] KHAN Y, AL-FALIH H, ZHANG Y, et al. Two-step controllable electrochemical etching of tungsten scanning probe microscopy tips[J]. Review of Scientific Instruments, 2012, 83(6): 063708
- [7] 汪洋, 巩金龙, 朱德彰, 等. 利用杠杆原理制备用于扫描隧道显微镜的钨针尖[J]. 核技术, 2007(3): 200-203
- [8] SARID D. Scanning force microscopy[M]. New York: Oxford University Press, 1991: 1-25

(责任编辑: 湛 江)

(上接第 54 页)块、电磁锁组合在一起,实现了指纹的识别和管理。指纹识别模块通过与主控芯片之间的数据传输,控制输入到继电器的低电平,继电器通过三极管的导通与否来调控电磁锁开关的通断。因此,指纹的录入与识别操作可通过控制继电器的通断来调控门锁的开与关,有效实现了指纹门禁系统各项功能的运行。经实践应用证明,该系统可以实现指纹解锁功能,且性能稳定,具有一定的实际意义。未来可采用无线数据传输技术,通过移动端传输动态密码,实现无接触解锁或者远程解锁功能。

参考文献:

- [1] 孙雪莹, 于萍, 张岩. 基于 Linux 指纹识别的门禁系统设计[J]. 智能计算机与应用, 2018(1): 145-147
- [2] 郑定超. 智慧指纹门禁系统设计[J]. 电脑知识与技术, 2020, 16(3): 88-90
- [3] 薛文婷, 袁悦. 门禁系统身份识别技术综述[J]. 中国科技信息, 2019(Z1): 22-23
- [4] 任毅. 指纹识别系统的研究和实现[D]. 南京: 南京邮电大学, 2019
- [5] 徐明昊, 宋广军. 基于单片机的宿舍指纹门禁解锁系统设计[J]. 自动化与仪表, 2020, 35(4): 94-97
- [6] 蔡顺燕, 张霞, 蔺军, 等. 指纹门禁系统设计与实现[J]. 汽车实用技术, 2019(2): 113-115
- [7] 符怡铭, 袁亮, 肖祥彬, 等. 基于 STM32 的指纹门禁系统的设计[J]. 科技广场, 2017(3): 179-181
- [8] 林宁, 徐珂, 秦立峰. 基于 GSM 技术的指纹门禁控制系统的设计[J]. 电子世界, 2018(11): 166-167
- [9] 胡勇, 吴斯. 基于细节结构特征点的指纹识别[J]. 金陵科技学院学报, 2020, 36(4): 6-10
- [10] 郑巧云. 基于单片机的指纹门禁系统设计[J]. 数字技术与应用, 2014(5): 25
- [11] 杜春魁. 单片机的指纹门禁系统设计研究[J]. 中国新通信, 2017, 19(5): 159
- [12] HAN C, SANG D, REN Y. Design of fingerprint access control system in intelligent community[C]//Proceedings 2011 international conference on transportation, mechanical, and electrical engineering (TMEE). Oakland: ASCE, 2011: 1173-1176
- [13] LIU C, LV F. Design of highly reliable fingerprint access control system based on C8051F020 single chip[C]//2010 the 2nd international conference on computer and automation engineering (ICCAE). Singapore: IEEE Xplore, 2010: 271-274
- [14] 张东岳, 王金炜, 单保海. 基于指纹识别的大学生体能测试身份识别系统[J]. 产业与科技论坛, 2020, 19(16): 42-43

(责任编辑: 谭彩霞)