

扫描电镜中纳米材料的原位操纵和动态观察

吉元¹, 王丽¹, 卫斌¹, 张隐奇¹, 徐学东¹, 程文海²

(1. 北京工业大学 固体微结构与性能研究所, 北京 100022; 2. 上海易微信息科技有限公司, 上海 200233)

摘要: 介绍了配置在扫描电镜(SEM)中的微操纵仪(MMS)的操作原理、性能及应用。MMS在水平转动(X轴), 上下转动(Y轴)和线性进退(Z轴)的移动精度分别达到5, 3.5, 0.25 nm。利用具有纳米精度的移动和定位的MMS, 对BiVO₄晶体、硅藻土、蛋白石和ZnO纳米线等纳米材料进行了原位操纵和动态观察。该装置可操纵质量为纳克级, 尺寸为几百纳米至几微米的样品。SEM-MMS系统为原位分析纳米材料提供了一种崭新的手段。

关键词: 微操纵仪; 扫描电镜(SEM); 蛋白石; 纳米线

中图分类号: TN 16

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2008)04-0429-05

0 引言

纳米材料、纳米技术和纳米工程的发展, 对材料微观分析方法和纳米测量技术提出了更高的要求。德国 Kleindiek Nanotechnik 公司生产的微操纵仪(MMS), 具有纳米级的位移和定位精度, 它的体积小, 直径22 mm, 长度60 mm, 重量30 g, 无后坐力和漂移, 并可在0~80 ℃, 大气压力为0~10 nPa的真空环境条件中使用。新型的环境扫描电镜(ESEM)拓宽了传统扫描电镜(SEM)的功能, 观察的样品已覆盖导体、半导体、绝缘材料、含水及生物材料等不同类型的材料^[1-2]。ESEM-MMS系统可实现对具有不同性能的、微米至纳米尺度的材料进行原位操纵和动态观察, 在半导体技术、IT产业、光纤通讯、微型机械、环境工程、生物工程等领域得到广泛应用。

MMS微操纵仪由压电马达、针尖组件、底座和控制单元组成。图1为安装在环境扫描电镜(ESEM)样品室中的微操纵仪。压电马达由定子(压电晶体)和滑块组成。针尖组件在水平方向(X轴)和上下方向(Y轴)的转动, 以及线性进退(Z轴)分别由5个压电晶体控制(X和Y轴各2个, Z轴1个)。Z轴最小步进0.25 nm, 移动范围12 mm, X轴和Y轴的转动量为±120°。X和Y方向受到针尖安装位置的影响和重力作用, 最小步进分别为5 nm和3.5 nm。

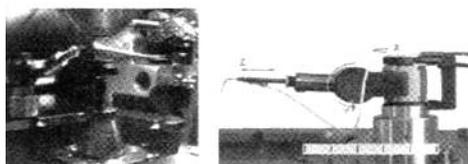


图1 MMS微操纵仪实物图

Fig.1 The aspect of the micro-manipulator MMS

压电马达靠伸长量为1 μm压电陶瓷来实现高精度的位移。其控制原理为: 马达驱动电压-80~+80 V; 驱动模式分为精调(f_{01} , f_{08} , f_{64})模式和粗调(C_{01} , C_{08} , C_{64})模式, 各3档; 采用一个12位数模转换器, 将X、Y和Z方向的步进各分成 $2^{12} = 4096$ 步; 因此, 精调模式X轴、Y轴和Z轴的调节范围分别为20 μm(5 nm×4096)、15 μm(3.5 nm×4096)和1 μm(0.25 nm×4096)。

在精调模式中, f_{01} 的步进驱动电压为39 mV(160 V/4096), Z轴精度达0.25 nm(1 μm/4096), 从而实现了纳米级的精确位移。 f_{08} 和 f_{64} 的步进分别是 f_{01} 步进的8倍和64倍。图2为精调模式(f_{01} 、 f_{02} 和 f_{03})的精度示意图。在粗调模式中, 步进除了与压电晶体有关, 还受到振幅和频率的影响。振幅决定步进的大小,

收稿日期: 2007-07-03。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60171024); 北京市教委基金资助项目(KM200610005030)。

作者简介: 吉元(1949-), 女, 内蒙古海拉尔市人, 教授。

频率影响操纵精度,如图3所示. C_{08} 、 C_{64} 的步进分别是 C_{01} 步进的8倍和64倍.

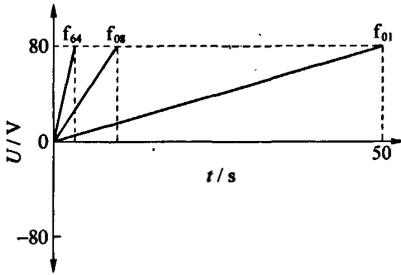


图2 精调模式的精度

Fig.2 Accuracy of the fine mode

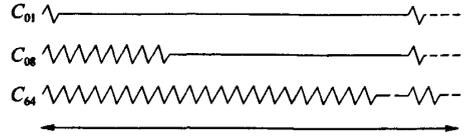


图3 粗调模式的频率和振幅

Fig.3 The frequency and the amplitude of the course mode

对MMS微操纵仪的位移精度进行了测量和评价.将MMS配置在环境扫描电镜(ESEM)上,对目前热点研究的微米和纳米尺度的 BiVO_4 晶体、硅藻土、蛋白石和 ZnO 纳米线等材料进行了原位操纵和实时观察.

1 实验条件

为了将德国 Kleindiek Nanotechnik 公司的 MMS 微操纵仪安装在 FEI 公司 Quanta 200 型环境扫描电镜(ESEM)样品室内,加工了一个特殊的真空连接板和安装 MMS 的样品架.微操纵仪的控制导线通过连接板与样品室外的控制单元连接.真空连接板的密封性能良好,对 ESEM 样品室的真空度的监测结果表明,安装真空连接板后,样品室内仍维持在 0.1 mPa 的高真空环境,在 3 min 内即可达到 ESEM 工作的高真空度 29 mPa,样品室内真空度与安装原盲板时的真空度相当,见表 1.

表1 安装原盲板和密封连接板的 ESEM 样品室真空度的比较

Table 1 The vacuum comparison between the former blind plate and the sealed plate setup in the ESEM chamber

t/min	样品室真空度/ μPa		t/min	样品室真空度/ μPa	
	安装原盲板	安装特殊连接板		安装原盲板	安装特殊连接板
1.45	890	29	15	1.7	1.3
2.45	29	9.8	20	1.3	1
5	4.3	3.6	25	0.99	0.85
10	2.4	1.8	30	0.86	0.75

ESEM 成像操作条件,加速电压 30 kV,入射电流约 0.1 nA,真空度优于 0.1 mPa,工作距离 7~11 mm,采用 ETD 二次电子(SE)探头成像.在 MMS 微操纵仪对样品移动和转动过程中,采用 FEI Quanta 200 的动画功能,实时记录下操纵的动态过程,实验中采用 5 s/帧的动态记录.

2 实验结果及讨论

2.1 MMS 微操纵仪位移精度的测量

MMS 微操纵仪在 X、Y 和 Z 方向粗调(C_{01} 、 C_{02} 、 C_{03})和精调(f_{01} 、 f_{02} 、 f_{03})的测量值和 Kleindiek Nanotechnik 公司提供的仪器指标列于表 2.初步测量结果表明,MMS 的测量精度基本符合厂家提供的技术指标.

表2 MMS位移精度的测量值与技术指标的比较

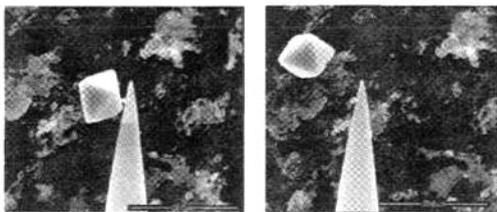
Table 2 The comparison of movement precision of the MMS with the specifications

精度	X轴 ± 120		Y轴 ± 120		Z轴 (12 mm)		
	仪器指标	测量值	仪器指标	测量值	仪器指标	测量值	
粗调	C ₀₁	—	2.51 μm	—	1.26 μm	—	0.3 μm
	C ₀₈	—	3.17 μm	—	1.5 μm	—	0.34 μm
	C ₆₄	—	9.85 μm	—	4.75 μm	—	0.79 μm
细调	f ₀₁	5 nm	4.06 nm	3 nm	2.5 nm	0.25 nm	0.30 nm
	f ₀₈	40 nm	26.4 nm	24 nm	17.6 nm	2 nm	2.4 nm
	f ₆₄	320 nm	224 nm	192 nm	140.8 nm	16 nm	17.28 nm

2.2 微操纵仪的应用举例

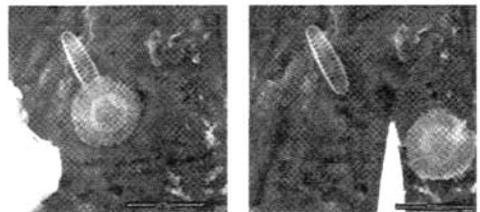
图4为微操纵仪对粒径约500 nm的BiVO₄晶体样品的原位操纵。钒酸铋颜料具有优良的颜料性能,适用于塑料制品、橡胶制品等有机化合物及陶瓷制品、搪瓷制品等无机化合物的着色,也可作为诸如油漆、印刷油墨等涂料的组分。现在主要用于各项性能要求很高的场合,如黄色汽车漆、汽车修补漆、高级建筑涂料等。BiVO₄粒度及其均匀性直接影响它的性能:随着粒度增加,颜色变深,亮度和着色力下降,使颜料性能变差^[3]。借助于ESEM中的微操纵仪对BiVO₄进行原位翻转,可原位观察到合成晶体的各晶面形貌。经过大角度翻转后,可以很方便地看到BiVO₄八面体{111}面上存在的缺陷,为改善晶体生长工艺提供直观的数据。图4中的BiVO₄虽然质量较大,约2.5~3 ng,微操纵仪的钨针尖仍然可以将其移动和翻转。

图5为借助于微操纵仪分离2个重叠在一起的硅藻土样品,观察其完整性和表面多孔结构。硅藻土的特殊微孔结构是其具有特征理化性质的原因。硅藻土为天然矿物,由无定形的SiO₂组成,并含有少量的Fe₂O₃、CaO、MgO、Al₂O₃及有机杂质。独特的硅藻壳体结构、强吸附性、大比表面积、高孔隙度、耐高温等优良性质决定了硅藻土是一种得天独厚的载体材料。在现代工业中,硅藻土作为催化剂载体,被大量用于化工和环保领域。对硅藻土进行表面改性,可使其作为载体材料的应用范围更加广泛^[4]。由于硅藻土质量很轻,操纵时需要用精调的f₀₁进行精细操纵,严格控制针尖对它的作用力,否则它会翻动数毫米,即使在很低的放大倍率下也难以找到。



(a) 操纵前

(b) 操纵后

图4 MMS对BiVO₄晶体的微操纵Fig.4 Micro-manipulation of the BiVO₄ crystal

(a) 操纵前

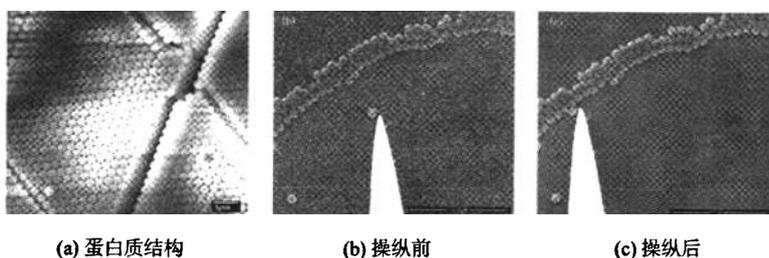
(b) 操纵后

图5 MMS对硅藻土的微操纵

Fig.5 Micro-manipulation of the diatomites

图6(a)是人造蛋白石结构,图6(b)、(c)是微操纵仪对分散在硅衬底上的蛋白石球在移动前和移动后的图像。天然蛋白石是一种具有几何空隙、规整排列的无定型二氧化硅结构。人工蛋白石是以单晶硅为衬底,通过浸入含有单分散的球径相同的二氧化硅小球溶液中,用提拉沉积法沉积得到的。人工蛋白石除了在珠宝业等方面的应用之外,近年来做为一种很有前途的三维光子晶体材料而倍受世人瞩目^[5-6]。从图6(a)看出,采用上述自组装方法,在硅衬底上按照FCC的ABC密排方式生长的蛋白石结构中存在着缺

陷,如图 6(a)的左下方,样品表面存在一个多余的小球,而在该图右下方存在一个相应的空位.通过微操纵仪对直径 500 nm 的小球移动可得到启示,微操纵仪为控制及修饰晶体缺陷提供了潜在的应用.



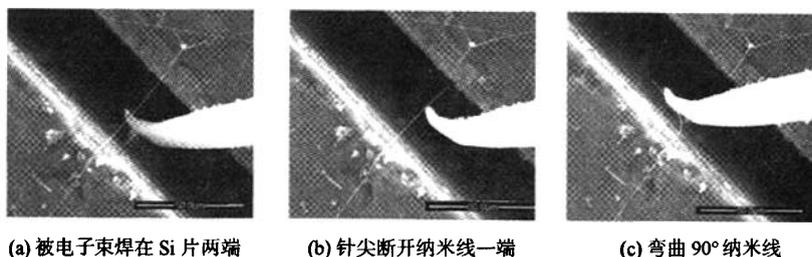
(a) 蛋白质结构 (b) 操纵前 (c) 操纵后

图 6 蛋白石结构和对蛋白石的操纵过程

Fig. 6 The opal structure and the micro-manipulation process of a opal sphere

图 7 为微操纵仪对长约 110 μm , 直径约 300 nm 的 ZnO 纳米线进行弯曲的操纵过程. 一维 ZnO 为六方纤锌矿结构, 氧离子按六方紧密堆积排列, 锌离子占有半数的四面体空隙. 室温下晶格常数为 $a = 0.32496 \text{ nm}$, $c = 0.52065 \text{ nm}$. 中心非对称结构, 具有压电效应^[7-8]. ZnO 纳米线可作为纳米机电系统 (NEMS) 的基本组元. 研究纳米线/管的力学性能对纳米器件的设计和制造具有重要价值, 其中 ZnO 纳米线的力学性能和尺寸效应是目前纳米技术和相关产业关注的焦点问题之一.

由于微操纵仪的钨针尖的曲率半径大于 ZnO 纳米线的直径, 为使针尖能精确定位和精确操纵, 设计了一个特殊样品台. 在普通样品台上粘上 2 片单晶硅, Si 片之间留出约 30 μm 的缝隙, 保证纳米线能搭接在 2 硅片之间, 并且针尖能顺利进入到缝隙内而不被撞坏, 见图 7(a). 然后用能量为 30 keV、入射电流 0.60~0.63 nA 的电子束辐照纳米线两端, 使纳米线局部加热并牢固固定在硅片上. 将针尖接近并断开纳米线的一端, 如图 7(b)所示. 再将纳米线缓慢弯曲, 图 7(c)中的纳米线弯曲 90°后仍未断裂. 当微操纵仪退回脱离纳米线后, 纳米线又重新弹回. 对多根 ZnO 纳米线弯曲操纵观察发现, 纳米线在 0.07~0.08 rad/s 的缓慢弯曲过程中, 即使弯曲 180°仍不断裂, 撤消外力后又恢复变直, 说明 ZnO 纳米线为高弹性材料. 微操纵仪为低维纳米材料的弹塑性、拉伸、弯曲、剪切强度等力学性能的研究提供了一种崭新的方法.



(a) 被电子束焊在 Si 片两端 (b) 针尖断开纳米线一端 (c) 弯曲 90° 纳米线

图 7 对 ZnO 纳米线的微操纵

Fig. 7 The micro-manipulation process of ZnO nanowire

3 结束语

采用环境扫描电镜 (ESEM)-纳米微操纵仪 (MMS), 对钼酸铋、硅藻土、蛋白石和 ZnO 纳米线等纳米-微米尺度的样品进行了精细的原位操作和动态观察. MMS 的线性方向 (X 轴) 的测量精度达 0.25 nm. ESEM-MMS 系统可操纵几百纳米至几微米, 质量为纳克级的样品, 在材料学、环境工程、生物、IT 等领域和行业中有着广泛的应用前景.

致谢: 感谢北京工业大学环境与能源工程学院博士生杨涛, 德国 Wuppertal 大学博士生 A.

Tiedemann 提供了样品。

参考文献:

- [1] THIEL B L, TOTH M, GRAVEN J P. Charging processes in low vacuum scanning electron microscopy[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2004(10): 711-720.
- [2] 侯碧辉, 孙桂芳, 吉元, 等. 电镜分析 399 生长剂对香椿等的叶表影响[J]. *北京工业大学学报*, 2007, 33(1): 87-90.
HOU Bi-hui, SUN Gui-fang, JI Yuan, et al. ESEM observation on leaves of Chinese toon tree by using 399 growth hormone [J]. *Journal of University of Technology*, 2007, 33(1): 87-90. (in Chinese)
- [3] 唐安平. 钒酸铋颜料的开发进展[J]. *有色金属*, 2005, 57(4): 43-46.
TANG An-ping. Development of bismuth vanadate yellow pigments[J]. *Nonferrous Metals*, 2005, 57(4): 43-46. (in Chinese)
- [4] 王利剑, 郑水林, 舒锋. 硅藻土负载二氧化钛复合材料的制备与光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(7): 823-826.
WANG Li-jian, ZHENG Shui-lin, SHU Feng. Preparation and photocatalytic activity of titania/diatomite composite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(7): 823-826. (in Chinese)
- [5] 谭春华, 范广涵, 梁桂琼, 等. 人工蛋白石光子晶体制备技术及改性研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2005, 42(6): 12-18.
TAN Chun-hua, FAN Guang-han, LIANG Gui-qiong, et al. Progress in formation and modification of artificial opal based on colloid silica spheres[J]. *Laser & Optics Progress*, 2005, 42(6): 12-18. (in Chinese)
- [6] JONSSON F, CLIVIA M, SOTOMAROR TORRES C, et al. Artificially inscribed defects in opal photonic crystals[J]. *Microelectronic Engineering*, 2005(78): 429-435.
- [7] 张黎, 陈尔凡. 一维 ZnO 纳米材料的制备技术与应用[J]. *当代化工*, 2007, 36(4): 412-416.
ZHANG Li, CHEN Er-fan. Preparation and application of 1-D ZnO nano-materials[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2007, 36(4): 412-416. (in Chinese)
- [8] 王中林. 氧化物纳米结构的科学技术[J]. *纳米科技*, 2006, 3(6): 5-12.
WANG Zhong-lin. Science and technology of oxide nanostructures[J]. *Nanotechnology*, 2006, 3(6): 5-12. (in Chinese)

In-situ Micromanipulation and Dynamic Observation of Nano-sized Materials by Using a Scanning Electron Microscope

JI Yuan¹, WANG Li¹, WEI Bin¹, ZHANG Yin-qi¹, XU Xue-dong¹, CHENG Wen-hai²

(1. Institute of Microstructure and Property of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2. E-Micron Technologies Ltd, Shanghai 200233, China)

Abstract: The operating principle, the performance and the application of a micromanipulator system (MMS) setup in a scanning electron microscope (SEM) is introduced in this paper. The movement precision of the MMS in clock-unclockwise rotation (*X*-axis), up-down rotation (*Y*-axis), and retreat-forward linearity (*Z*-axis) is 5, 3.5 and 0.25 nm, respectively. The MMS with nano-precision in the movement and the position was used to in-situ manipulate and dynamically observe nano-sized materials, including BiVO₄ crystals, diatomites, opals and ZnO nanowires. The setup can manipulate the samples, which possess the quality within nano kilogram and the size from several hundred nanometers to several micrometers. The SEM-MMS system is a novel means for in-situ analysis of nano-sized materials.

Key words: micromanipulator; scanning electron microscope (SEM); opal; nanowire

(责任编辑 郑筱梅)