

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J1905017

扫描电化学池显微镜阿基米德螺旋快速扫描方法的研究*

庄健¹, 高丙立¹, 王志武¹, 廖晓波^{1,2}, 闫衡¹

(1. 西安交通大学机械工程学院 西安 710049; 2. 西南科技大学制造科学与工程学院 制造过程测试技术教育部重点实验室 绵阳 621010)

摘要:针对现有扫描电化学池显微镜(scanning electrochemical cell microscopy, SECCM)的扫描方法在扫描成像快速性上的不足,提出一种基于阿基米德螺旋线的新型 SECCM 快速扫描方法。传统跳跃扫描模式的跳跃高度是在没有先验知识的情况下靠人工经验设定的,为了避免碰撞其取值往往偏大,因此设置的扫描行程越长,消耗时间越久,速度慢、效率低。利用螺旋线轨迹预扫描快速获得待测平面的最高点,进而有效地降低了传统跳跃模式的跳跃行程,大幅提高了 SECCM 的扫描成像速度。此外,以螺旋线轨迹高速运动来检测最高点时,轨迹具有无冲击、因此样本运动过程无偏移,该扫描方法具有成像稳定性高的优点。通过带状金属表面成像实验表明,相对于传统跳跃扫描模式,阿基米德螺旋扫描方法在保证成像质量的同时扫描速度提高了约 110%。可见提出的方法对提升 SECCM 扫描速度和成像质量有着重要的意义。

关键词: 扫描电化学池显微镜; 跳跃扫描模式; 三维形貌测量

中图分类号: TH742 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 460.4025 510.8040

Study on the Archimedes spiral rapid scanning method for scanning electrochemical cell microscope

Zhuang Jian¹, Gao Bingli¹, Wang Zhiwu¹, Liao Xiaobo^{1,2}, Yan Heng¹

(1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Manufacturing Science and Engineering, Key Laboratory of Testing Technology for Manufacturing Process, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: To address the slow imaging speed of scanning electrochemical cell microscopy (SECCM), a new scanning method based on Archimedean spiral is proposed. The probe height of conventional hopping mode is set by experience without any prior knowledge. To avoid collision, the value of the hopping height is often large. Therefore, the long scanning trajectory may lead to long scanning time and low imaging efficiency. Archimedes spiral-based pre-scanning is used to obtain the highest point of the plane. This method can effectively reduce the hopping height of the scanning process. Then, the SECCM scanning speed is improved. Moreover, due to the continuous and smooth trajectory of the Archimedes spiral, no impact and no sample deviation occur in the scanning process. It has the advantage of high stability. Compared with the traditional hopping mode, experiments on imaging the metal surface show that the proposed method can improve the scanning speed by 110%. Meanwhile, the imaging quality can be guaranteed. The proposed method is of great significance to improve SECCM imaging speed and quality.

Keywords: scanning electrochemical cell microscopy; hopping scanning mode; three-dimensional topography measurement

收稿日期: 2019-04-19 Received Date: 2019-04-19

* 基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51375363)、陕西省科技厅工业公关项目(2013GY2-04)、中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(Z201707084)资助

0 引言

微纳材料表面的三维形貌及电化学特性的测量在科学研究中具有十分广泛的应用前景,例如工件表面腐蚀、钝化缺陷检测、医学中活体细胞无损测量与药物投递、纳米材料不同晶体结构对其催化、储电等物理性质的影响以及微结构制备等^[1-4]。显微成像技术是目前实现微观测量的重要方式,现有的几种常用的显微成像技术都有其特定的应用领域和有限的应用对象^[5-6]。扫描电化学池显微镜(scanning electrochemical cell microscopy, SECCM)^[1,2,4]是一种能够同时实现被研究对象表面形貌和局部电化学反应信息获取的新型微纳测量方法,由扫描电化学显微镜和扫描离子电导显微镜结合发展而来,兼具两者的功能又有自己独特的优势^[5,7]。SECCM最初由英国华威大学 Unwin 团队在 2010 年提出^[2],发展之初采用的是尖端开口内径为几到几十微米的探针,空间分辨率不是很高^[2,4]。随着人们对 SECCM 成像定位精度要求的提高,2010 年 Bentley 等提出了双管探针的 SECCM 成像技术,双管探针通常用来实现交流模式的扫描,能够更加精确地保证探针尖端液滴与基底样品表面的定位精度,可测量导体、半导体等基底材料^[2,7]。然而双管 SECCM 受限于特殊的探针尖端结构,空间分辨率仍有待提高。单管 SECCM 由日本学者 Takahashi 于 2014 年提出的,该团队采用了“跳跃模式”测量了锂离子电极材料的微观形貌和电化学活性信息^[8]。2017 年 Bentley 等^[9]利用开口内径为 30 nm 探针的单管 SECCM 在纳米尺度测量了电催化材料的结构和电化学信息,大幅度提高了测量的水平分辨率。由于双管 SECCM 采用交流扫描模式——即液滴接触基底表面后探针上下振荡实现尖端液滴的周期性变形,难以对基底表面高度突变的样品进行电化学成像。而单管 SECCM 采用的跳跃模式虽然可以对复杂地形进行电化学成像,但是成像速度慢、人工设置跳跃行程存在自适应性差的问题。此外,SECCM 利用探针尖端液滴形成的半月板区域与样本接触进行非浸入式测量^[10],虽然在纳米材料沉积^[2]、微传感器、微纳 3D 打印^[3]和电催化^[11-12]等方面已得到广泛的应用。但是 SECCM 成像技术发展至今,相关研究工作主要集中于英国华威大学 Unwin 团队,而且大多是有关 SECCM 的应用方面的研究工作。对 SECCM 成像技术仪器性能方面的研究工作还很少,国内对 SECCM 的相关研究的无论是仪器开发、还是应用研究更是凤毛麟角。

现有的单管探针 SECCM 采用传统跳跃扫描模式^[4]以及光栅扫描轨迹逐点扫描成像,跳跃高度依靠人工经验去猜想来设定,设置过高会导致扫描速度较慢,而设置过低则会导致探针与样本碰撞。而且高分辨率测量都存

在水平测量范围有限的缺点,因此目前缺乏一种对待测样本目标区域自适应确定最高点的快速稳定成像的方法。

因此,本文提出了一种快速扫描方法,将阿基米德螺旋线扫描轨迹^[13-14]与跳跃扫描模式相结合^[15],螺旋线轨迹由幅值线性变化的谐波信号组合生成,提升了压电定位平台的跟踪快速性。极大地提高了扫描速度,拓宽了扫描电化学池显微镜系统的应用范围,实现了对表面形貌复杂的样本进行高速高质量扫描。

1 SECCM 原理及扫描模式

1.1 SECCM 系统原理

SECCM 系统原理如图 1 所示,SECCM 主机控制硬件系统驱动电机及压电陶瓷带动探针往下运动,由于重力及液体表面张力的作用在探针尖端会存在半月形的微小液滴,当液滴接触样本时探针和样本的双电极回路导通,此时将回路中的离子电流经过放大器放大后被 FPGA 控制器的 AD 模块采样^[1,2,16],FPGA 通过 DA 模块可施加线性变换的偏置电压,记录 Z 向压电陶瓷的位置和伏安特性曲线可以得到样本的形貌和电化学信息^[17]。

目前 SECCM 主要使用双通道移液管和单通道移液管两种方式,相应的,扫描模式主要有交流扫描模式和跳跃扫描模式,两种扫描模式都有各自的优势和不足。

1.2 传统扫描模式

交流扫描模式的工作原理^[18]如图 2 所示,双通道移液管中装有两个参比电极和电解液,偏置电压 V_2 为常数值,引导两个纳米管管道之间的电导电流,电压变量 V_1 用来控制工作电极(基底)的电位。交流扫描模式就是在直流扫描模式的基础上叠加一个正弦成分的控制信号,从而使探针可以沿 Z 向做正弦规律的调节运动。通过锁相环电流放大器检测该正弦离子电流信号的振动幅值并作为反馈信号,然后调节探针在 Z 向的位置直到离子电流信号的振动幅值达到设定的反馈阈值为止。由于采用交流离子电流的振动幅值作为反馈信号,只有当液滴接触到样本表面时才会检测到调制离子电流的幅值变化,因此交流模式对环境噪声更不敏感,可以更好的克服电流漂移,从而使反馈控制的鲁棒性更好。

但是,由于交流模式下探头的调节振动幅度只有百纳米级,因此这种方法只适用于表面非常平坦光滑的样本,对于在竖直方向有较大的突变且形貌复杂的表面无法实现测量,极大地限制了应用范围。

为了弥补交流模式的不足,跳跃扫描模式真正实现了复杂形貌且表面高度突变样本的高分辨率测量。在跳跃模式下,扫描探针在高于样本被测表面的任一起始

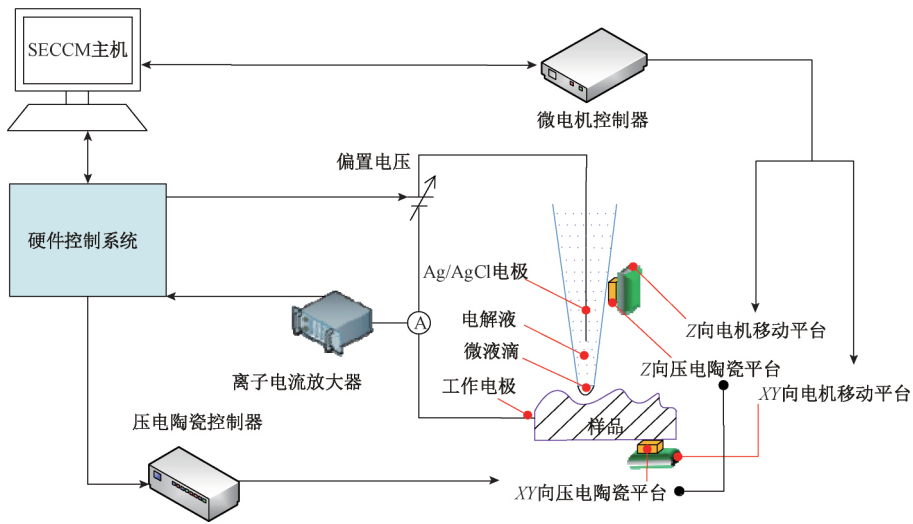


图 1 SECCM 原理

Fig.1 Schematic diagram of SECCM

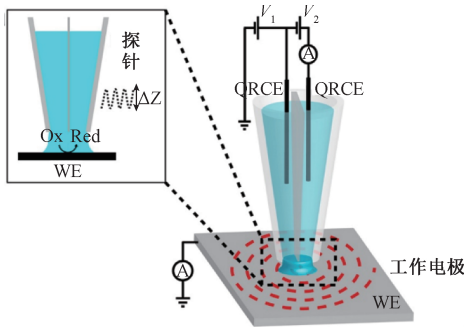


图 2 交流扫描模式工作原理

Fig.2 Schematic diagram of AC scanning mode

位置向下不断运动,直至检测到离子电流产生的反馈阈值为止,记录此时压电陶瓷的位置;提升扫描探针到初始跳跃高度,并将样本移动到下一 XY 测量点,重复测量过程即可得到样本表面的形貌^[16-17]。跳跃扫描模式如图 3 所示。

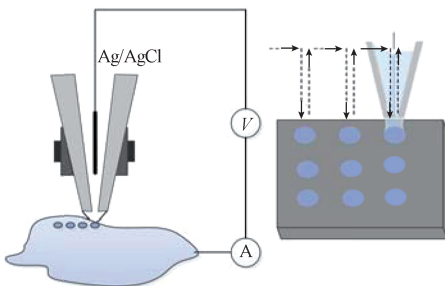


图 3 跳跃扫描模式

Fig.3 Schematic diagram of the hopping scan mode

跳跃扫描模式通常采用很大的探头跳跃高度,在理

论上可以完全避免扫描探针和样本发生碰撞,但是,为了实现这一目的,必须采用一块大行程 Z 向压电陶瓷并在扫描过程中采用较大的跳跃幅度,这会严重降低扫描探针的调节速度从而降低了系统的扫描速度。通常情况下跳跃高度的设定一般靠人工经验选取一个合适值,而且因为跳跃扫描模式直接采用接触时的离子电流作为反馈信号,扫描探针必须采用较小的进给速度才能完全避免与样本表面发生碰撞,否则会导致管口碰撞降低测量结果的准确性。

1.3 阿基米德螺旋扫描模式

为了实现 SECCM 对表面高度突变的复杂形貌样本测量,同时提高扫描速度,避免扫描时间过长引起探针尖端半月板形微液滴的蒸发结晶而导致实验的失败,本文结合阿基米德螺旋线和跳跃扫描模式提出了应用于 SECCM 的螺旋快速扫描方法。

此方法的扫描过程如图 4 所示,首先将扫描探针运动到距离样本表面 Z 向压电陶瓷行程范围内,然后在一个设定的高度上进行横向螺旋线轨迹扫描,判断当前 X-Y 平面有无样本的最高点,如果没有检测到离子电流的反馈阈值,则探针向下移动一定距离继续进行 X-Y 平面的螺旋线轨迹扫描,重复此过程直至找到样本的最高点。利用所探测到的样本最高点作为跳跃扫描模式的跳跃高度,最后用光栅扫描模式进行样本形貌及电化学信息测量。因为液滴在重力的作用下会有和探针直径相似大小的竖直高度,所以每次探针下探的距离小于等于探针直径就可保证液滴先接触样本表面,而探针不会与样本发生碰撞^[18]。

此外,需要进一步说明的是,有研究提出利用栅格扫描轨迹寻找样本每行的最高点,根据每行的最高点分别

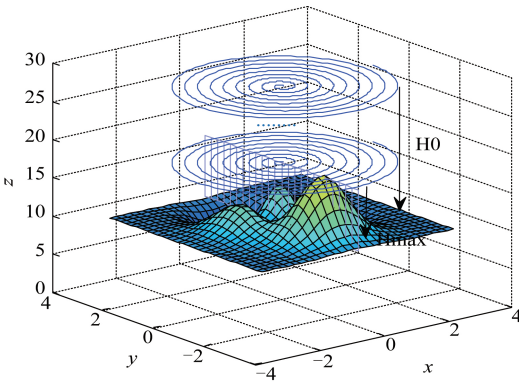


图4 寻找最高点示意图

Fig.4 Schematic diagram of looking for the highest points

设定不同行的跳跃高度^[19]。这种方法理论上找到的每行最高点更加缩短了整个平面的跳跃高度,但是在实际应用中横向往复运动速度不能太快,而且由于压电陶瓷正反方向运动的加速度不同,在扫描边界处存在急剧的转向会引起设备振动、样本漂移等问题。而螺旋线相对于逐行扫描轨迹在每一点处连续光滑,无重复地均匀覆盖整个扫描区域, X - Y 向压电陶瓷工作频率单一没有高次谐波,在系统共振频率范围内可以最大限度的提高扫描速度,且运动过程无冲击、样本无漂移。因此将跳跃扫描模式和阿基米德螺旋线相结合的方式是最佳的选择。

在极坐标下,用 $r(t)$ 和 $\theta(t)$ 关于时间的函数来表示阿基米德螺旋线。假设完成一次半径为 R 圈数为 N_c 的螺旋线扫描所需要的时间为 T_A ,并设定无量纲参数 $t_* = t/T_A$,则:

$$r = Rf(t_*) \quad (1)$$

$$\theta = 2\pi N_c f(t_*) \quad (2)$$

消除方程中的时间函数,得到螺旋线的极坐标表达式。

$$r(\theta) = R\theta/2\pi N_c \quad (3)$$

探针尖端的线速度和角速度分别为:

$$v_s(r, \theta) = \sqrt{(r\dot{\theta})^2 + \dot{r}^2} \quad (4)$$

$$v_s = \sqrt{(r\dot{\theta})^2 + \dot{r}^2} = \frac{Rf'(t_*)}{T} \sqrt{(2\pi N_c f(t_*))^2 + 1} \quad (5)$$

$$\dot{\theta}(t_*) = \frac{2\pi N_c}{T} f'(t_*) \quad (6)$$

如果使用最简单的线性函数,即令 $f(t_*) = t_*$,此时曲线的角速度为一常数。

$$\dot{\theta}(t_*)_A = 2\pi N_c/T \quad (7)$$

但是此时的线速度几乎随着扫描的半径增加而线性增加,线速度表达式为:

$$v_{sA}(t_*) = \frac{R}{T} \sqrt{4(\pi N_c R t_*)^2 + 1} \approx \frac{2\pi N_c R}{T} t_* \quad (8)$$

在阿基米德螺旋线中,扫描半径 r 对每一次旋转都增加一个恒定的螺距 R/N_c ,在第 N_c 圈半径为 R 时达到最大。在实验过程中,通过将 r 和 θ 变换成笛卡尔坐标施加在压电陶瓷上进行扫描,因此,为了保证样本运动的稳定性,需要将扫描线速度 v_s 设定为一恒定值,即扫描路径相邻离散点之间距离应保持相等。

于是将时间函数设置为 $f(t_*) = \sqrt{t_*}$,在这种情况下,探针尖端的线速度为:

$$v_s = \frac{R\sqrt{(2\pi N_c)^2 t_* + 1}}{2T_A \sqrt{t_*}} \approx \frac{\pi N_c R}{T_A} \quad (9)$$

当 $t_* \gg 1/(2\pi N_c)^2$ 时, v_s 快速接近一个常数。而在起步阶段,理论上 v_s 接近于无穷,但是当给予离散值进行近似时,扫描中心虽不是完全的阿基米德螺旋线,但对本扫描策略的影响可以忽略。

此时扫描曲线的角速度为一变量,其表达式为:

$$\dot{\theta}(t_*) = \frac{\pi N_c}{T \sqrt{t_*}} \quad (10)$$

在实验操作时,通过探针的直径确定 N_c 和 R 的值,然后给定横向压电陶瓷的运行速度 v_s ,就可以求得单次阿基米德螺旋线扫描时间 T_A ,即:

$$T_A = \frac{\pi N_c R}{v_s} \quad (11)$$

2 时间对比分析

高分辨率测量方法水平测量范围有限,SECCM水平测量范围为 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$,为了快速寻找到想要扫描的样本区域可以先扫描单次范围内大致轮廓,判断有无目标样本特征,然后再进行精细扫描与电化学信息测量,若不需寻找样本区域则直接进行精细扫描。本文提出的SECCM扫描具体工作流程如图5所示,主要包括进入工作区、寻找最高点、轮廓粗扫以及精细扫描4个部分。

首先设定扫描参数,进入工作区找到某一点的高度后,设定跳跃高度 h_0 为 Z 向压电陶瓷的初始位置,进行 X - Y 平面螺旋线扫描之后,探针回到圆心位置,然后在 Z 方向上以速度 v_z 向下运动距离 Δz ,重复单次平面扫描过程直到找到样本最高点 h_{\max} 。由此可以得到寻找跳跃高度所需的时间 T_{\max} :

$$T_{\max} = \frac{T_A(h_0 - h_{\max})}{\Delta z} \quad (12)$$

为了对比传统跳跃扫描模式与本文提出的阿基米德螺旋线扫描模式对同一样本在相同位置扫描同样大小区域图像的扫描时间差别,假定传统跳跃模式扫描第 i 行的时间为 T_i^d ,于是有:

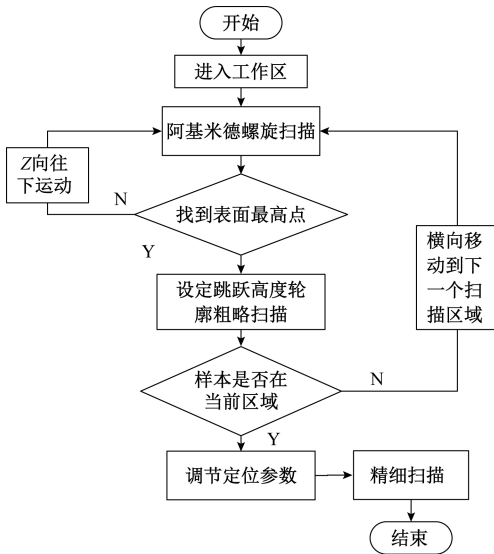


图 5 扫描工作流程

Fig.5 Flowchart of the scanning process

$$T_i^H = t_Z^H + t_X^H = \sum_{n=1}^N \frac{h_0 - h_n^i}{v_z} + t_X^H \quad (13)$$

式中: t_Z^H 和 t_X^H 分别是移液管在 Z 向和 X 向移动的时间 h_n^i ($n=1, 2, \dots, N$) 为探针在 i 行第 n 个像素点离子电流达到阈值时的高度(即样本点的实际高度)。下面计算螺旋线扫描第 i 行所用的时间, T_i^A , 即:

$$T_i^A = t_Z^A + t_X^A = \sum_{n=1}^N \frac{h_{\max} - h_n^i}{v_z} + t_X^A \quad (14)$$

式中: t_Z^A 和 t_X^A 分别是移液管在此模式下 Z 向和 X 向运动的时间, 因为探针在 X 方向上移动的速度和距离在两种模式下是相同的, 所以 $t_X^H = t_X^A$ 。式(13)减去方程(14)可以得到在第 i 行扫描的时间差 ΔT_i 。

$$\Delta T_i = T_i - T_i^A = \frac{N \times (h_0 - h_{\max})}{v_z} \quad (15)$$

因此, 对于一个扫描 I 行, 每行扫描 N 个点的样本, 两种模式下的时间差为:

$$\Delta T = \sum_{i=1}^I \Delta T_i - T_{\max} = \frac{I \times N \times (h_0 - h_{\max})}{v_z} - \frac{T_A \times (h_0 - h_{\max})}{\Delta z} = \left(\frac{I \times N}{v_z} - \frac{\pi N_c R}{\Delta z \cdot v_s} \right) \times (h_0 - h_{\max}) \quad (16)$$

设 η 为本方法相对跳跃扫描模式所提高的效率:

$$\eta = \Delta T / T_i^H \quad (17)$$

在实际应用中, 横向移动速度远远大于 Z 向移动速度即 $v_s \gg v_z$, 寻找最高点所花费的时间相对于 Z 向运动时间几乎可以忽略不计, 且 $h_0 > h_{\max}$, 所以 $\Delta T > 0$, $\eta > 0$ 。

经过上述分析计算, 阿基米德螺旋扫描模式相对于传统跳跃模式扫描效率得到明显提高, 提高的大小与每次设定的跳跃高度经验值有关。跳跃高度的经验值设定越高, 则螺旋扫描模式相对于传统跳跃扫描模式扫描时间越短, 有时甚至相差十几倍; 跳跃高度的经验值设定越低, 则增加了与样本碰撞的风险, 而阿基米德螺旋扫描模式完全避免了与样本的碰撞。总之, 螺旋扫描扫描方法在保证成像质量的同时扫描图像的速度上得到了极大的提升, 同时也保证了扫描过程的稳定性。

3 实验结果及分析

3.1 形貌测量实验

为了验证 SECCM 系统的有效性, 利用自主搭建的实验平台对具有规则形貌的样品表面进行形貌测量。进行形貌扫描实验的样品为利用平板印刷技术加工制作的聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS)^[20], 其表面经溅射喷涂一层高度为 50 nm 的金 (Au) 层, 图 6 所示为自行研制的 SECCM 系统实物。图 7 所示为样品喷金之前在光学显微镜下的图片, 探针内装有浓度为 0.1 mol/L 的氯化钾溶液、FcMeOH 以及 Ag/AgCl 参比电极, 控制的探针直径约为 800 nm。扫描时样本放置于自制的温湿度控制箱中, 周围用饱和 KCl 溶液构建气体微环境, 以此来解决因扫描过程中溶液蒸发带来的尖端液滴结晶问题。

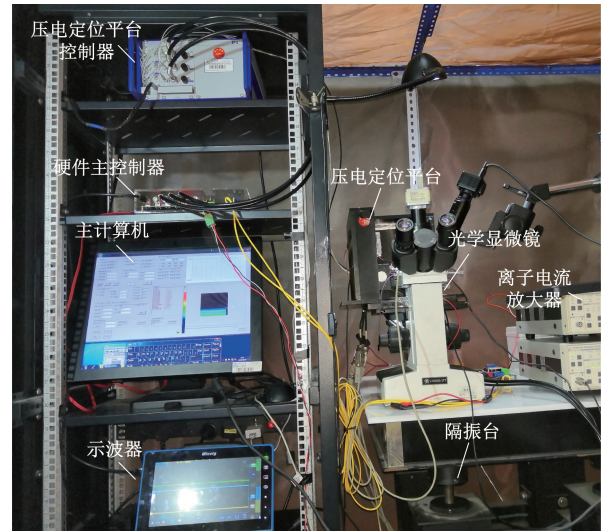


图 6 自行研制的 SECCM 系统实物

Fig.6 Home-developed SECCM system

图 8(a) 所示为利用 SECCM 系统对喷金后的样品扫描的三维形貌图, 扫描图像尺寸为 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$, 点数为 40×40 点, 图 8(b) 所示为图 8(a) 中 $Y=5 \mu\text{m}$ 处的剖面属性。单个圆柱体的直径约为 $5 \mu\text{m}$, 高度约为 $4 \mu\text{m}$, 圆柱体阵列的周期(中心距)约为 $20 \mu\text{m}$, 与实际情况吻合。

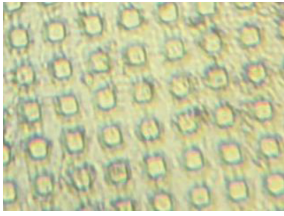
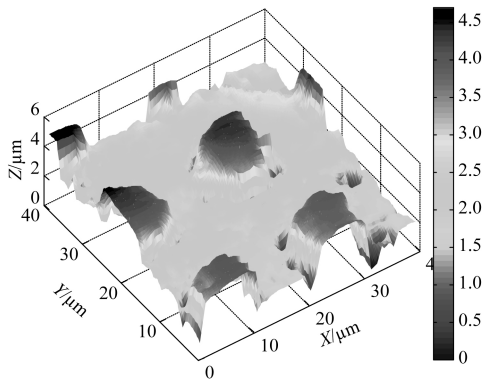


图7 样品光学显微镜图片

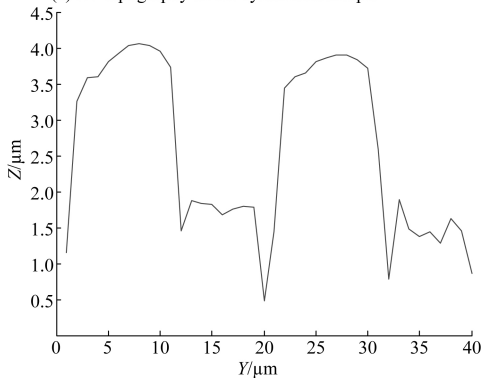
Fig.7 Optical micrograph of the sample

由图8可知 SECCM 系统可以成功实现导电样品总体形貌的三维测量,图中任一点的高度及测量点之间的位置信息都可以从测量的数据中分析获得。由三维视图可见,在微圆柱的边缘存在一圈高度较低的点,说明在喷金过程存在不均匀的人工缺陷,利用本 SECCM 系统能准确反映这些形貌信息。值得注意的是,样品形貌测量的分辨率取决于拉制的移液管的开口直径,开口直径过小($< 50 \text{ nm}$)容易受到环境中的干扰导致管口堵塞。



(a) 圆柱样本三维形貌

(a) 3D topography of the cylindrical sample



(b) 圆柱截面

(b) Cylindrical section

图8 圆柱样本

Fig.8 Cylindrical samples image

在对已知形貌的样本进行扫描后,应用阿基米德螺旋线扫描方法对任一形貌未知的复杂样本进行形貌测量,以此来验证本方法的有效性。扫描样本为 Cu 基

底,表面粗糙度较高,扫描结果如图9所示。进入工作区位置在点(20,20)处,高度为 $36.2 \mu\text{m}$,为保证扫描过程中探针不被碰断,将初始跳跃高度设的较高为 $60 \mu\text{m}$,通过阿基米德螺旋扫描寻找样本最高点得到样本区域实际最高点为 $40.5 \mu\text{m}$,应用这个数值作为跳跃高度明显能够极大提升扫描速度。

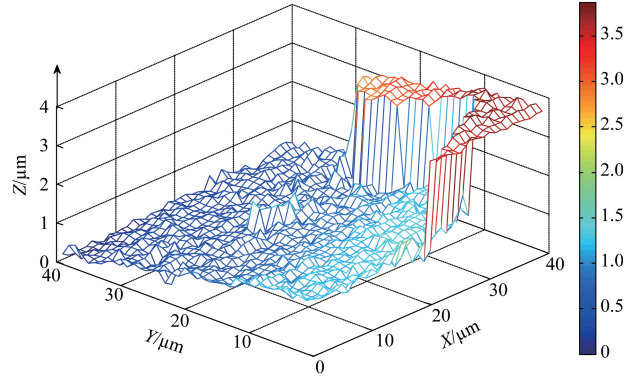


图9 未知样本三维形貌

Fig.9 3D topography of unknown sample

3.2 速度和稳定性对比试验

为了定量分析阿基米德螺旋线扫描方法的成像性能,在相同的扫描探针和扫描环境下,分别采用螺旋扫描方式和传统跳跃扫描方式对同一样本的不同区域进行多次扫描,然后对两种扫描方式下的成像稳定性和成像速度进行对比分析。

其中成像的稳定性,由多次成像后图像的 MSE 指标衡量。扫描多幅图像的均方误差 MSE 反应图像的偏差,可以用来作为扫描图像的质量指标, MSE 值越低,则图像的质量越好,计算方法如式(18)所示。

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (h(i,j) - \bar{h}(i,j))^2}{M \times N} \quad (18)$$

式中: $h(i,j)$ 为图像中像素点 (i,j) 的高度值; $M \times N$ 为图像的像素点数; $\bar{h}(i,j)$ 为扫描图像在点 (i,j) 高度的平均值。

$$\bar{h}(i,j) = \frac{\sum_{k=1}^n h_k(i,j)}{n} \quad (19)$$

式中: n 为在同一区域扫描图像的数量; $h_k(i,j)$ 为第 k 幅图像在点 (i,j) 的高度值。

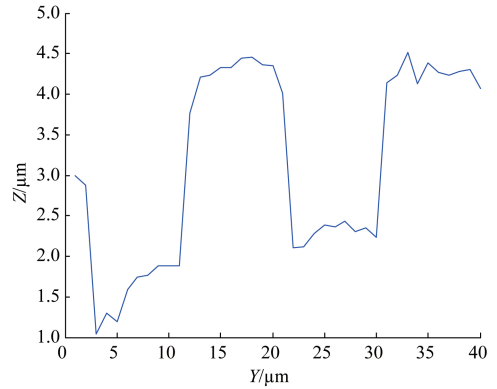
为了定量对比两种模式下成像速度的提升程度,计算样本测量过程中的平均扫描频率 f 进行比较,有:

$$f = M \times N / T \quad (20)$$

式中: T 为扫描图像所用的时间。

在两种扫描模式下对带状金属进行扫描,样本材质

为通过飞秒激光刻蚀的铝制薄片,刻蚀深度约为 $4\ \mu\text{m}$,相邻两条刻蚀带之间的间隔约为 $15\ \mu\text{m}$ 。两种模式下样本的扫描成像结果如图 10 所示,点数为 40×40 像素。因为样本的表面形貌在扫描之前已知,但是样本可能存在倾斜或表面杂质等因素影响,故在对比实验中设定传统跳跃扫描模式的跳跃高度为 $10\ \mu\text{m}$ 。在阿基米德螺旋扫描模式中, Δz 设为 $1\ \mu\text{m}$,跳跃高度设置为当有电流产生跳跃时的高度与微纳米管直径(约为 $1\ \mu\text{m}$)之和,在本次实验中设 h_{max} 为 $6\ \mu\text{m}$ 。在原位状态下,对相同扫描区域扫描 10 次计算得到扫描图像每一点的平均高度,然后分别用两种模式进行扫描,并将扫描结果与平均高度进行计算得到 MSE 值,以此反映扫描图像的稳定性质量。



(d) 阿基米德螺旋扫描模式截面图 ($X=20\ \mu\text{m}$ 处)
(d) Section of topography of using new mode ($X=20\ \mu\text{m}$)

图 10 不同扫描模式下的样本图

Fig.10 Sample image in different scan modes

图 10(a) 和(c) 所示分别为传统跳跃扫描模式与螺旋扫描模式下得到的样本形貌图,图 10(b) 和(d) 所示分别为两种模式下在 $X=20\ \mu\text{m}$ 处的剖面属性。从图 10 中可以看出,在两种模式下扫描的样本形貌一致性良好,SECCM 在原位状态下多次形貌扫描稳定性较高。

在用螺旋线扫描寻找最高点的过程中,由于本次实验样本形貌已经知道并且较为规则,为方便对比计算,将扫描圆形区域的最高点近似作为其外接圆的最高点,并适当上调跳跃高度以避免碰撞。因此取 R 为 $20\ \mu\text{m}$,使用 $1\ \mu\text{m}$ 开口直径的纳米管故取 N_c 为 20, v_s 和 v_z 分别为 $1\ \text{mm/s}$, $50\ \mu\text{m/s}$,通过以上数值计算可以得出,表 1 所示结果,在传统跳跃扫描模式下样本平均扫描频率为 $1.33\ \text{Hz}$,MSE 为 $450.3\ \text{nm}^2$,而在阿基米德螺旋扫描模式下平均扫描频率为 $2.82\ \text{Hz}$,MSE 为 $461.2\ \text{nm}^2$,两种模式扫描图像质量相似,但螺旋扫描方法平均扫描频率约提高了 110%。

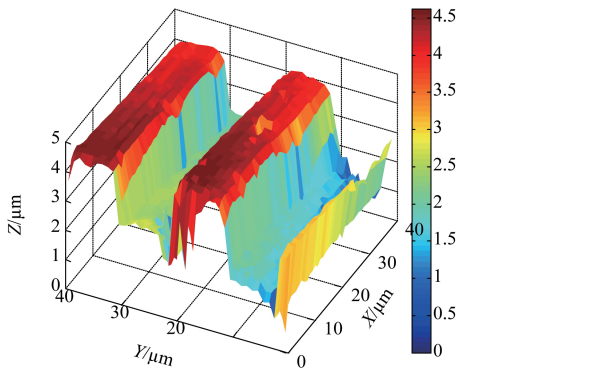
表 1 两种模式扫描速度对比表

Table 1 Comparison of the scanning speed in two modes

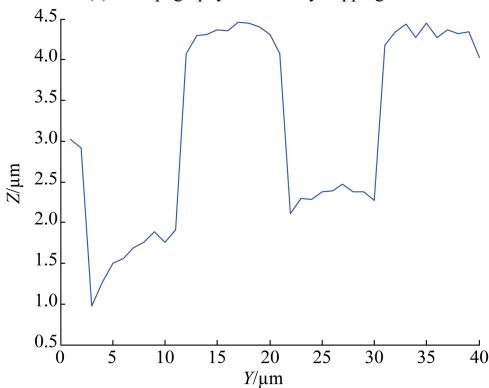
扫描方法	像素点	MSE/ nm^2	扫描时间/s	平均扫描频率/Hz	效率提升
传统扫描模式	40×40	450.3	1 202	1.3	110%
螺旋扫描模式	40×40	461.2	566	2.82	

3.3 探针尖端开口大小对螺旋扫描稳定性的影响

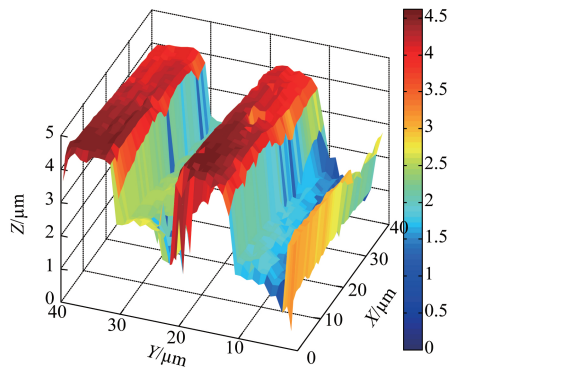
由理论分析以及实验对比可知,在采用阿基米德螺旋线快扫寻找样品最高点时,探针每次下降的步距 Δz 扮演着重要的角色, Δz 设置过大会使探针碰撞到样品最高点, Δz 设置过小又会增加螺旋线检测轨迹,难免降低成像速度。 Δz 的大小是由 SECCM 探针尖端的开口直径大



(a) 传统跳跃扫描模式三维图
(a) 3D topography obtained by hopping mode

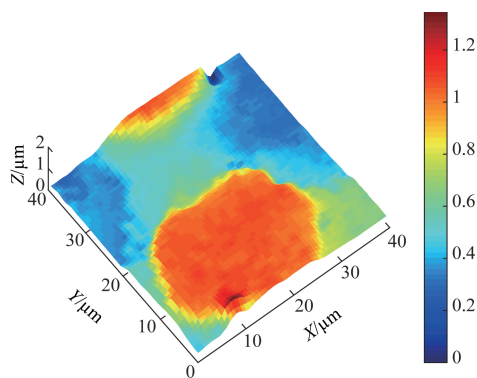


(b) 传统跳跃扫描模式截面图 ($X=20\ \mu\text{m}$ 处)
(b) Section of topography of using hopping mode ($X=20\ \mu\text{m}$)

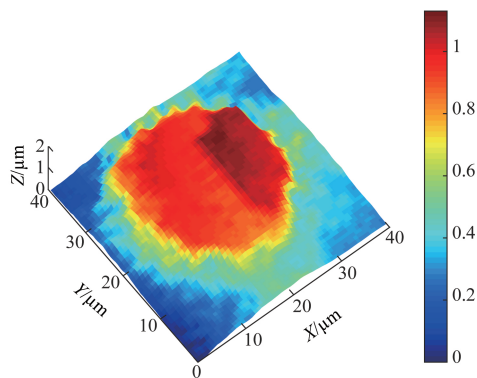


(c) 阿基米德螺旋扫描模式三维图
(c) 3D topography obtained by new scanning mode

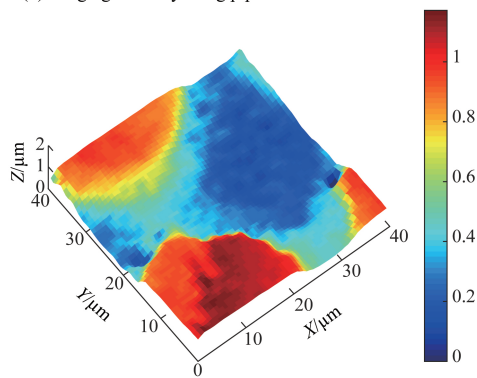
小决定的,截止到目前,文献研究的 SECCM 探针尖端开口直径多在 $1\ \mu\text{m}$ 左右波动,因此本节通过实验研究不同探针开口直径下 SECCM 对同一 PDMS 表面制备有微圆柱特征的喷金样品的形貌成像。实验采用的探针开口直径分别约为 500、800 和 $1\ 000\ \text{nm}$ 。对表面喷金后的 PDMS 圆柱样品成像,5 种探针扫描时的其他扫描参数(成像点数、间距)均相等,图 11 所示为 3 种不同尺寸的探针扫描成功的图像。



(a) 采用 500 nm 开口内径的探针成像结果
(a) Imaging result by using pipet with 500 nm of diameter



(b) 采用 800 nm 开口内径的探针成像结果
(b) Imaging result by using pipet with 800 nm of diameter



(c) 采用 $1\ 000\ \text{nm}$ 开口内径的探针成像结果
(c) Imaging result by using pipet with $1\ 000\ \text{nm}$ of diameter

图 11 不同探针开口下螺旋线快检扫描模式下成像结果

Fig.11 Imaging results of different pipettes in the new scanning method

可见 3 种尺寸的 SECCM 探针均可以获取到成功的形貌图像,但是 SECCM 对测量的微环境温湿度要求较为苛刻,因此下文将对常温环境下(22°C , 65% 相对湿度)的 SECCM 扫描成像成功率进行研究。表 2 所示为 3 种不同开口内径的探针在采用螺旋线和传统扫描模式进行 SECCM 扫描成像时的成功率对比情况,成功率的定义如下: $R_s = N_p / N_{\text{total}}$ 。其中 R_s 为成功率, N_p 为测量成功的次数(每 16×16 点为一次)。 N_{total} 为总的预设测量次数 (16×16 点为一次)。实验中单幅图像的扫描点数为 40×40 点,每种开口不同的探针需要进行连续 8 次扫描,直到失败为止(探针堵塞及断裂均视为扫描失败)。统计两种扫描方法在使用不同开口尺寸的探针时的成像稳定性指标,结果如表 2 所示。

表 2 两种模式在不同开口内径探针下扫描成功率对比表

Table 2 Comparison of the success rate in the two scanning modes using different SECCM pipettes (%)

扫描成功率	单管 SECCM 探针尖端开口内径/nm		
	500	800	1 000
传统扫描模式	52	66	78
螺旋扫描模式	54	64	82

由表 2 可见,两种扫描方法随着探针尖端开口尺寸的减小,扫描成功率均在减小,这是由于尖端开口越小,尖端的微液滴越容易受到环境温湿度的影响,越容易发生蒸发结晶问题,从而引起扫描测量的稳定性变差。同一种开口尺寸的探针,两种扫描方法的成功率相近。在同样的温湿度环境下,说明新的扫描方法在提高成像速度的同时能够取得和传统扫描方法近似一样的扫描稳定性。需要说明的是 SECCM 的形貌测量能力仅仅是为其局部高分辨率电化学测量提供定位基础的,SECCM 依靠探针尖端液滴来实现探针与样品表面的精确定位,倘若定位不稳定,则后续的高分辨率电化学测量将无法进行。所以,SECCM 的竖直方向定位(即形貌测量)是 SECCM 电化学测量的前提基础。

4 结 论

本文提出了一种用于扫描电化学池显微镜的快速扫描方法,将阿基米德螺旋扫描与跳跃扫描模式结合起来获取样本表面最高点,减少扫描行程提升扫描速度,并通过理论分析和实验研究验证了这种扫描方式的可行性和优越性。此方法减少了因扫描时间过长带来的结晶问题对扫描图像质量的影响,且在扫描过程中样本运动平滑无偏移。从与传统跳跃扫描模式对比实验中可以看出,两种方式扫描质量基本相同,但阿基米德螺旋扫描方法

速度提升了约 110%,极大减少了扫描时间。实验结果验证了本文提出方法的稳定性和有效性,为实现复杂样本 SECCM 快速成像提供了一种新的快速扫描方法。

参考文献

- [1] EBEJER N, ALEIX G GÜELL, LAI S C S, et al. Scanning electrochemical cell microscopy: A versatile technique for nanoscale electrochemistry and functional imaging [J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2013, 6(1):329-351.
- [2] EBEJER N, SCHNIPPERING M, COLBUM A W, et al. Localized high resolution electrochemistry and multifunctional imaging: Scanning electrochemical cell microscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(22): 9141-9145.
- [3] MOMOTENKO D, PAGE A, ADOBES-VIDAL M, et al. Write-read 3D patterning with a dual-channel nanopipette [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(9): 8871-8878.
- [4] WILLIAMS C G, EDWARDS M A, COLLEY A L, et al. Scanning micropipet contact method for high-resolution imaging of electrode surface redox activity [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(7): 2486-2495.
- [5] 滕泽宇, 于鹏, 杨洋, 等. 基于电流偏差补偿模型的 SICM 自适应控制 [J]. *仪器仪表学报*, 2017, 38(9): 2258-2265.
- TENG Z Y, YU P, YANG Y, et al. Adaptive control based on current-error compensation model for SICM [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2017, 38(9): 2258-2265.
- [6] 黄强先, 张蕤, 张连生, 等. 动态原子力显微镜悬臂高阶谐振相位特性研究 [J]. *电子测量与仪器学报*, 2016, 30(9): 1411-1417.
- HUANG Q X, ZHANG R, ZHANG L SH, et al. Research on phase characteristic of higher-order resonance cantilever in dynamic AFM [J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrument*, 2016, 30(9): 1411-1417.
- [7] BENTLEY C L, EDMONDSON J, MELONI G N, et al. Nanoscale electrochemical mapping [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 91(1): 84-108.
- [8] TAKAHASHI Y, KUMATANI A, MUNAKATA H, et al. Nanoscale visualization of redox activity at lithium-ion battery cathodes [J]. *Nature Communication*, 2014, 5: 5450.
- [9] BENTLEY C L, KANG M, UNWIN P R. Nanoscale structure dynamics within electrocatalytic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(46): 16813-16821.
- [10] USHIKI T, NAKAJIMA M, CHOI M, et al. Scanning ion conductance microscopy for imaging biological samples in liquid: a comparative study with atomic force microscopy and scanning electron microscopy [J]. *Micron*, 2012, 43(12): 1390-1398.
- [11] BENTLEY C L, KANG M, MADDAR F M, et al. Electrochemical maps and movies of the hydrogen evolution reaction on natural crystals of molybdenite (MoS_2): basal vs. edge plane activity [J]. *Chemical Science*, 2017, 8(9): 6583-6593.
- [12] CHEN CH, MEADOWS KE, CUHARUC A, et al. High resolution mapping of oxygen reduction reaction kinetics at polycrystalline platinum electrodes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(34): 18545-18552.
- [13] ZIEGLER D, MEYER T R, AMREIN A, et al. Ideal scan path for high-speed atomic force microscopy [J]. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, 2017, 22(1): 381-391.
- [14] RANA M S, POTA H R, PETERSEN I R. Improvement in the imaging performance of atomic force microscopy: A survey [J]. *IEEE Transactions on Automation Science and Engineering*, 2017, 14(2): 1265-1285.
- [15] LAZENBY R A, MCKELVEY K, UNWIN P R. Hopping intermittent contact-scanning electrochemical microscopy (HIC-SECM): visualizing interfacial reactions and fluxes from surfaces to bulk solution [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(5): 2937-2944.
- [16] 郭仁飞, 庄健, 于德弘. 用于三维形貌定量测量的调制电流式扫描离子电导显微镜 [J]. *西安交通大学学报*, 2016, 50(7): 83-88, 139.
- GUO R F, ZHUANG J, YU D H. Three-dimensional quantitative surface topography measurement using modulated-current based scanning ion conductance microscopy [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2016, 50(7): 83-88, 139.
- [17] BENTLEY C L, KANG M, UNWIN P R. Scanning electrochemical cell microscopy: new perspectives on electrode processes in action [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017, 6(1): 23-30.
- [18] MOMOTENKO D, BYERS JC, MCKELVEY K, et al.

High-speed electrochemical imaging [J]. ACS Nano, 2015, 9 (9): 8942-8952.

[19] ZHUANG J, WANG Z, LI Z, et al. Smart scanning ion-conductance microscopy imaging technique using horizontal fast scanning method [J]. Microscopy and Microanalysis, 2018, 24(3): 264-276.

[20] YE X, DING Y, DUAN Y, et al. Room-temperature capillary-imprint lithography for making micro-nanostructures in large areas [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2010, 28(1): 138-142.

作者简介



庄健(通信作者), 分别于1996年、1999年、2002年在西安交通大学获得学士、硕士、博士学位, 现为西安交通大学机械工程学院副教授, 主要研究方向为微纳测量技术、智能优化算法、机电控制系统。

E-mail: zhuangjian@mail.xjtu.edu.cn

Zhuang Jian (Corresponding author) received his B. Sc. degree M. Sc. degree and Ph. D. degree all from Xi'an Jiaotong University in 1996, 1999 and 2002, respectively. He is currently an associate professor at Xi'an Jiaotong University. His main research interests include micro-nano measurement technology, intelligent optimization algorithm and electromechanical control system.



高丙立, 2016年于山东农业大学获得学士学位, 现为西安交通大学硕士研究生, 主要研究方向为扫描电化学池显微镜和机电控制。

E-mail: xjtugbl@stu.xjtu.edu.cn

Gao Bingli received his B. Sc. degree from Shandong Agricultural University in 2016. He is currently a M. Sc. candidate at Xi'an Jiaotong University. His main research interests include scanning electrochemical cell microscopy and electromechanical control.