

STM 针尖的电化学腐蚀制备及其影响因素的研究

张悦

(材料物理 06300300060)

摘要: 本文利用电化学腐蚀的方法制备扫描隧道显微镜的针尖, 采用两套实验装置对影响针尖形状和尖度的一些因素进行了实验研究, 并分析其电化学机理, 总结规律, 从而对实验室制备钨丝针尖提供一定指导。

关键词: 扫描隧道显微镜、电化学腐蚀、钨针尖

引言

扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, 简称STM) 是一种新型的具有原子级分辨率的扫描探测显微镜, 它能够实时地探测原子在物质表面排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质。[1] 它极高的分辨率是由它的工作原理决定的, 而实际操作中是否能够达到这种分辨率与很多因素有关。扫描隧道显微镜的探测元件——针尖的质量就是影响其分辨率的一个重要因素。

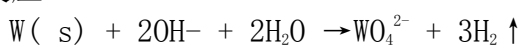
目前广泛使用的针尖材料有钨丝、铂铱丝或金丝, 其直径通常为0.5mm到0.25mm, 理想情况下要求针尖尖端只有一个原子。常见的制备针尖的方法有机械成型法、离子束铣削法、电子束沉积法、场致蒸发法等。[2]

本文中采用了制备钨丝针尖常用的电化学腐蚀方法制备钨丝针尖, 制备过程中, 电解条件的变化对针尖质量有很大的影响, 比如, 电解溶液的浓度、浸入的深度、电解电压等等。本文中改变电解的电源和电压, 制备针尖, 研究不同条件下针尖的形状、尖度和长度, 并分析影响的原因, 从而找出制备针尖的最佳条件, 为实验室制备钨丝针尖提供一定的指导。

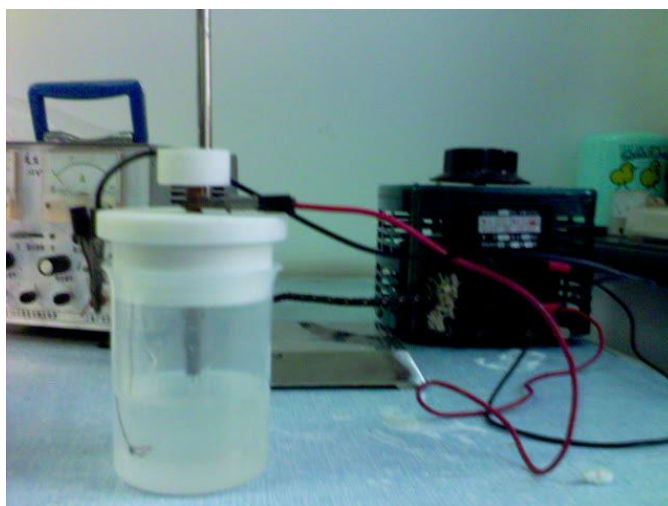
实验部分

实验室中, 我们采用如下图的两套装置。

第一套装置采用浸入法, 用来研究使用直流电源和交流电源对针尖制备的不同影响。如图所示, 电解池中装有2mol/L的NaOH溶液, 中间插入要腐蚀的钨丝, 直径0.1mm~1mm, 其上端固定在一个微调螺杆上, 以方便地调节钨丝相对液面的位置。对电极是一个不锈钢丝圈。加直流电压时, 钨丝为阳极, 不锈钢圈为阴极, 由一电流控制器加电压。加交流电源时, 则无阴阳极之分。腐蚀过程中, 在阴极与溶液的固/液界面处可看到有气泡产生, 即发生化学反应:



导致钨丝逐渐变细, 最后溶液中的一段脱落下来, 在脱落处形成针尖。采用这套实验装置时, 应该注意, 针尖形成后, 应迅速提起, 防止NaOH溶液对针尖的腐蚀。



第二套装置采用了薄膜法，研究不同电压对针尖质量的影响，具体方法为：

1. 取出部分氢氧化钠溶液，用两个玻璃棒蘸取少量溶液，抹在金属环上使环内成薄膜状。
2. 将钨丝挂在载物台上，旋紧螺丝，下降钨丝使钨丝的中间位置恰好浸在氢氧化钠薄膜中。
3. 将金属环分别接 5V、7.5V、10V、15V 交流电压，开始腐蚀，过 15-20 分钟钨丝断裂，取下半根作为针尖。



采用此套装置的优点在于：一、防止了针尖形成后溶液对针尖的继续腐蚀，因为针尖下落后就离开了氢氧化钠薄膜；二、保证了腐蚀过程仅在钨丝与氢氧化钠接触的位置发生。

结果及讨论

我们知道可能影响针尖质量的因素有电压、浸入深度及截止电流，本实验中主要研究电压的影响。经了解，我们认为好的针尖应如右图，针尖几乎是由平台状的金属柱顶突出来，这样比较能确保只有针尖的一颗原子参与隧穿电流的形成过程。



采用第一套实验装置，分别以直流电源和交流电源为电解电源，得到的针尖如下图所示。结果表明，直流电源下，制得的针尖较尖，且针尖较短；而交流电源下，制得的针尖虽然尖，但是针尖较长。经过三次实验反复验证，均可以得出直流电源制得的针尖比交流电源制备的针尖好。



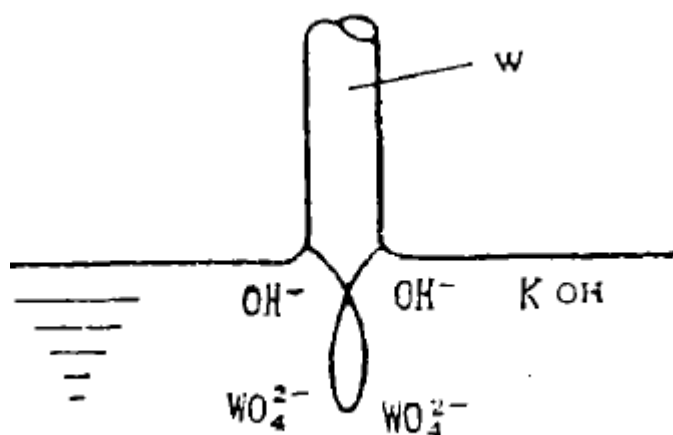
图 1 直流电源制得的针尖



图 2 交流电源制得的针尖

分析其原因，当钨丝插入电解质溶液中时，加上直流电压，腐蚀过程中界面的形状如图所示，为一弯液面。这是因为，钨被氧化成 WO_4^{2-} 离子， WO_4^{2-} 向钨丝的

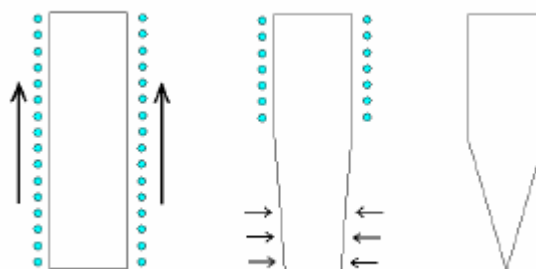
下半部分运动并吸附在钨丝周围，对下半部分钨丝起保护作用。



1

当腐蚀开始时，OH⁻首先集中在附着面周围，产生的WO₄²⁻向下扩散，包裹住了钨丝的下半部分，使它与OH⁻隔离而不能很好地接触，此时，腐蚀仅在液面下弯液面处进行，随着腐蚀的加深，针尖与电解液间电阻越来越大，在腐蚀断钨丝的一瞬间，当溶液中被WO₄²⁻保护的下半部分钨丝由于重力作用发生掉落，上面的部分就形成了尖部只有少量原子的针尖。因而，各种影响OH⁻、WO₄²⁻等离子分布的因素，都将影响弯液面的形状，从而影响针尖的形状和长度。²

加交流电压时，则因为正负极会不断地改变，所以当WO₄²⁻沉积一产生，下一个瞬间就会散掉，没有办法像直流电源一样形成稳定的沉淀保护内部的钨不被电解。因为正负极不断改变，电解反应中的阳极阴极也不断在改变，弯液面没有在直流电压下形成得充分。假设在此瞬间是钨当阴极，则会产生WO₄²⁻沉淀，而阳极（实验中是不锈钢）则会产生氢气；然而在下一个瞬间换成不锈钢是阴极，钨是阳极，则在钨针上会产生氢气泡，如上图。当产生气泡后，气泡会往上跑，因此下半部份再次发生电解的速率会高于上半部份，因此会产生如上图的针尖。



采用第二套装置，分别以5V、7.5V、10V、15V交流电源为电解电源，制得的针尖分别为图3、图4、图5。

经过两次实验验证均为，7.5V电压制得的针尖优于5V电压制得的，10V电解电压下得到的针尖形态最好，而15V反应较剧烈，薄膜总是破裂，没有制成针尖。也就是说，在一定电压范围内，电压越大，做出来的针尖形状越理想越稳定。

¹ 引自《扫描隧道显微镜针尖的电化学腐蚀制备方法》，吴雪梅杨礼富，苏州大学学报，1997，第3期

² 引自《近代物理实验报告》，蒋季庭陈哲聿，2006年2月



图3 5V电压制得的针尖

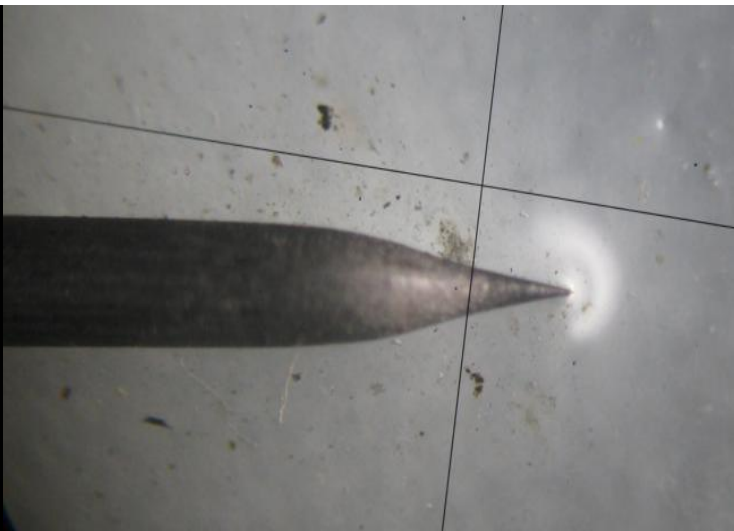


图4 7.5V电压制得的针尖

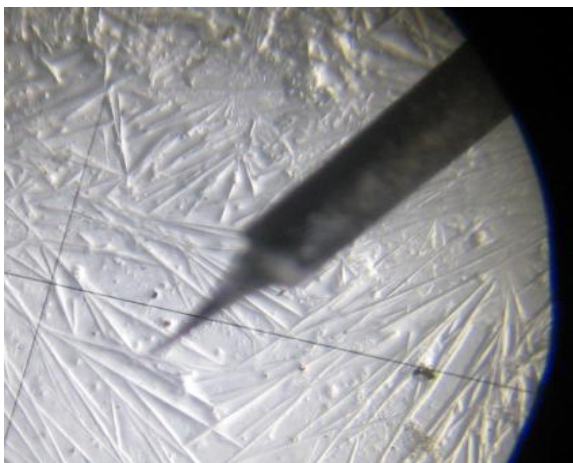


图5 10V 电压制得的针尖

分析其原因,电压大则腐蚀电流大,一方面,电化学反应迅速,弯液面处溶解较快,溶解的离子包裹在针尖的下部,较快的增大其重力,下半部分迅速拉断,形成较好的针尖;另一方面,大电流说明OH在弯液面处浓度高,与钨丝接触密集, WO_4^{2-} 形成快,弯液面的形成很充分。这样大电流持续几分钟,可以使弯液面的曲率半径较小,初步形成比较好的针尖外形。

相反,由于电压较小,电解时间长,拉断的动作不够迅速,使得针尖呈现不稳定的细长状,而且也有稍微弯曲;而且,电压小,电流不能在几分钟内稳定在一个较大值,使得弯液面形成不

充分,曲率半径大,针尖形状和尖度都不好。

而电压过大,电流密度迅速增加,电化学反应剧烈,腐蚀加工过程不容易控制,也较难制得较好的针尖。

小结

在电化学腐蚀方法制备钨丝针尖的过程中,电源和电压对针尖质量有较大的影响,其最根本的是弯液面决定针尖的形状和尖度。通过实验,并参考其他文献关于浸入深度和溶液浓度的研究,可以得出,在实验室制备STM针尖过程中,选取10V左右的直流电源,用2mol/L的NaOH溶液做电解液,浸入2mm深度进行电化学腐蚀可以得到较理想的针尖。当然,不同的实验条件,参数的选取有一定差异,但是电压和电源对针尖质量影响的规律是一定的,可以参考本实验得出的规律设定实验参数。

致谢

感谢所在实验室的负责老师姚红英老师,感谢她的谆谆教导,及时地解决了我们的实验中的疑惑,给了我们很大的帮助。感谢姚老师的热情、王煜老师的严谨、白老师的耐心、汪老师的认真和俞熹老师的严厉,感谢这一学期指导我们实验的每一位老师,每一个实验都让我们受益匪浅。最后还要感谢我的搭档苏放,争论、协作、默契,促使我们做好每一个实验。

参考文献

1. 《扫描隧道显微镜及其应用》，尹世忠，朵丽华，邢台学院学报, Vol. 21 No. 2, Jun. 2006;
2. 《扫描隧道显微镜针尖制备及其影响因素的研究》，郭仪，白春礼，真空科学与技术, 1993年2月，第13卷第1期;
3. 《STM 探针电化学腐蚀装置的设计及实验研究》，潘金福, 黄旭，现代机械 2008 年第5期