

电化学腐蚀法制备 STM 针尖实验装置的改进和参数控制研究

作者：袁 超 06307040018

协作：叶晓芊 06300190078

指导老师：俞熹

摘要：探索重复性好的高质量探针制备方法和制备装置是 STM 工作的一个关键问题。实验中主要是确定了参数 V 和 I 对针尖制备的关系并且提出了改进方案,并用自制针尖扫出了一维/二维光栅图像。大致而言,综合参考文献和我们自己的实验经验,反应时间尽量短,而反应范围尽量小可以提高得到理想针尖的概率。

关键词：扫描隧道显微镜；电化学腐蚀；针尖；液膜法

1. 引言

STM 具有原子级高分辨率：横向 10^{-10}m 纵向 10^{-11}m ,能直接观察和操控原子。它的工作原理基于量子理论中的隧道效应。当具有原子尺度的探针针尖接近试样表面非接触,以致针尖电子波函数与试样表面原子的电子波函数产生交叠时,在针尖和试样间施加一个合适的电压,由于隧道效应将得到针尖和试样间的隧道电流。隧道电流 I 与距离 D 成指数依赖关系： $I \propto \exp(-aD)$ 。所以分辨率与针尖的几何形状密切相关。针尖的形状、大小直接影响样品与针尖的隧道电流,进而影响 STM 图像的质量和分辨率,甚至影响被测材料表面原子态密度。理想的情况是针尖最尖端只有一个稳定原子,如此可得到非常稳定的隧道电流,继而获得原子级分辨率的图像。探索重复性好的高质量探针制备方法和制备装置是 STM 工作的一个关键问题。

2. 几种电化学腐蚀法的比较

2.1 传统电化学腐蚀法

电解池中装有 NaOH 溶液,中间插入要腐蚀的钨丝作为阳极,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 阴极是一个围在阳极外面的用不锈钢片弯成的圆筒或一个不锈钢丝圈。当阳极上加上直流电压时,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： $\text{W(s)} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_4^{2-} + 3\text{H}_2 \uparrow$ 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。

这一方法的弊端：(1)金属丝插入溶液的长度不易控制,过长往往会使断裂面参差不齐,产生亚针尖,过短则不易形成针尖。(2)方法要求电路在针尖形成一刻断电,否则会使针尖变钝。这一弊端可以靠电路设计弥补。(3)整体反应时间较长,容易引入外界的干扰,导致制针失败。

2.2 液膜法

0.7mm 直径的铂丝,围成约 1.3cm 直径的铂环,作为反应负极。当 NaOH 滴在细孔上时,由于液体的表面张力作用覆盖整个细孔形成薄膜。反应集中在这一部位进行。在电化学腐蚀过程中,由于 OH-活性会逐渐降低,而 WO_4^{2-} 的活性逐渐增强,将导致腐蚀反应速率的降低。当 OH-浓度小于某一临界值时,反应将无法继续。因此要不断补充电解质溶液,使 OH-浓度相对稳定。

优点：1.长度和反应范围易控制；2.理论上可以摆脱残余电流的影响遇到的问题：

1. 现有实验装置不能对钨丝的高度实现很好的控制。
2. 作为负极的铂丝成本较高,而其他金属也完全可以充当这一职责。
3. 由于铂丝直径一定,薄膜厚度无法改变,这对控制反应范围的研究不利。
4. 铂环平整度不易调节,容易人为增加反应范围。

2.3 液膜法改进方案

一、实验器材

- 1.打圆孔的不锈钢板（圆孔直径为 3~5mm；不锈钢板大小 100mm*100mm，厚度 0.3mm~0.6mm）。
- 2.细钨丝若干（直径 0.4mm，长度 3mm~6mm），铜丝一根。
- 3.浓度 2mol/L NaOH 溶液 100mL。
- 4.可升降平台（实验中借用显微镜载物台）。
- 5.铁架台（用于固定铁棒及钨丝并粗调仪器的高度）。
- 6.盛装溶液和放置钨丝的烧杯若干。

二、实验步骤和注意事项

- 1.去除钨丝表面氧化层（以铜丝为负极，将通电的钨丝迅速浸入 NaOH 中并取出，钨丝表面由黑色变为金属光泽即可）。
- 2.按照实验方案放置仪器，接通电路，并检查电路导电性是否完好（实验中用到的不锈钢板、铁棒等都可能因为氧化而与导线接触不良，还有铁棒与钨丝粘连处也比较容易接触不良，仔细排查）。
- 3.利用载玻片和滴管给不锈钢板孔加上液膜（注意把附着在钢板周围多余的溶液引去，否则会使反应的范围不可控，引去溶液时要注意不要触碰到钨丝或者钢板，否则造成的轻微移位也会使实验无法得到好的结果）。通电（实验选取 5V 的交流电压），观察气泡产生以确认反应正常开始。
- 4.反应过程中时时关注反应现象，记录需要的数据，并在液膜破裂或者反应进行缓慢时及时补液（同样注意及时将多余的溶液引去）。
- 5.成针后及时断电中止反应，并取下钨针，适当放置（取下时要注意保护钨针针头，否则就前功尽弃了）。
- 6.用显微镜对钨针的形态进行观察，记下相关结果。

Ps: 实验过程中注意多余的溶液具有腐蚀性，应当在恰当位置放置烧杯接住废液，防止污染环境。

改进方案的优势：基本解决了原有薄膜法制备针尖遇到的问题：

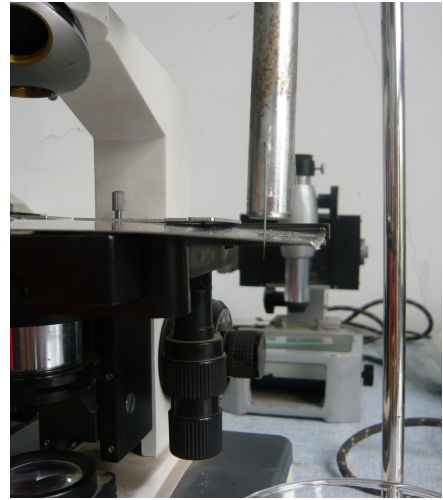
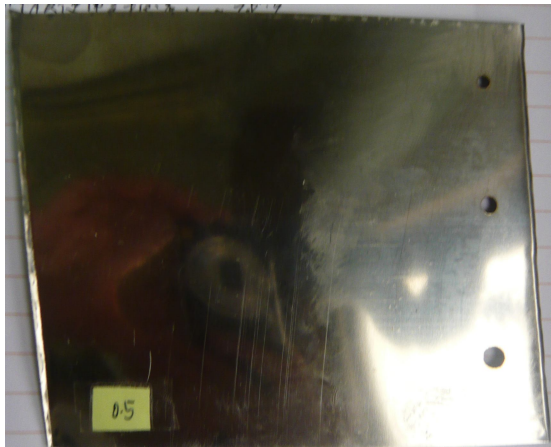
1. 现有实验装置不能对钨丝的高度实现很好的控制。
2. 作为负极的铂丝成本较高，而其他金属也完全可以充当这一职责。
3. 由于铂丝直径一定，薄膜厚度无法改变，这对控制反应范围的研究不利。
4. 铂环平整度不易调节，容易人为增加反应范围。

依然存在的缺陷：

通过钢板的厚度控制液膜的厚度，但没有得到液膜厚度的直接数据。

成针后液膜如果未破会继续反应。（事实上由于改进，液膜可以更稳定的存在，继续反应的概率反而增加了）

下图为实验用的不锈钢钢板和实验整体仪器。



右图为用此方法制作的针尖。



3. 实验参数选取的讨论

3.1 液膜法

表一：L与针尖关系

L(mm)	T	θ	备注
3	2'05"	10°	
5	3'00"	35°	
8	4'04"	30°	不对称
9.5	2'53"	25°	
12	3'25"	20°	不对称

说明：

1. L 指针尖下沿长度

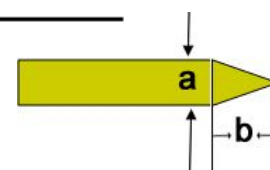
2. T 指开始通电反应到针尖掉落的时间，因此不是单纯的反应时间，还包括了补液的时间。

θ 是 2600 倍光学显微镜下看到的针尖尖端的角度

备注中的不对称是指针尖形态在光学显微镜上观测到不对称，如图。

从表格和更多的实验数据中可以得到：L 过长会导致针尖形态不对称的几率增加。这应该是由重力的增加导致扰动的效果增强的原因。

电压 (V)	反应剧烈程度	整体消耗时间	针尖形态 (2600倍)		
			针头形态	θ	长度 (b/a)
25	剧烈, 大量气泡火星	3'15"	钝	5°	3.7
20	剧烈, 有鸣声	3'42"	略钝	10°	4.2
15	温和, 液膜能保留较长时间 (1min以上)	2'51"	钝	15°	2.4
10	温和	3'07"	不对称	20°	2.1
5	温和, 产生气泡区域小	11'30"	尖	25°	1.5



注明: 1.整体消耗时间概念同前。 2. θ 为针尖的角度, 长度的定义见右图。

从表格中可以看出, 随着电压的增加, 反应剧烈程度也会增加, θ 角角度减小, 针尖长度增加。针尖长度的增加会导致电阻的增加, 对后面的测量不利, 因而我们希望针尖长度能够短一些, 从实验上看就是要控制反应发生在一个比较小的区域内进行。

通过以上一系列实验, 我们认为1取 5mm, 电压取 5V 是比较适应相应实验条件的。

3.2 改进液膜法

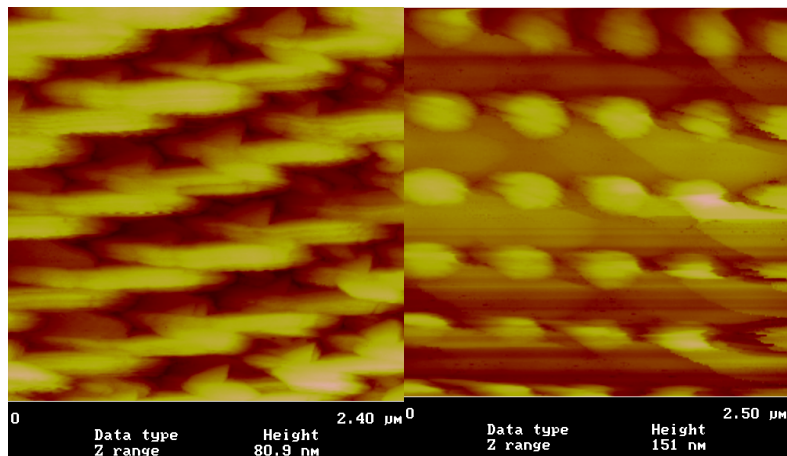
钢板厚度L (mm)	圆孔直径D (mm)	最大泡沫面积 (%)	薄膜最长存在时间	针尖长度	整体反应时间
0.6	3	100	7'00"	1.8	15'09"
	4	50	11'01"	1.7	17'25"
	5	80	大于6'35"	3.0	6'35"
0.5	3	100	4'04"	1.8	9'30"
	4	40	3'00"	1.6	12'00"
	5	25	10'	1.5	13'40"
0.4	3	100	大于5'23"	2.4	11'05"
	4	100	5'23"	2.2	11'43"
	5	30	4'58"	1.7	17'46"
0.3	3	100	大于3'	1.3	13'55"
	4	100	8'15"	1.7	14'47"
	5	70	7'30"	1.3	14'15"

注明: 最大泡沫面积是反应剧烈程度的度量, 薄膜最长存在时间是装置稳定性的度量。

由上表分析可得: 钢板厚度确定时, 直径 D 越小, 反应越剧烈, 薄膜能存在时间越长, 且所需总时间越短; 直径 D 确定时, 薄膜厚度越小, 反应越剧烈, 薄膜能存在时间越短。

综合考虑表格中的参数和相关分析,可以看出打星号的两个反应条件比较适于制备合适的针尖。

4. 采用自制针尖的扫描结果



左侧为一维光栅,右侧为二维光栅。扫描结果不够清晰,但相信根据以上分析给出的方法,可以得到质量足够好的针尖扫描出清晰图像。

5. 进一步的研究预想:

1. 找到测量薄膜厚度的方法并进行测量。
2. 用选中的参数制备针尖并扫出更清晰的图像。

参考文献

1. SPM 探针制造技术的研究和发展; 电子显微学报, 2005-12
2. STM 探针电化学腐蚀装置的设计及实验研究; 现代机械, 2008-第五期
3. STM 钨针尖电化学加工及其装置的改进; 电子显微学报, 2003-6
4. 扫描隧道显微镜针尖的电化学腐蚀制备方法; 苏州大学学报(自然科学), 2007-7
5. 液膜法制备 STM 探针研究; 广东化工, 2007-第七期

感谢实验中心老师的指导和帮助。