

一种快速制备 STM 探针的简易方法研究

沈超 (复旦大学 上海市邯郸路 220 号 200433)

摘要:

本文探讨了一种基于电化学腐蚀制备扫描隧道显微镜探针的方法,利用液膜实现钨丝的腐蚀,进一步简化了实验装置和仪器,增加了对液膜的保持和上、下两端针尖的保护设计。通过反应机理的研究,针对反应条件对于生成探针的形貌和质量进行了探究,事实证明采用本方法制备 STM 探针,设备简单,操作方便,反应耗时少,质量较高,满足了实验室教学和研究对大量快速制备探针的需求。

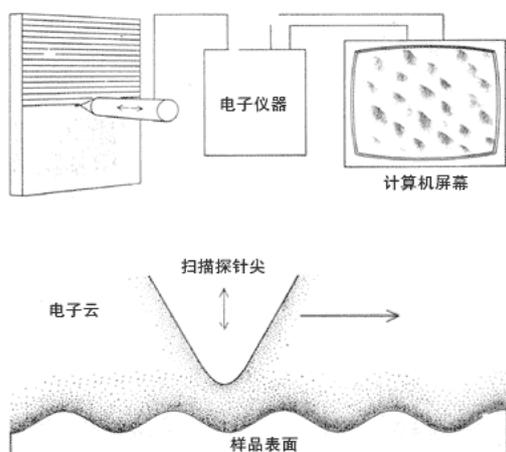
Abstract: A simple and quick method to produce STM tips based on electrochemical corrosion method is discussed in this paper. By using lamella drop-off technique, the process can be carried out with simple experiment equipments and research on reaction principle, operation techniques and tips protection method are discussed as well. STM tips made by this method will meet the demand of a large number of tips which are going to be used in teaching and research.

关键词:

STM 探针 液膜法 钨针尖 电化学腐蚀

0 引言

1982 年,世界上第一台扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, STM) 诞生于 IBM 苏黎世实验室。它使人类第一次能够直接观察到物质表面上的单个原子及其排列状态并能够研究其相关的物理和化学特性。这一分析技术引起了越来越多的物理、化学、材料科学、微电子学等领域工作者的关注和兴趣,由于其具有原子级的高分辨率,工作条件要求低,实时性强,设备操作相对简单等特点,已经得到了广泛的应用。



(图一: 扫描隧道显微镜原理示意图^[1])

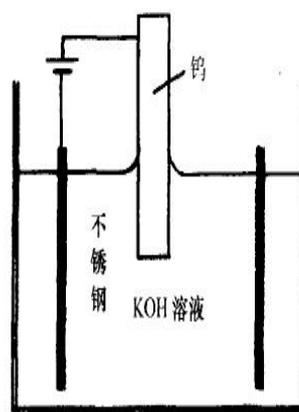


图 2 常规的电化学腐蚀法制备 STM 探针示意图

STM 是基于电子的隧道效应通过探针捕获隧道电流从而得到样品表面形貌的

信息（参考图 1）。以金属样品为例，金属中的电子并不完全局限于表面边界之内，而是在表面以外呈指数衰减；衰减长度约为 10Å 量级，它是电子逸出表面势垒的量度。在 STM 中，如果探针和待测样品互相靠得很近，那么，它们表面的电子云就可能发生重叠。通过在探针和样品之间加一微小电压 V_T ，就可以收集到两者间的电流 J_T （称为隧道电流）。

毋庸置疑，探针在扫描隧道显微镜中有着非常重要的地位：探针的优劣直接影响到扫描结果的质量。最理想的探针是针尖仅有一个原子的探针，然而在实际使用过程中，探针会因种种原因损坏，并不能长期使用。特别是在一般条件下的教学实验，实验时间有限，测量样品多，探针损耗极大。因此寻找一种简便、快速、低成本的针尖制备方法对于 STM 实验的开展和研究应用具有重要意义。

1 制备方法的选择

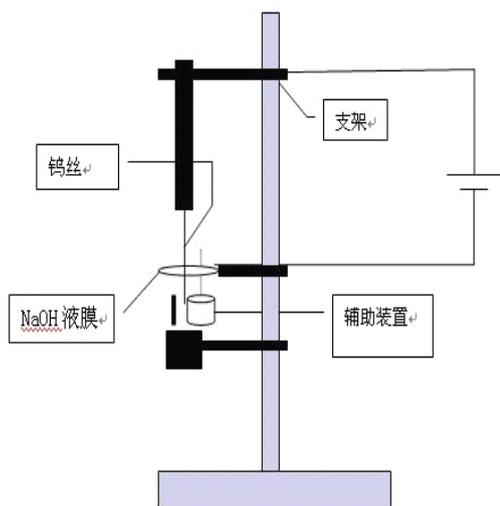
STM 探针的制备有多种方法，利用超高真空离子场显微镜可以得到仅有一个原子的针尖^[2]，但是该方法设备复杂，成本高昂，难以在一般的实验条件下获得。普通实验室中主要采用机械剪切拉伸制备 Pt-Ir 针尖和电化学腐蚀方法制备 W 针尖。

机械剪切拉伸的方法制备的探针较粗糙，针尖可能同时存在许多微型子探针，从而导致扫描中得到的结果是这些探针共同接收到的信号的合成，造成实验结果的失真。因而实验中普遍使用的是电化学腐蚀法。

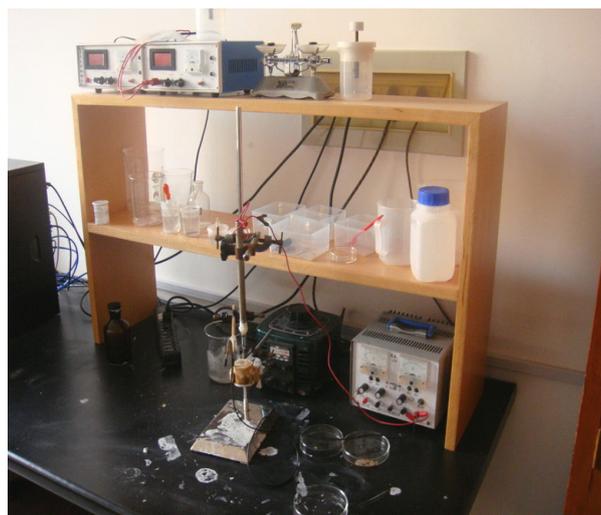
一般的电化学腐蚀法装置如图 2^[3]所示，将钨丝插入碱电解质溶液中，通电腐蚀钨丝。但该方法存在一个严重缺陷：如果电路不能控制在针尖成型一刻断电，并使针尖脱离反应溶液，则针尖会继续反应导致尖端变钝。通过增加反馈装置^[4]等方法可以改善这一问题，但并不能从根本上解决这一问题。以单液膜法^[5]为代表的液膜法则是在此原理基础上，利用溶液的张力在特定的位置形成薄膜，代替传统的电解质溶液，对钨丝进行腐蚀，最终得到探针的方法。这一方法从根本上消除了残余电流的影响，实现这一方法的途径有很多，本实验则是利用铂丝绕成圆环来获得液膜，通过辅助装置提供保护，制得 STM 针尖，并与采用机械剪切拉伸方法制备的 Pt-Ir 针尖进行对比。

2 实验原理与设计

电化学腐蚀法制备 STM 探针的装置原理如图三所示，主体部分在铁架台上搭建一个制备平台，其中钨丝安装在阳极端的螺丝固定装置上，下端使用一个弹簧加工而成的保护装置，用于接收下端成型的探针。铂丝绕成直径约 1cm 的圆环，环面水平，因为铂丝较软，为避免实验中液面高低和角度的变化，伸出部分与阴极支架使用热硅胶固化。下端接收平台上前后各放置两个装满 30% NaOH 溶液的烧杯，杯中浸有棉线备用。

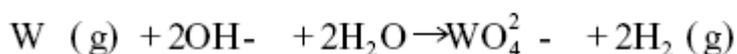
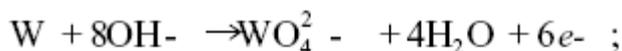


(图三：探针制备装置原理示意图)

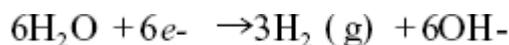


(图四：实际实验装置与仪器)

电源的正极与钨丝固定装置相连，阳极主要发生如下反应，钨丝与液膜接触部分被消耗掉：



阴极相应发生还原反应：



针尖的形成是液膜部分反应与下半部分受到下拉力共同作用形成的。在制备过程的开始阶段，电化学腐蚀起主导作用，当反应进行到一定程度时，下拉作用将成为主要因素，并最终上下两部分断裂拉出针尖。

实验前的准备：由于钨丝与空气接触后表面会被氧化，实验前需要先用砂纸磨去钨丝表面的氧化层，并剪成长度约4-5厘米，装入螺丝固定装置。配制2mol/L的NaOH溶液作为电解液，分别倒入2个100ml的烧杯中，浸没铂丝形成液膜。

辅助装置的设计：将棉线搭在铂丝环上，位置在液膜靠近边缘1/3处，但不要与钨丝接触，棉线的两端浸入两边的烧杯中，用于补充反应中消耗的OH⁻。下部使用硅胶固定一个上窄下宽的弹簧作为针尖保护组件。

利用细导线连接电路，打开电源后可观察到液膜边缘有气泡冒出，随着反应的进行，钨丝与液膜交界处越来越细，最后钨丝下部由于重力作用被拉断，反应停止，形成针尖状结构。

考虑以上反应，使正向反应（钨的腐蚀）顺利进行需要最低外加电压，成为分解电压，其原因在于钨的腐蚀是氧化还原反应，电解时阳极被腐蚀，阴极析出H₂，吸附在铂电极上，形成原电池：



在298.15K, C(OH⁻) = 2mol/L 时，当 P(H₂) = P[⊖] 时，该原电池电动势E：

$$E_+ = E(W/WO_4^{2-}) = E^\ominus(W/WO_4^{2-}) + 0.05916/6 \lg(c(WO_4^{2-})/1) = 1.074 (V)$$

$$E_- = E(OH^-/H_2) = E^\ominus(OH^-/H_2) - 0.05916/6 \lg(P^\ominus / (c^6(OH^-) / p(H_2))) = -$$

$$0.828 - 0.05916/6 \lg(c^6(OH^-)) = -0.846 (V)$$

$$E = E_+ - E_- = 1.074 - (-0.846) = 1.92 (V)$$

此电池的电动势成为理论分解电压，即要使腐蚀反应顺利进行，外加电压必须克服这一反向电动势，但是实际外加电压应当大于理论腐蚀反应发生的最低外加电压，一方面是由于内电阻带来压降，另一方面是由于电极的极化，因此本反应外加电压应在2V以上。

下面讨论该反应的速率问题，电极反应动力学研究表明^[6]：电极反应的速率与温度、压力、介质等条件有关，更受到电极电势的影响，计算表明电极电势改变0.6V，电极反应速率改变可高达 10^5 倍，因此外加电压越高，反应进行速度越快。但是考虑到本反应是在液膜中发生，同时有气体生成，反应速度过快会带来种种弊端：比如液膜不稳定或者破损，剧烈反应导致钨丝反应接触面积增大，腐蚀过快使得针尖重力作用因素降低影响最后针尖的质量。实验表明15V以上的电压将导致反应过于剧烈而难以控制。

理论计算表明制备反应过程中，对于溶液反应物浓度的控制比较重要，由于OH⁻被消耗，浓度降低，而WO₄²⁻活性逐渐增强，导致反应速率降低，因而腐蚀过程中要不断添加NaOH，使其浓度相对稳定。本实验采用的辅助装置利用毛细作用将NaOH溶液通过细棉线引入液膜，使之持续反应。

综合以上讨论，我们提出了一套完整的实验装置和操作方案，并在不同实验参数和条件下进行了针尖制备实验，图四展示了本实验的装置实物图。

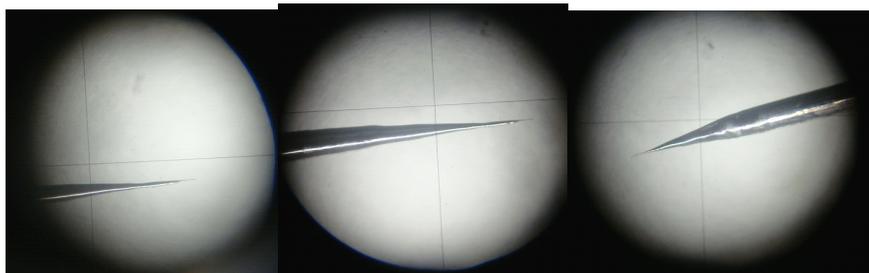
3 结果和讨论

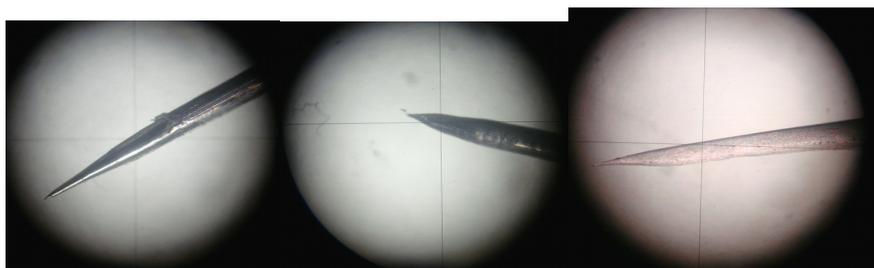
我们使用以上方法在不同条件下制备了多组STM探针，研究表明制备针尖所花费的时间受到溶液浓度影响最大^[7]，通过下表比较可看出，相比传统方法需要多次加液^[7]以及用时较长（5-23min）^[8]的不足，本方法在实验操作上和反应用时上均有提升。

电源类型 (DC/AC)	电压 (V)	用时 (min)	备注及现象
直流	10	5.5	滴加补充NaOH, 不使用辅助装置, 反应剧烈
	10	2.5	反应较剧烈
	5	9	反应较温和, 平稳
交流	10	4	
	5	12	

实验中发现棉线的选用以直径1-2mm的细棉线为宜，可代替传统的滴加法并有效保持反应的均匀性，使用脱脂棉制成的长条棉线进行制备实验中由于吸附能力过强，屡次使液膜破裂，因而不宜选用。

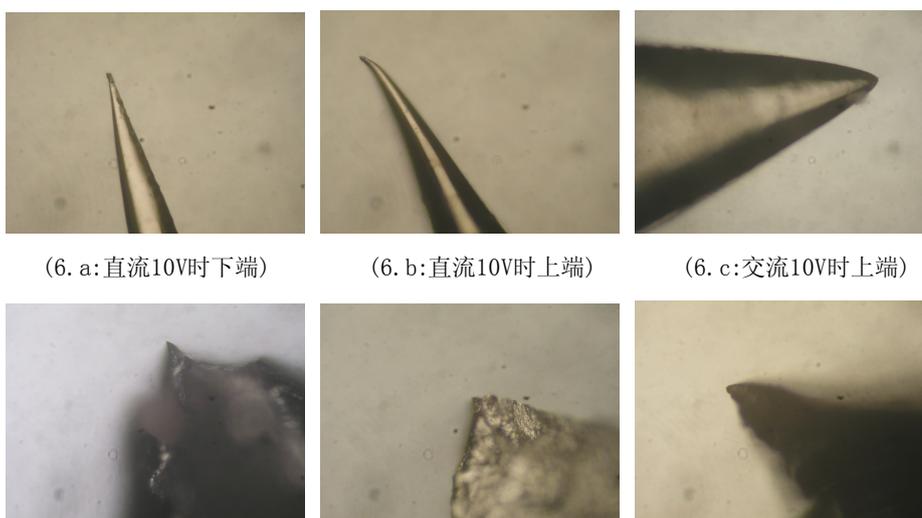
下面考察针尖的质量，以显微镜下观察无弯曲，无多针尖出现为成功的基本要求，其曲率半径的大小可以评价质量的优劣。





(图五：利用本方法在不同参数下制得的针尖)

利用显微镜观察的图象（图五）表明此法可以成功地制备出效果较好的STM探针，此法制备的针尖和利用机械剪切拉伸法制备的针尖在500倍直射显微镜（置于Si基底上）下观察尖端比较如图六：



(6. a:直流10V时下端)

(6. b:直流10V时上端)

(6. c:交流10V时上端)

(6. d:斜45度剪切)

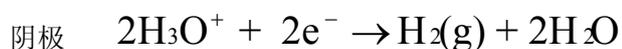
(6. e:向上抽拉为主)

(6. f:较慢速度向下拉)

(图六：本方法制备的针尖与机械拉伸法制备的针尖比较, a-c: 不同参数下本方法制备的STM探针, d-f: 不同受力情形下机械剪切拉伸法制备的STM探针)

比较6. a和6. b可发现该法制备出的针尖下端部分质量较上端得到的质量为优。究其原因，主要是因为下端由于重力拉伸作用，在反应即将结束的一瞬间，下端首先脱离液膜，从而避免了尖部进一步被腐蚀。相比之下上端与液膜的接触不会立刻结束，一种可能是液膜依然保持，上部针尖进一步被腐蚀，另一种可能是液膜破损，在破损过程中，其断裂点具有随机性，破裂的过程也会对针尖的尖部带来影响，并极有可能使针尖发生微小弯曲。此外，下端针尖由于重力拉伸作用在断裂下落时带来的反作用亦是上端针尖产生弯曲的可能性之一。不论何种情形，上部针尖的质量都会受到影响，因此应注意收集和保护质量较好的下部针尖。

比较6. b和6. c可发现，相比交流电源，直流电源制备出的针尖其曲率半径更大，因此质量更优。在相同电压下，直流电电压极性不变，腐蚀反应持续进行，因而其腐蚀速率较快，针尖也具有较高的质量。而交流条件下，电流方向不断改变，其电压波形在超过反应阈值的正相时，根据原理部分的讨论，腐蚀反应正相进行，然而在正向阈值之下或者反相时则抑制反应进行，甚至发生如下反相反应：



此时钨丝与液膜接触部分会有大量气泡产生,相比之下减小了液膜接触中部与液膜接触外部的碱液浓度差,因此针尖部分同等距离间腐蚀速率差会相应变小,这导致了制备的针尖变钝。同时由于电势差正负不断变化,反应极不平稳,因此不会腐蚀出比直流电条件下更优的针尖。

综合比较6. a, 6. b, 6. c与6. d, 6. e, 6. f图像显示,此法制备的STM探针大大优于机械剪切法制备的探针。

4 总结和展望

本实验利用钨丝为原料,利用简单的仪器装置通过液膜的生成来腐蚀制备得到STM探针,研究了对于反应物的补充和探针的保护装置的设计改进,初步探讨了实验参数的选择问题。值得一提的是液膜的厚度,铂丝围成圈的圆滑程度和面积,所使用引流的棉线的粗细,材质以及实验室的环境湿度等对于STM探针的制备都有不同程度的影响。总之,本文探讨的方法成本低廉,反应时间较短,条件温和,制备的STM探针质量能满足实际需要,具有应用价值。

致谢

感谢本实验指导老师姚红英老师的指导以及复旦大学物理实验中心在实验过程中给予的大力支持,感谢复旦大学材料科学系电子材料实验室在针尖分析测试中给予的支持和帮助。

参考文献

- [1] <http://www.sinap.ac.cn.sixxs.org/sns/kp/nano/chap3.htm>.
 - [2] Kazinczi R, Szocs E, et al. Appl. Phys. A, 1998, 66:535.
 - [3] 刘平,姚珩. 扫描隧道探针的制备研究. 现代仪器, 2003, 6: 30
 - [4] 姚珩,李春艳等. STM钨针尖电化学加工及其装置的改进. 电子显微学报, 2003, 22:256
 - [5] A.-D. Müller, F. Müller, et al. Rev. Sci. Instrum. 1999, 70: 3970
 - [6] 韩德刚,高执棣等. 物理化学(第二版) 高等教育出版社, 2009年:490-493
 - [7] 谷坤明,汤皎宁,张潇,刘慧君. 液膜法制备STM探针研究. 广东化工, 2007, 34:33
 - [8] 吴雪梅,杨礼富,甘俊彦等. 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(自然科学版), 1997, 3:47
-