

电化学腐蚀法制备扫描隧道显微镜针尖

06300190048 贾音

摘要：STM (scanning tunnelling microscope) 针尖的好坏对于扫描隧道显微镜扫描图像的质量和分辨率至关重要。本文用两种电化学腐蚀方法制备 STM 针尖并进行对比分析，以及分析了它们在实际应用中存在的问题。

关键词：扫描隧道显微镜；电化学腐蚀；钨针尖制备

1 引言

扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) 根据量子力学中的隧穿效应, 通过探测样品表面原子与针尖之间的隧道电流来获取样品表面的图像。所获得的扫描图像质量的好坏, 与针尖的质量密切相关。扫描隧道显微镜针尖质量的参数主要有针尖被腐蚀出的新月形台阶的数量、针尖宏观形状的纵横比 (即锥形针尖的高度比底面直径) 以及针尖尖端的曲率半径, 而曲率半径是这三个之中最重要的参数。针尖曲率半径小, 测量结果就比较接近真实形貌, 因此针尖的制备非常关键。

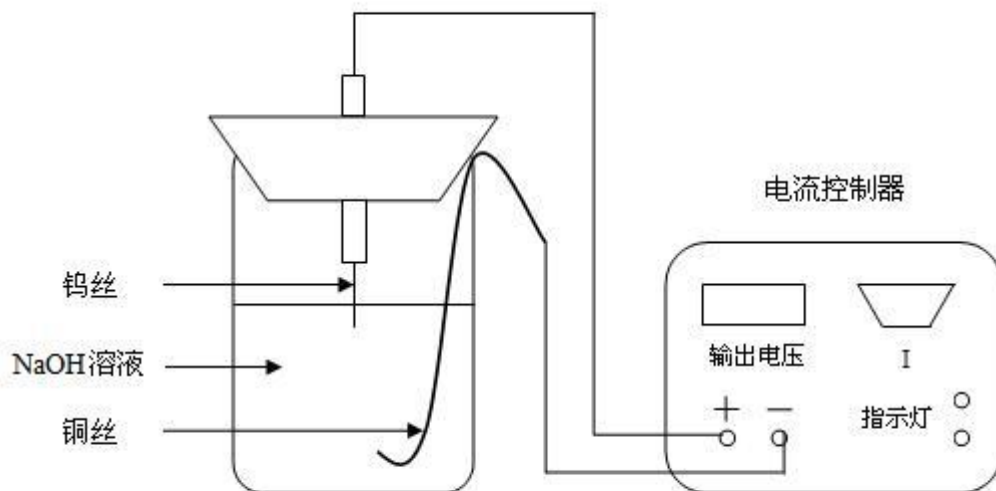
目前, 制备 STM 针尖的方法主要有: 机械成型法、电化学腐蚀法、离子束铣削法、电子束沉积法、场致蒸发法等。本实验中采用电化学腐蚀法, 此种方法装置简易, 操作方便, 原料也比较廉价。

2 电化学腐蚀法针尖制备

在实验中设计了两套简易实验装置, 它们各有特点, 得到的针尖形状、质量也有差别。

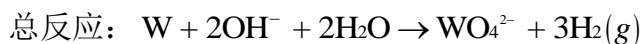
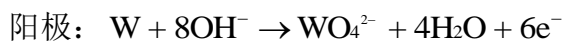
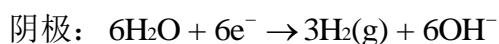
2.1 直流电源电化学腐蚀法

2.1.1 实验装置:



直流电化学腐蚀法 STM 针尖制备装置图

阴极为铜丝，阳极为钨丝，电解液为 2mol/L 的 NaOH 溶液，发生的电化学反应式为：



电流控制器自身有 12.55V 的输出电压，所以它起到了直流电源的作用，另一方面，当针尖形成时，它起到迅速切段电路的作用，防止针尖进一步被腐蚀，它的反应速度小于 500ns。

2.1.2 实验原理：

在腐蚀过程中，在阳极产生的 WO_4^{2-} 会因重力作用沿着钨丝下移，包裹在钨丝下部的表面，保护钨丝进一步溶解，因此在液面处的钨丝腐蚀最快，当腐蚀到一定程度时，此处会因液面下部钨丝的重力作用而被拉断，形成针尖结构。

2.1.3 实验所得到的针尖与分析：



实验参数

浸入深度：5mm（目测）

初始电压：1.67V

初始电流：1.6mA

形成针尖所需时间：
30min

上图左侧针尖是在没有使用电流控制器的情况下，看到钨丝断裂，手动关闭电源所制成，从上往下看，可以很明显的看出针尖逐渐变细，再变粗，又变细的形状，这是由于钨丝被拉断后，没有立刻关闭电源，导致形成的针尖进一步被腐蚀，上面最细的地方应为液面处，在这里腐蚀最快。另外，还可以看出，针尖顶端很钝，这也是由于针尖形成后被腐蚀造成的。

上图右侧针尖是在使用电流控制器的情况下制成，针尖顶端非常细，曲率半径很小，属于品质很高的针尖。

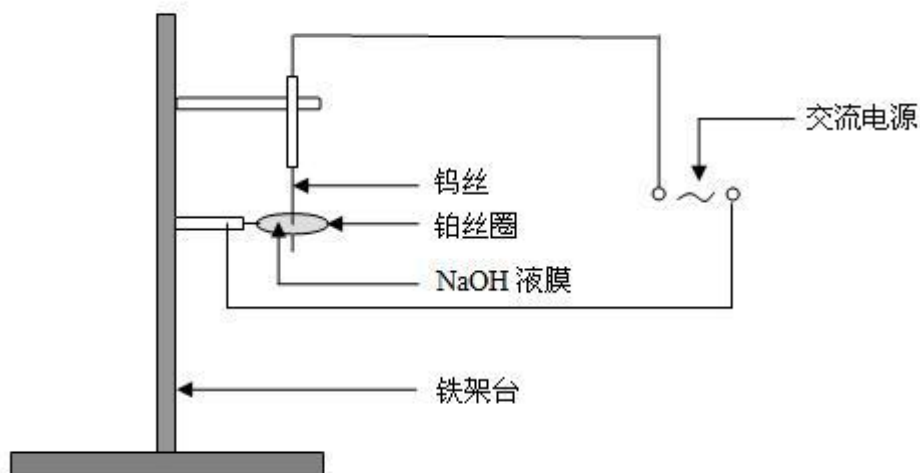
从上图两个针尖的对比可以看出，电流控制器的作用至关重要。

后来又用直流法制备了几个针尖，发现他们都有分级结构，即从上往下有两层结构，仔细分析后得到，可能是由于这几次实验使用的是当场配好的 NaOH 溶液，即热 NaOH 的溶液，在实验过程中，水蒸气挥发比较严重，导致液面下降，因此针尖从上到下不是逐渐变细的，出现了分级。还有一种可能，起着固定钨丝

作用的胶塞由于按得太紧，在实验过程中出现反弹。

2. 2 交流电薄膜法针尖制备

2. 2. 1 实验装置



交流电薄膜法 STM 针尖制备实验装置图

2. 2. 2 实验原理：

当钨丝为阳极时，钨丝与薄膜接触处被腐蚀，在铂铱圈周围产生氢气；当钨丝为阴极时，在钨丝与薄膜接触处产生氢气，在铂铱圈处产生氧气，此时正在电解水。钨极氢气气泡产生会影响钨丝表面的 WO_4^{2-} 分布，使其不能起到保护钨丝不受腐蚀的作用，这样钨丝的腐蚀速度加快。

2. 2. 3 实验现象及分析讨论

在实验中观察到在钨丝与薄膜接触处始终有大量的气泡产生，在铂丝圈边上也始终有气泡产生，并且薄膜会不定时破裂，此时要继续加薄膜。由于交流电的频率为 50Hz，阴极与阳极交替变化只有 0.02s，人眼并不能在钨极看到气泡停止产生。薄膜的破裂与气泡的产生相关，是随机破裂的。

2. 2. 4 交流薄膜法制备的针尖



实验参数：

交流电压：8V

钨丝伸出薄膜的长度：3mm



实验参数：
交流电压：10V
伸出薄膜下部的钨丝长度：1mm

关于交流电薄膜制备针尖的分析与讨论：

交流薄膜法做出的针尖从粗到细变化很缓慢，而且顶端也比较钝，这是由于针尖并不是靠重力拉出来的，完全是靠腐蚀形成的，虽然当薄膜下端的钨丝掉落时会拉出一个尖，但这个尖会立刻与薄膜接触而被腐蚀掉。当然也有可能在此时，薄膜刚好破裂，但这样的几率太小了。自己手动切断电源由于延迟也会影响效果。因此，在同等电压下，如果钨丝伸出来的较短，那么钨丝断裂所需时间就会比较长，那么在薄膜附近处的钨丝就会更多的被腐蚀，形成更细的针尖。

2.3 直流电腐蚀法与交流电薄膜法对比

	直流法	交流薄膜法
针尖质量	极好	一般
操作过程	简便	稍复杂
曲率半径	小	大
制备时间	约 40min—60min	3min—5min

交流电薄膜法制备针尖除了制备时间较短以外，其他方面是无法和直流法相比拟的，由实验得到的图像也可以明显的看出。现实生活中也较多采用直流法制备针尖。

3 现实中的使用

利用电化学腐蚀法制出的针尖进行 STM 扫描，但得到的全都是很稳定的噪声图像，几乎看不到信号，说明在实际应用中还存在诸多问题，进行简要分析。

第一，所制备的针尖强度很差，特别是直流法制出的针尖，由于尖端非常细，很容易弄弯，在实验过程中安装与使用不便。

第二，所制备的针尖表面存在氧化膜。氧化膜的存在使扫描图像显示噪声特性。建议在使用之前用 HF 酸清洗去除氧化膜，并在真空下实验。

第三，噪声影响太大，几乎观察不到样品的信号。在实验时人的走动，说话都不能发生，电脑主机的振动也会对实验造成影响。

4 结语

电化学腐蚀法制备针尖，操作简便，原理清楚，而且能够制备出形状非常好的针尖，但在所制备出的针尖在现实中的使用还需要继续研究。

5 参考资料

- 1、《扫描隧道显微镜针尖的电化学腐蚀制备方法》 吴雪梅 苏州大学学报（自然科学）第 13 卷第 3 期 1997.7
- 2、《电化学腐蚀法制备针尖的试验研究》 王明环 传感器技术第 24 卷第 3 期 2005
- 3、《扫描隧道显微镜钨针尖氧化层去除的化学方法》 余昶 王晖 真空电子技术 2004 年第二期