中 国 科 学 (B 辑)
第 24 卷 第 4 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1994 年 4 月

# 电化学扫描隧道显微镜的研制及银、镍的现场电沉积研究*

陈振方 汪尔康**

(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放研究实验室, 长春 130022)

## 摘 要

本文报道电化学扫描隧道显微镜(ECSTM)的研制技术,包括电子线路及绝缘探针尖的制备. 研制的 ECSTM 中,试样和探针的电位能同时控制. 绝缘探针的制备包括先用电化学腐蚀形成针尖,然后再在光学显微镜下绝缘,用扫描电子显微镜评定了绝缘针尖的性能. 最后用研制的 ECSTM 现场研究了银、镍在高定向裂解石墨(HOPG)上的电沉积.

**关键词** 扫描隧道显微镜、电化学、探针、银、镍的电沉积

现场直接和高分辨地反映电化学反应过程的信息是电化学发展的前沿课题,它有助于更确切地认识电化学反应过程. 80 年代末期在扫描隧道显微镜(STM)基础上发展起来的电化学扫描隧道显微镜(ECSTM)正是这一领域的重大突破,它能实时、现场提供原子级分辨率的电极表面形貌及有关化学信息,问世仅几年在欠电位沉积、电沉积、腐蚀、电吸附等领域取得了很有意义的成果[1—5].

目前国际上虽有专业公司制造 ECSTM,但文献报道中,实验室自制的仍占很大比例,这主要是由于有关 ECSTM 的理论和技术尚在发展中. 在我国,中国科学院北京电子显微镜实验室和中国科学院化学研究所已合作研制成大气中使用的 STM[6],厦门大学田昭武等利用扣除背景法研制了 ECSTM[7]. 我们则着重于如何减小流过探针的背景电流,在 SSX-I A 型 STM(中国科学院北京电子显微镜实验室制造)基础上研制了 ECSTM,并用研制的 ECSTM 现场研究了银、镍的电沉积.

## 1 实 验

### 1.1 电子线路

ECSTM 的特点是在控制电极(或试样)电位的条件下,反映电极表面的形貌及有关化学

1993-01-14 收稿.
* 国家自然科学基金资助课题.
** 联系人.

信息，获得图象的关键部件——探针浸入溶液并作为一个电极，因此，探针上有法拉弟电流和非法拉弟电流，即背景电流流过．这对STM图像信息的获得带来不利因素：(1)探针作为电极而产生的背景电流与获得图象信息的隧道电流相叠加，使图象信号减弱，甚至无法获得图象；(2)在探针表面上进行的电化学反应(如金属的沉积)改变探针的形貌和化学成分．因此从STM发展成ECSTM的技术关键是如何降低流过探针的背景电流，显然控制探针的电位使其处于理想极化区是解决这一问题的途径．

图1是按照上述原理设计的ECSTM的电化学部分的电子线路原理图．流过探针的电流(包括隧道电流和背景电流)经1MΩ电阻取样后输入到STM的前置放大器($A_p$)，经$10^8$倍放大后输入到STM的反馈回路获得图象，由于流过探针的电流在nA级，因此探针对公共接地端的电压近似为零．参比电极(RE)相对公共接地端的电压通过比较放大器$A_1$由$E_T$调节，从图中可得其为$-E_T$，故探针相对于参比电极的电位为$E_T$，工作电极(WE)的电位通过比较放大器$A_5$由$E_W$调节，从图中可得为$E_W$，流过工作电极的电化学电流由电流电压转换放大器$A_6$转换后联接到$x$-$y$记录仪后测得．因此探针和工作电极的电位能同时控制．各电极相对于公共接地端和参比电极的电位总结于表1.

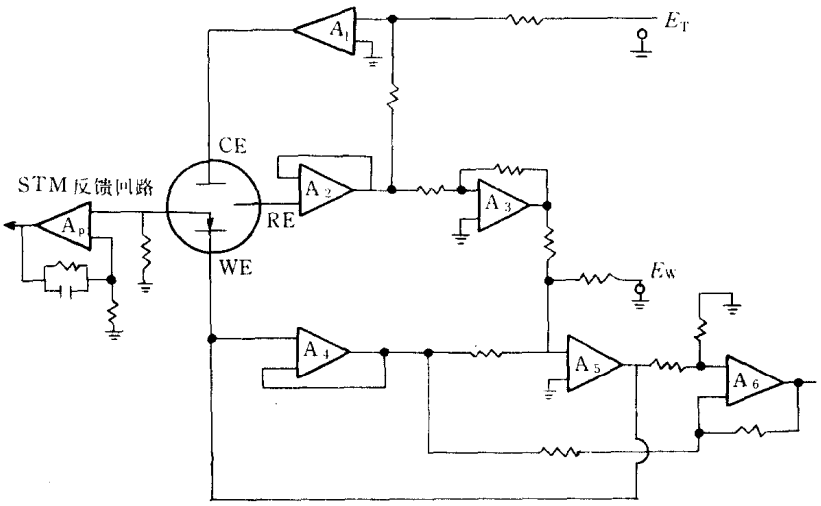



图1 同时控制探针和工作电极电位的ECSTM的电化学部分的电子线路原理图
CE—— 辅助电极，RE—— 参比电极，WE—— 工作电极

表1 电极的相对电位

| | 相对于公共接地端 | 相对于参比电极 |
|---|---|---|
| 参比电极 | $-E_T$ | 0 |
| 探针 | 0 | $E_T$ |
| 工作电极 | $E_W-E_T$ | $E_W$ |
| 隧道偏压 | $E_W-E_T$ | |

## 1.2 绝缘探针的制备

探针是STM的关键部件，它的几何形状和化学性能直接影响STM的分辨率和稳定性．理想的探针应为具有小的曲率半径和纵横比(探针针尖的长度和针尖根部直径之比)．对于

ECSTM，由于 STM 的设置电流在 nA 级，因此流过探针的背景电流必须低于 0.1 nA，对于这一要求仅仅控制探针电位使其处于理想极化是不够的，还需减少探针的裸露面积，即绝缘针尖端以外的裸露部分，以减小背景电流．

已有不少文献报道 STM 探针及 ECSTM 探针的制备技术[8—10]，普遍存在的不足是技术复杂，随机性较大．我们采用两步腐蚀和显微镜下的绝缘，较成功地制备了曲率半径和裸露面积均较小的 ECSTM 探针[11]，且技术简单，重复性较好．基本的实验步骤如下：在 4 mol/L NaCN 中，25 V RMS 下腐蚀$\phi$0.25 mm 的 Pt-Ir(30%)丝，待腐蚀电流减小到 0.05 A 时降低电压至 6 V RMS，在此电压下腐蚀直至观察到电流突变至零，此时切断电源即可得到 STM 的探针，图 2(a)是探针的 SEM 形貌，从图中可得曲率半径约为 0.2 $\mu$m．经腐蚀制得的 STM 探针用硅橡胶(吉林市有机硅材料厂生产)绝缘，在光学显微镜下(X160)完成，图 2(b)是绝缘后探针的 SEM 形貌图，从图中可见探针的尖端裸露约 0.5 $\mu$m，因此裸露面积约为 0.44 $\mu m^2$．用此方法绝缘的探针并同时控制其电位使其处于理想极化区，则流过探针的背景电流可降至 10pA 以下，因此背景电流仅占隧道电流的百分之几(设置电流在 nA 级)．



10$\mu$m

(a) STM 探针




10$\mu$m

(b) ECSTM 探针

图 2　STM 和 ECSTM 探针的 SEM 形貌图
ECSTM 探针的表面喷涂约 100 Å 的金膜

### 1.3　现场电沉积研究

用耐蚀性较好的聚四氟乙烯制成 ECSTM 电解槽．电解槽紧固在 STM 的样品台上，溶液体积为 50 $\mu$l，参比电极为与溶液金属离子所对应的金属丝，使用金属丝作参比电极可避免 $Cl^-$ 的扩散，辅助电极为纯 Pt 丝，工作电极为 HOPG，溶液由二次蒸馏水配制而成．

STM 的观察在恒电流方式下进行，即利用 STM 的反馈回路调节加在压电陶瓷管上的电压，使隧道电流恒定，压电陶瓷管上的电压作为图象信息．

#### 1.3.1　银在 HOPG 上的电沉积

图 3 是在 0.05 mol/L $AgNO_3$，0.05 mol/L $HClO_4$ 溶液中 HOPG 的循环伏安曲线，在 0.5—0 V(相对于 $Ag^+/Ag$，以下皆同)之间属理想极化区，0V 以后，银在 HOPG 上沉积析出．

根据图 3 控制探针的电位为 0.334V，使其处于理想极化区，其背景电流小于 10 pA．图 4 是电极电位为 0.216V 下的 HOPG 形貌，在此电位下由于不发生银的析出，因此，大范围观察

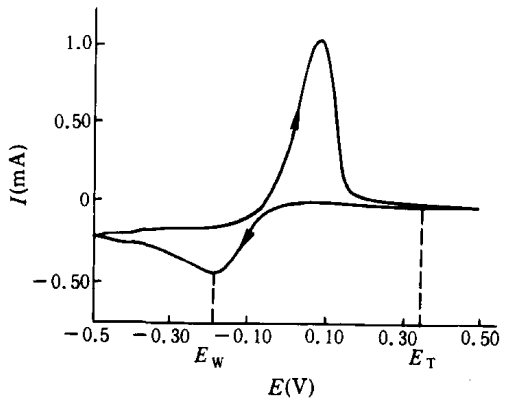



图 3 在 0.05 mol/L $AgNO_3$, 0.05 mol/L $HClO_4$ 溶液中 HOPG 的循环伏安曲线

到的是平整的表面，在高的放大倍数下，即缩小观察区域，可得到 HOPG 的原子像，如插图所示．获得图 4 后，改变电极电位到 −0.189V，沉积约 $42.8\times10^{-2}$C（相当于 53.5 mC/cm$^2$）后得到图 5 的表面形貌图，从图中可见沉积银后的电极表面由平整区域（即 HOPG 基底）和岛状银组成．这较 Sonnenfeld 等[12] 和 Itaya 等[13] 的工作更直观地证明了银以岛状机理生长（island-growth mechanism），获得图 5 后，扫描电位至 0.300V 使 Ag 溶解后得到与图 4 一样的表面平整的 HOPG.

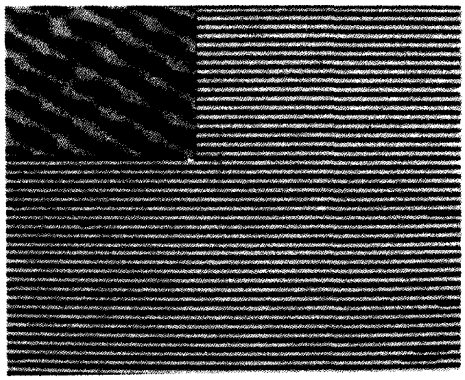


图 4 HOPG 形貌与原子像（上角图）

在 0.05 mol/L $AgNO_3$, 0.05 mol/L $HClO_4$ 溶液中控制 HOPG 电位为 0.216V, 探针电位为 0.334V, 设置电流为 1.25nA

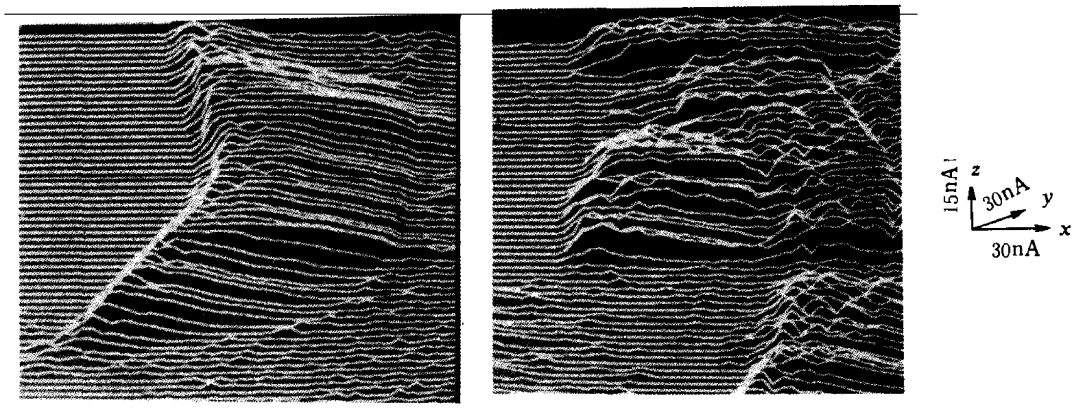



图 5 电极表面形貌图

在 0.05 mol/L $AgNO_3$, 0.05 mol/L $HClO_4$ 溶液中，控制 HOPG 电位为 0.189V, 探针电位为 0.334V, 沉积电量为 4.28 mC, 设置电流为 0.96 nA; (a), (b) 是不同区域观察的结果

### 1.3.2　镍在 HOPG 上的现场、实时电沉积

图 6 是在 0.20 mol/L $NiSO_4$, 0.15 mol/L $H_3BO_3$ 溶液中 HOPG 的极化曲线，镍的电沉积是曲型的不可逆过程，因此极化电压较大.

ECSTM 实验时，首先调节探针的电位，使背景电流降至 10pA 以下，实验发现探针电位为 −0.400V (VS, $Ni^{2+}$/Ni, 以下皆同)时，背景电流最小，然而从图 6 可见此时存在法拉弟电流，对于这一反常现象值得进一步探讨. 在电沉积前，控制 HOPG 的电位为 0.300V, 观察了 HOPG 的表面，得到与图 4 类似的表面形貌，然后调节电位到 −0.800V, 观察 HOPG 表面镍的现场实时电沉积. 图 7 是电沉积镍的连续生长过程，镍沿着台阶(S)和扭结(K)生长，这是由于台阶和扭结是能量较低的位置，这一生长过程是经典电沉积理论所预示的. 另外随着电量增加，晶粒在横向和纵向同时长大，也即三维生长.

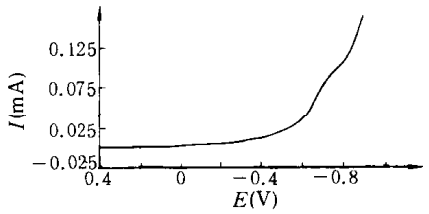



图 6　0.20 mol/L $NiSO_4$, 0.15 mol/L $H_3BO_3$ 溶液中 HOPG 的阴极极化曲线

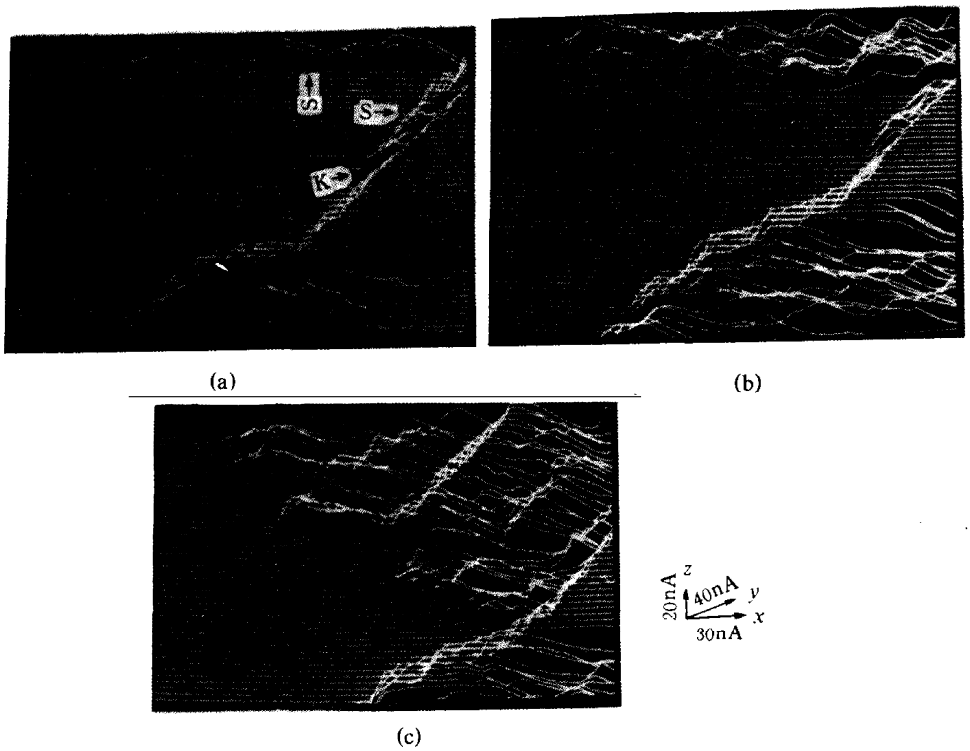



图 7　镍连续生长过程的 STM 观察

设置电流为 0.84 nA, 频率为 12Hz. (a) 0.130 C, (b) 0.149 C, (c) 0.174 C

## 2　结　　论

我们在 SSX-IA 型 STM 基础上研制成功 ECSTM, 通过控制探针的电位和绝缘探针能使流过探针的背景电流减小至 10 pA 以下，研究了银和镍在 HOPG 上的现场电沉积. 现场研究表明，镍沿着台阶和扭结以三维生长.

**致谢** 中国科学院北京电子显微镜实验室姚骏恩研究员、贺 节高级工程师在STM部分给予了有益的帮助，本所董绍俊研究员大力支持本工作的开展，朱果逸、愈泽穆副研究员，李 晶、张伯林同志也为本工作提供了方便，一并致谢.

## 参 考 文 献

[1] Behm, R. J., *Electrochima Acta*, 1991, **36**: 1893—1894.
[2] Homma, T., Yamazaki, T., Osaka, T., *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**: 732—736.
[3] Nichols, R. J., Beckmann, W., Meyer, H. *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **330**: 381—394.
[4] Gao, X., Zhang, Y., Weaver, M. J., *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 4156—4159.
[5] Tao, N. J., Linday, S. M., *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 5123—5217.
[6] 姚骏恩、商广义、焦越坎等，电子显微学报，1988, 7(1): 48—54.
[7] 田昭武、卓向东、穆纪千等，第二届全国STM学术会议论文摘要集，北京，1991,38—40.
[8] Ibe, J. P., Bey, P. P., Brandow, R. A. *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, **A8**: 3570—3575.
[9] Gewrity, A. A., Craston, D. H., Bard, A. J., *J. Electroanal. Chem.*, 1989, **261**: 477—482.
[10] Heben, M. J., Dovele, M. M., Lewis, N. S. *et al.*, *J. Microsc.*, 1988, **152**: 651—661.
[11] Chen, Z. F., Wang, E. K., Yao, J. E. *et al.*, *Chinese Chemical Letters*, 1992, **3**: 845—848.
[12] Sonnenfeld, R., Schardt, B. C., *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **29**: 1172—1174.
[13] Itaya, K., ToMita, E., *Surface Science*, 1988, **201**: L507—L512.