

掃描式穿隧電子顯微鏡—新腐蝕研究利器

張錦泉* · 鮮祺振* 論述

Scanning Tunneling Microscope — A Powerful Tool for Corrosion Research

Jiin-Chyuan Chang and Chi-Chen Hsien

摘 要

掃描式穿隧電子顯微鏡 (STM) 具超高分辨能力，可觀測材料表面三軸立體排列情形達個別原子尺度，使表面科學研究領域及檢測技術邁進更新的紀元。現行一般表面分析儀器，如掃描式電子顯微鏡 (SEM)，光電子化學分析儀 (ESCA)，歐傑光譜儀 (AES)，二次離子質譜儀 (SIMS) 及低能量電子繞射儀 (LEED) 等，雖可提供給我們非常有價值的資訊，但在進行測試時都必須在高真空環境中方能運作。然使用 STM 能在空氣中甚至液體中檢測材料表面位像圖 (Topography)，而最具應用價值的是 STM 在腐蝕研究上，試樣表面可在電化學控制下同時進行表面研析，對開創材料研究技術有莫大助益。

ABSTRACT

Because of its ultrahigh resolution, the Scanning Tunneling Microscope (STM) can be used to image the topography of a surface down to atomic scale and also to make progress of the surface analysis technology to a new milestone. Although those widely used instruments of surface analysis such as scanning electron microscope (SEM), electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA), Auger electron spectroscopy (AES), secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and low energy electron diffraction (LEED) can give us valuable informations, they should be operated in high vacuum environment. However, the STM can image the surface of solid electrode in air or even in liquid media. And the in-situ STM for real-time study on the rate of atomic dissolution is the most powerful technique in this field.

In this investigation, A special electrochemical apparatus was designed and a coating technique of tip was developed for the study of the corrosion behavior of metal electrode by STM. Furthermore, the electrodes of lead-deposited on HOPG with atomically flat were also prepared for the study on the galvanic corrosion mechanism by STM.

一、前 言

掃描式穿隧電子顯微鏡^(1,2) (Scanning Tu-

nneling Microscope, STM; 簡稱 STM) 具超高分辨能力，可觀測材料表面三軸立體排列情形達個別原子尺度，使表面科學研究領域及檢測技術邁進更新的紀元。電子穿隧現象雖早在量子力學中便曾闡釋其原理，但直到近年羅和 (H. Rohrer) 博士及畢尼格 (G. Binnig) 博士突破超

* 中山科學研究院第四研究所，桃園龍潭

*The 4th Department of Chung Shan Institute of Science and Technology, Lung-Tan, 32526 Taiwan, the Republic of China.

微量測瓶頸，藉精細檢測及解析技術直接觀察材料表面原子穿隧電子變化而可決定原子排列情形，對表面科技研究發展貢獻卓巨，因而共同榮獲1986年諾貝爾物理獎殊榮。STM 與現行其他廣用於材料表面分析儀器，如掃描式電子顯微鏡 (SEM)，光電子化學分析儀 (ESCA)，歐傑光譜機 (AES)，二次離子質譜儀 (SIMS) 及低能量電子繞射儀 (LEED) 等最明顯的不同點是上述儀器進行測試時，都必須在高真空環境中方能運作，然使用 STM 能在空氣中甚至液體中檢測材料表面位像 (Topography)，亦能觀察液/固兩相界面處材料表面原子排列，而其最具應用價值的是在腐蝕研究上，試樣表面在電化學控制下仍可以 STM 同時進行表面研析^(3,4)，對開創材料研究新技術有莫大助益。

此外，STM 檢測技術並非侷限於材料研究，其在物理、化學、生化、醫學等領域亦已被開發出新研究領域，未來的發展與應用具有無比的潛力。近年來 STM 在材料表面吸附現象⁽⁵⁾，電極/溶液界面性質⁽⁶⁾，電鍍層特性⁽⁷⁾及材料腐蝕行為研究⁽⁸⁾等都是世界各國學者專家探討的重要課題。中山科學研究院腐蝕專業研究人員為積極建立此一研究能量，除重視電子穿隧理論探討外，為提昇腐蝕電化學研究能量，特別設計適用於 STM 之電化學測試裝置，開發探針 (Tip) 處理技術。為精進測試及解析技術，特地研究製備原子尺度平面之金屬測試電極，俾便進行電化學機理研究。本文目的是向國人介紹 STM 測試原理與技術，俾促使更多學者專家共同投入此一研究領域。

二、測試理論

STM 可直接以原子尺度觀察材料表面三度空間之排列情形，當測試金屬微探針 (Tip) 尖端非常接近欲觀察樣片之表面時，通常僅需將微探針與試樣間之偏電壓控制在二毫伏特至二伏特範圍內，便能量測到穿隧電流在兩電極間流動。當微探針在試樣表面掃描時，儀器可自動偵測並記錄各不同位置之穿隧電流變化情形。此外，由於穿隧電流是隨間距之指數函數關係而改變，因

此 STM 之偵測靈敏度極高，亦因而克服了傳統位像圖量測解析度之偵測極限 (≥ 10 埃)，故可用來驗證表面是否達原子尺度並記錄表面原子高度變化之軌跡。STM 之運作模式一般可區分為兩類，其一為定電流模式 (constant current mode)，其二為定高度模式 (constant height mode)。在定電流模式下甚易控制微探針尖端與試樣間保持所希望之間距，以維持其間恆定電流的關係；在定高度模式下亦甚易控制微探針尖端與試樣間參考點間保持恆定之高度，以檢測其間穿隧電流的變化。

當儀器控制在定電流模式時，儀器感測到之穿隧電流與設定值若有差異時，回授電路 (feedback circuit) 會自動調整微探針尖與試樣間距，使其間之穿隧電流保持定值，如圖 1 A。STM 檢測結果一般是以三度空間位像圖 (Topography) 來表示，亦即控制在定電流條件下，量測試樣表面 (設其為 xy 平面) 各座標點 (x, y) 之高度 z ，以 $z(x, y)$ 函數表示。在實際測定時，是先在 xy 平面上選擇 y 方向為定值條件下

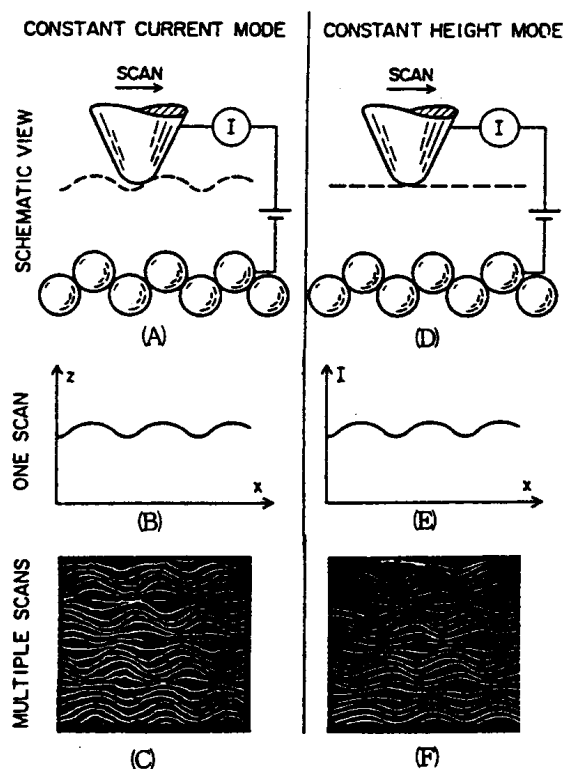


圖 1 掃描式穿隧電子顯微鏡之運作方式⁽¹¹⁾

讓微探針沿 x 方向進行掃描欲測定的距離即得一 z - x 二度空間圖形，如圖 1B。然後微探針在 y 方向移動定值增量，再進行一次 x 方向的掃描，如此反覆多次掃描後即可得試樣表面之三度空間位像圖，如圖 1C。

當儀器控制在定高度模式運作時，亦即微探針在掃描時與試片表面參考點保持一定之高度，並連續量測穿隧電流之變化，如圖 1D。由於表面原子高度差異，故微探針尖端與原子之實際間距在不同位置時亦不相同。當針尖與原子間距較遠時，穿隧電流變小；反之，當針尖與原子間距較近時，穿隧電流值增大，故每一 x 方向掃描結果，依試樣表面原子之不同而得一 i - x 曲線，如圖 1E。整合各不同 y 值之 i - x 曲線，亦即由 $I(x, y)$ 圖形而得表面原子之三度空間位像圖，如圖 1F。此外，亦可依需要選擇儀器能同時控制穿隧電流及高度均為定值之運作模式，而量測探針與試樣間所需施加之偏電壓變化，當每一個 x 方向掃描時相對應之電壓變化曲線 v - x 亦可直接顯示表面原子之高度差異。

上述每種模式各具優點，其中定電流模式為最早被開發出來的技術，應用亦最廣。但就另一方面而言，使用定高度模式在檢測達原子尺度平面時，將容許較快速的掃描，因為在此種模式下操作，探針尖端與試樣原子間只是電子之流動，而不像定電流模式操作時需由 Z 自動中斷器 (Z -translator) 控制，因此前者回應要比後者來得快且容易檢測。截至目前為止，定電流模式之最快掃描速度換算成相對應之頻率為 10 Hz，而定高度模式則可達 1000 Hz。此外，快速掃描對上述兩種操作模式而言均非常重要，因為它容許研究者儘可能以真實時間 (realtime) 來進行檢測，並且亦能縮短截取數據之時間，另外快速掃描亦有助於減低因壓電元件潛變及熱偏移效應所造成之影像扭曲。

上述兩種模式所得影像均可依所需方式來繪製各類圖形。例如，在影像圖形 (x, y) 平面上每一點之明暗度 (darkness)，是其由其相對之應高度 (Z) 穿隧電流 (I) 及控制偏電壓 (V) 來共同決定，並且能據以繪製成如圖 2 之

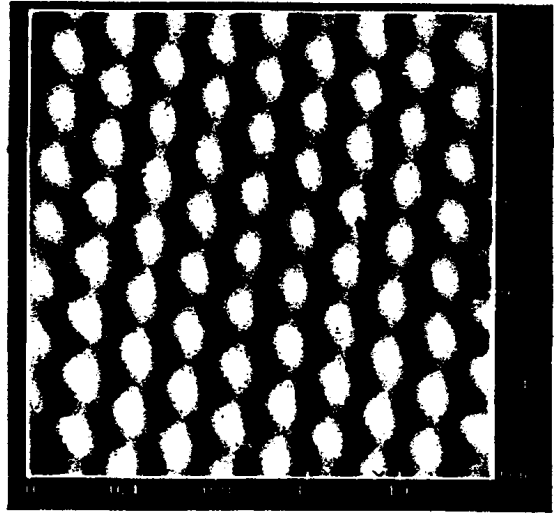


圖 2 石墨單晶底面之灰色指標 (Grey-scale) 表面位像圖

灰色指標 (grey-scale) 表面位像圖。相似地，在影像圖形上每一點 (x, y) 之色度亦是由 Z , I 及 V 來決定並繪製成假想之彩色影像。而借助電腦程式運用技巧，諸如刪除隱藏線 (hidden line suppression) 法、影線 (cross hatching) 法及旋轉法等來強化線條影像，圖 3 說明如何藉旋轉法使得表面影像更易解析。

在低偏壓、常溫測量條件下，穿隧電流 (I) 隨探針與試樣間距 (d) 成指數關係：

$$I \propto \exp(-2kd)$$

此處 k 為界面處波函數之衰退常數

若材料之功函數 (Work Function) 為 4 eV, $k=1.0/\text{埃}$ ，則 d 每增加 1 埃時，穿隧電流即降低一次幕，故當穿隧電流保持為定值，其變化範圍若為 2% 時，則間距變化值側達 0.01 埃之微，由此可說明 STM 具極高之靈敏度。

三、實 驗

本實驗所使用的穿隧電子效應研究裝置有兩類，其中一類是在無外加電位控制情形下進行研究，例如觀察石墨試片在空氣中或在開路電位之電解液中表面原子之排列情形；另一類測試裝置之設計是為能同時進行電化學與穿隧電子效應研究工作。本研究特別自行開發一適當之測試裝置

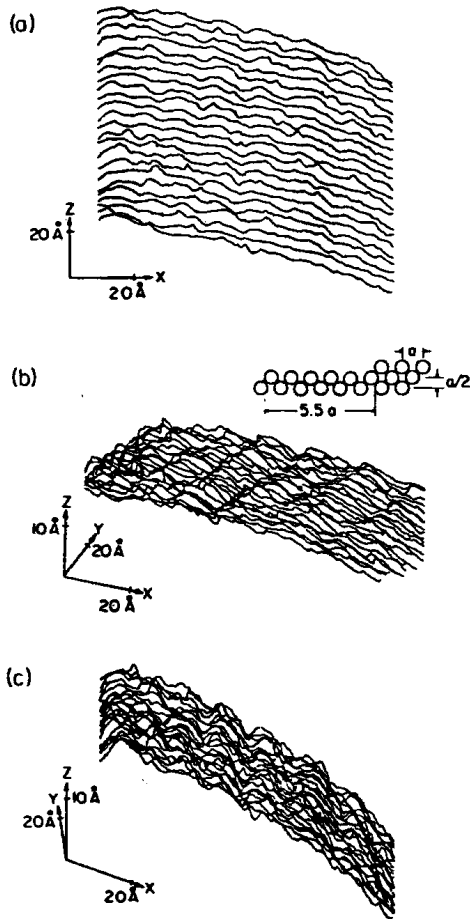


圖 3 以旋轉 (rotation) 法處理影像可彰顯表面結構的特性⁽¹²⁾

，如圖 4 所示。工作電極是石墨單晶 (Highly oriented pyrolytic graphite ; HOPG)，石墨單晶購自美國 Union Carbide 公司，是目前世界上最理想之原子尺度平面電極，輔助電極是一白金環，參考電極則為 Ag/AgCl，由於測試裝置之直徑僅為 4 毫米，故三個電極之安排方式非常重要。

本研究使用的 STM 為美國 Digital Instruments 公司產製之 NanoScope II 型儀器，解析度可達 0.1 埃。探針是 Pt/Ir (80/20) 合金材料，其優點為惰性及易切割成理想之銳角尖端。在進行電化學研究時，為防止迷散電流現象，探針需經絕緣處理，使尖端以外部位成非電導性，本實驗亦以石墨單晶為基材，進行鉛鍍層 STM 即時檢測分析。

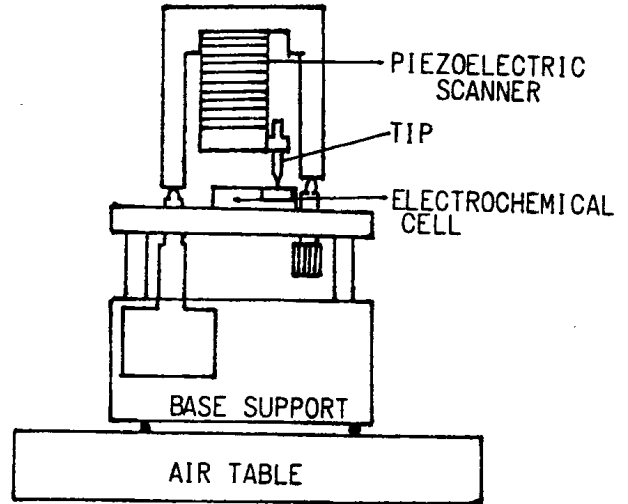


圖 4 掃描式穿隧電子顯微鏡測試裝置圖

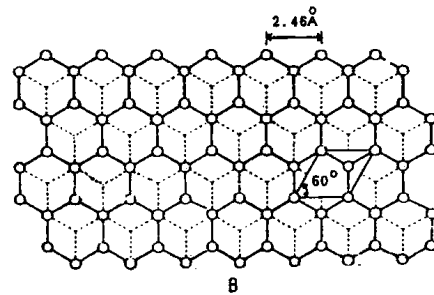
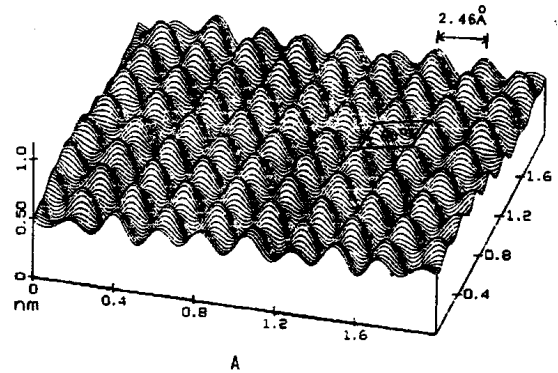


圖 5 A. 石墨單晶基底面 STM 位像圖
B. 石墨單晶基底面晶格圖

四、結果與討論

圖 5 A 為石墨單晶基底面 (basal plane) 之 STM 檢測位像圖，圖中顯示石墨基底面碳原子排列 (六方最密堆積) 情形，這種排列方式碳原

子與碳原子距離為2.46埃角度為60度，如圖 5 B。此一結果證明 STM 達原子尺度之超高解析能力，極適合做為微表面檢測分析之儀器。

在含0.01 MPb⁺⁺之過氯酸鹽溶液，以恆定陰極電流10微安培進行鉛在石墨電極表面電性沉積，其電極電位與沉積時間關係如圖 6 所示。圖中顯示僅需約 5 秒鐘之沉積時間，電極電位便達穩定態 (steady-state)，其值為-525 mV (vs Ag/AgCl)，此後雖持續通入還原電流，電極電位亦不再改變，亦即在此條件下鉛離子是被還原沈積在已近似鉛電化學性質之石墨表面。當還原電量累積達 5 mC/cm²時 (鉛沉積厚度之理論計算值為50埃；約15個單層原子厚)，便終止沉積步驟，在開路電位下進行極面原位 (insitu) 檢測，鍍層之表面位像圖，如圖 7。圖中顯示除圖面右側有些金屬原子團 (Metal Cluster) 凸起外，以原子尺度來衡量，整個鍍層尚屬相當均勻之表面。隨電極在溶液中浸泡時間的增長 (約 30分鐘後) 由表面位像圖觀察得知鉛鍍層逐漸被溶解，如圖 8。此時原來凸起的金屬團幾乎消失，表示其優先被溶解，而整個鉛鍍層表面顯得平整許多，這可由其表面最大粗度值由19.7 ± 2.9埃減小為13.5 ± 2.4得到證明。再經75分鐘浸泡後，石墨表面之鉛鍍層幾乎已完全被溶解掉，而在往後約15分鐘裡，其表面位像圖亦未再改變 (如圖 9)，並且石墨原子晶格再度顯現，證明鍍層已完全消失，電極表面回復原來石墨基底面原子排列之位像圖，如圖10所示。在本研究中，我們也曾試圖要檢測最後單原子 Pb 在石墨表面排列及局部溶解情形，但由於此階段電極表面變

化太迅速，雜訊干擾太大，尚待做技術上突破。

為更進一步印證此一現象為鉛-石墨異金屬腐蝕，本研究特別進行比較鍍鉛石墨電極在溶液中之電化學性質與鉛及石墨間之差異與雷同點，由鍍鉛石墨電極電位-時間關係圖 (圖11) 顯示，在電鍍完成的最初20分鐘內，電位呈穩定狀態且其值與純鉛在相同溶液中之腐蝕電位值相當接

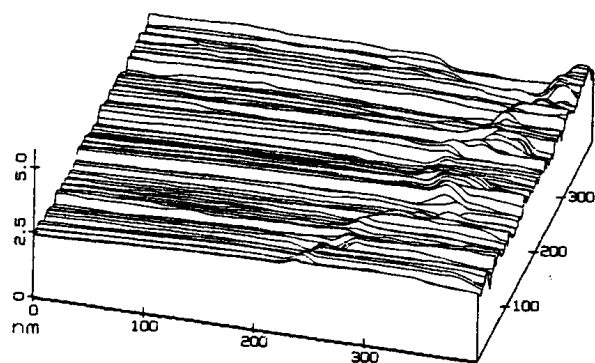


圖 7 鉛鍍層表面之 STM 位像圖

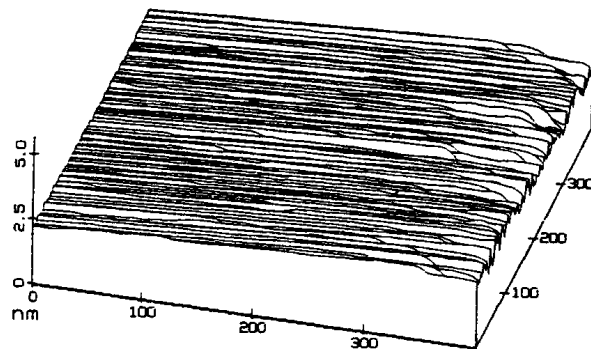


圖 8 經30分鐘浸泡後鉛鍍層表面之 STM 位像圖

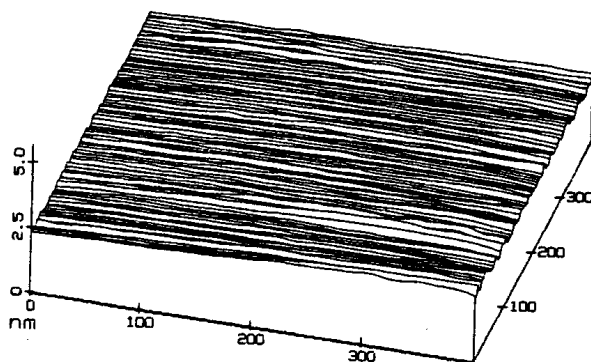


圖 9 經120分鐘浸泡後鉛鍍層表面之 STM 位像圖

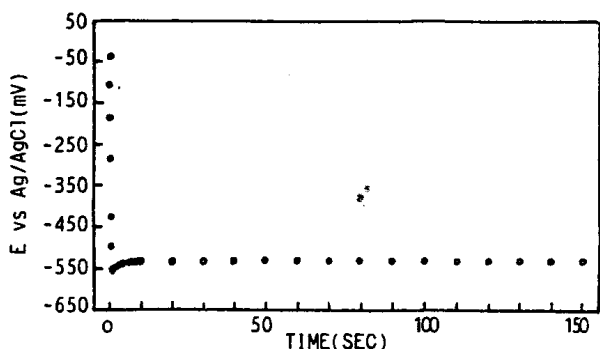


圖 6 石墨表面鍍鉛期間之電位-時間圖

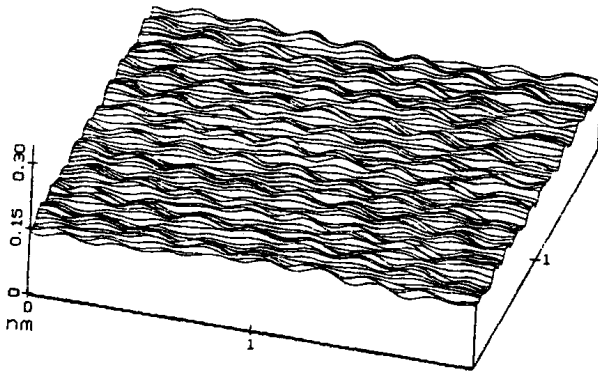


圖10 鉛鍍層完全溶解後石墨表面之 STM 位像圖

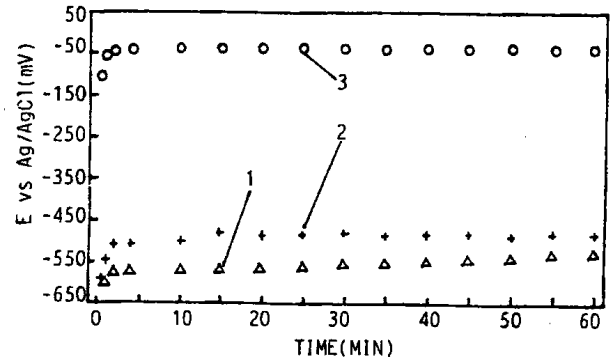


圖12 鉛、鉛—石墨偶合及石墨電極之電位時間圖
(1)鉛；(2)鉛—石墨偶合；(3)石墨

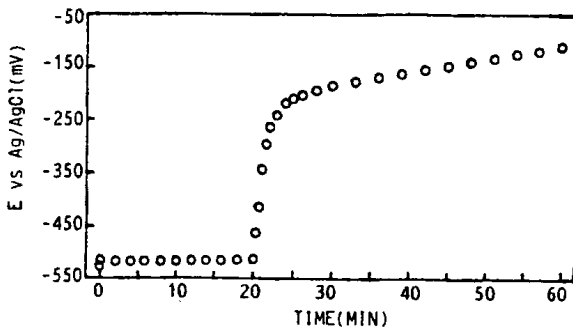


圖11 鍍鉛石墨電極完成電鍍後之時間—電位關係圖

近；當鍍層完成約20分鐘後，電極電位突然迅速往正值方向移動而終至趨近於石墨的電位值（ $\sim 50\text{mV vs Ag/AgCl}$ ）。此外，圖12曲線1，2，3分別為鉛，鉛—石墨偶合及石墨之電位—時間關係圖，圖中顯示鉛電位與鉛—石墨電位約差50毫伏特，亦即鉛仍受石墨影響而向貴重方向極化50毫伏特（如圖12曲線1，2）。以上實驗結果顯示鉛鍍層與石墨電極間約有500毫伏特電位差，兩者成電性偶合時，依混合電位理論：石墨應為陰極、鉛應為陽極，並進行伽凡尼腐蝕（Galvanic Corrosion）而使鉛鍍層逐漸溶解，到鉛全部溶解時，又顯現出石墨的性質。

五、結 論

1. STM能以原子尺度解析材料表面原子排列形態，為研究表面科技之利器。撰寫本文之主要目的，在向國人推荐此一新儀器、新研究技術，俾利共同開發及推動我國材料科技研發。

2. 石墨表面鉛鍍層會進行伽凡尼腐蝕反應，除可藉電化學方法進行研究外，亦可藉助於STM進行即時檢測鍍層表面原子排列情形。此兩種技術相輔相成，對電化學腐蝕機理研究有很大助益。

參考文獻

- (1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57 (1982).
- (2) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 50, 120 (1983).
- (3) R. Sonnenfeld and P. K. Hansma, *Science* 232, 211 (1986).
- (4) H. Liu, F. F. Fan, C. W. Lin and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3838 (1986).
- (5) S. L. Yau, C. M. Vitus and B. C. Schardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3677 (1990).
- (6) A. Miyasaka and H. Ogawa, *Corrosion Science*, 31, 99 (1991).
- (7) F. F. Fan and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 3216 (1989).
- (8) R. Sonnenfeld and B. C. Schardt, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 1172, (1986).
- (9) M. Szklarczyk and J. O' M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 452 (1990).
- (10) X. G. Zhang and U. Stimming, *Corrosion Science*, 30, 951 (1990).
- (11) P. K. Hansma and J. Tersoff, *J. Appl. Phys.*, 61, R1 (1987).
- (12) D. W. Abraham, H. J. Mamin, E. Ganz and J. Clarke, *IBM J. Res. Develop.* 30, 441 (1986).