

扫描电化学显微技术*

毛秉伟 任斌

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 361005)

摘要 本文着重介绍了扫描电化学显微技术 (SECM) 的工作原理、仪器构造和测量方法, 简要地评述了 SECM 在电化学研究及表面微加工等方面的应用及发展前景。

关键词 扫描电化学显微技术 微盘电极 现场电化学研究

扫描电化学显微镜 (SECM) 是 Bard 等人在 1986 年提出^[1]并得到迅速发展^[2]的一种新型扫描探针显微镜。由于其具有“化学灵敏性”, 因而不但可以研究导体和绝缘体的表面几何形貌, 而且可以分辨不均匀电极表面的电化学活性, 研究微区电化学动力学和生物过程等, 从而弥补了扫描隧道显微镜 (STM) 或原子力显微镜 (AFM) 不能直接提供有关电化学活性信息的不足; 此外, 利用 SECM 可以研究发生在探针与基底之间溶液层中的化学反应动力学, 可对材料进行微米级加工, 并可延伸至其他方面的应用性研究。和其它扫描探针显微镜一样, SECM 的分辨率取决于探针尺寸和它与基底电极的间距, 目前可达到的最高分辨率约为 100nm 数量级, 虽远不及 STM 的分辨率, 但它的应用范围较为广泛, 体系和内容也较为丰富, 不失为分辨率介于普通光学显微镜和 STM 之间的电化学现场研究的一种独特方法。

SECM 的原理与 STM 完全不同, 它是以前电化学原理为基础^[3,4], 可以多种工作模式进行实验^[4]。本文将着重介绍 SECM 的工作原理、仪器以及测量特点, 并对 SECM 的应用和发展前景作简要介绍和讨论。

1 原理

图 1 为 SECM 的工作原理示意图。作为

探针的超微盘电极 (UMDE) 和基底均处于一含有电化学活性物种 O (如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 等) 的溶液中, 根据电化学原理和平面微盘电极的行为, 当探针在所处的电极电位足以使 O 的还原反应 $\text{O} + ne \rightarrow \text{R}$ 仅受溶液的扩散控制时, 则该条件下探针上的稳态电流 $i_{T,\infty}$ 可用下式表示^[5]:

$$i_{T,\infty} = 4nFC_0^*D_0a \quad (1)$$

式中 F 为法拉第常数, C_0^* 为溶液中 O 的浓度, D_0 为它的扩散系数, a 为探针的半径。如图 1(a) 所示, 当探针与基底间距 d 大于 5—10 倍的半径 a 时, 基底的存在并不影响该稳态电流值。当该探针逐渐靠近基底至 d 与 a 相当时, 探针上的电化学电流 i_T 将随距离 d 的变化和基底性质的不同而发生显著改变。如图 1(b) 所示, 当处于探针下的区域为导体时, 探针上产生的还原态物种扩散至该区域时可被氧化成 O, 然后又扩散至探针, 使探针工作表面上 O 的有效流量增加, 因而 $i_T > i_{T,\infty}$, 这种电流的增加称为“正反馈”。此时在保持探针垂直距离不变的情形下, 将探针移至基底的绝缘体区域上方, O 向探针表面的正常扩散因该绝缘体的存在而受到阻碍, 因而 $i_T < i_{T,\infty}$, 称“负反馈”过程。图 2 给出了反馈情形下, 探针在向基底逼近过程中反馈电流的变化, 图中 RG 和 L 分别

* 国家自然科学基金、福建省自然科学基金资助项目。

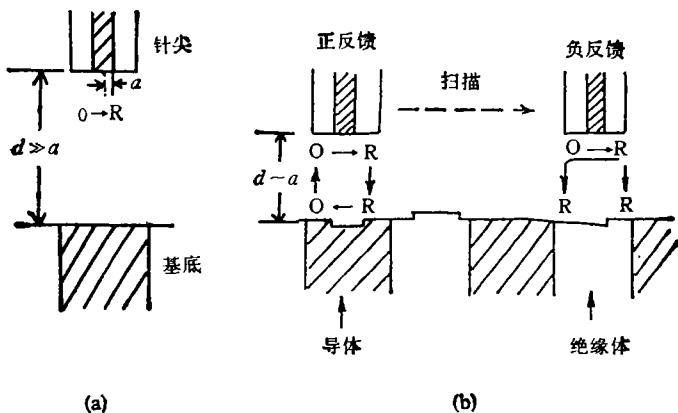


图 1 SECM 的工作原理示意图

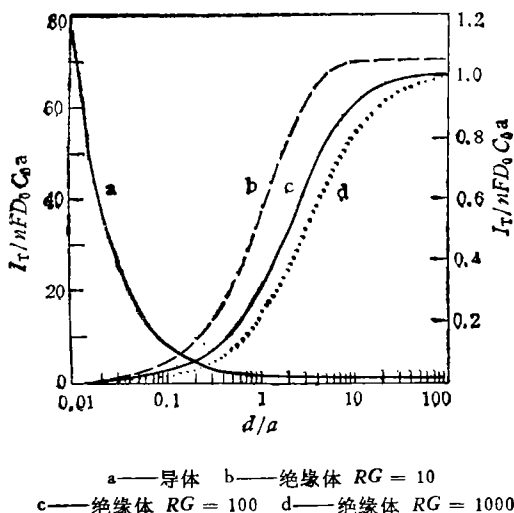


图 2 探针电流 I 与归一化的探针-基底间距 d/a 的关系^[2]

为探针周围的归一化屏蔽层尺寸 ($RG = r/a$) 和归一化探针-基底间距 ($L = d/a$)。

当探针在微位移器件的驱动下对基底进行恒定高度状态下的 X-Y 扫描时,探针电极上的法拉第电流将随基底的起伏或性质改变而发生相应改变,SECM 就是通过电流的正反馈或负反馈过程及其强弱来感应基底的起伏不平或性质的改变,从而实现了对基底表面的几何形貌或电化学活性研究的。

2 仪器装置和测量

2.1 基本仪器装置

图 3 为 SECM 的仪器结构示意图,可分为

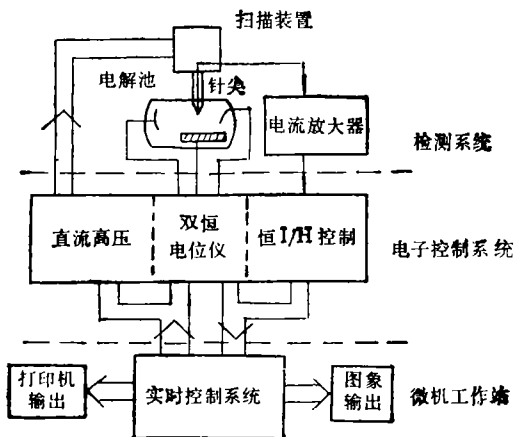


图 3 SECM 仪器示意图

3 部分: 探头 (包括电化学测量系统和探针的调节和扫描装置), 电子线路控制系统及微机实时控制系统。SECM 实验的基本过程为: 当探针与基底建立电化学反应电流后, 恒定探针-基底绝对距离 d (“恒高度”), 计算机通过 DA 给出 X、Y 扫描信号, 经直流高压运放及驱动电路放大后提供高压直流信号以驱动微位移器件带动探针作 X、Y 移动, 探针由双恒电位仪控制其电极电位, 探针电流经高灵敏度的 I-V 转换后由计算机经 AD 转换采集, 最后经数据处理以线扫描或灰度等形式反映基底的形貌或微区电化学活性的变化等。由于 SECM 的扫描范围比 STM 大得多 ($100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 或更大), 因此一般都选用压电系数较大的压电晶体或用

“inchworm (爬行者)”来实现 X-Y 的扫描^[6,7]。SECM 的扫描速度必须足够慢以使探针电流达稳态,这一速度也取决于探针的半径 a 和探针-基底间距 d 值,较小的 a 和 d 可以较快地建立稳态。实验上通常是通过逐渐增大扫描速度,直至出现很大的响应变化来决定所研究的体系的扫描速度。

SECM 也可工作于“恒电流”状态^[8,9],即通过反馈电路控制探针-基底的相对间距 d 不变,并检测探针在垂直方向的位置变化来实现成像过程,以提高分辨率。

2.2 探针质量与 SECM 分辨率

SECM 的分辨率主要取决于探针的尺寸、形状和它与基底的间距,因而探针的制备十分关键。由于绝大多数情况下,SECM 工作于“恒高度”状态,又因为要建立理想的电化学反应,探针顶端必须是平面或半球面(具有锥形顶端的探针其电流并不随 d 而改变^[10],因此无法产生反馈效应),这不仅对探针的制作提出了特殊的要求,而且也使 SECM 的实验操作具有一定的困难性。常用的 SECM 探针的材料为 Pt 丝或碳纤维 (0.2—50 μm 直径),更小的探针可通过电化学腐蚀的方法制备,并将其包封在玻璃管内。为避免实验中探针向基底逼近时因玻璃屏蔽层首先碰撞基底表面而无法获得较小的探针-基底间距 d ,探针顶端部位周围的玻璃屏蔽层必须用砂纸和金刚石粉等小心地磨成锥形,或者通过加热使玻璃层后缩而使探针电极突出于该玻璃层^[11],同时探针端面必须尽可能与基底表面保持平行。为此,实验装置最好配有机械微调装置可使探针和基底作相对平行性调整^[7],这一点对提高 SECM 的分辨率是必须的。进入电化学反应后,探针的逼近和平行性调整应反复交叉的进行,以保证探针顺利到达预定范围。

目前 SECM 的最佳分辨率为亚微米,决定 SECM 的分辨率的因素除了探针尺寸和形状以外,还有仪器参数(包括防震和热稳定性等)和扫描速度,电极反应是否有气体逸出等,但是探针尺寸和形状是提高 SECM 分辨率的决定性

因素。此外通过数值处理可以改善 SECM 图象的清晰度,从而改善其分辨率^[12]。SECM 的分辨率虽然无法达到 STM 的分辨率(10 \AA) (因为此时流过探针上的不仅有反馈电流而且还有占控制地位的隧道电流),但经过努力有望达到几十纳米的分辨率。

3 SECM 实验特点及应用

反馈模式是 SECM 应用最广泛的工作模式。在该模式下当 d 很小时,用无限元方法解反馈情形下的稳态扩散方程可分别得到探针上电流随 d 变化的数值解^[13],其归一化值 I 与基底材料(决定反馈性质)有关,而且也可用符合拟合值的近似解析方程来分别表达导体和绝缘体存在下的探针反馈电流与归一化探针-基底间距的关系:

$$i_T(L)/i_{T,\infty} = 0.68 + 0.78/L + 0.33 \exp(-1.07/L) \quad (\text{导体, } 0.70\% \text{ 近似}) \quad (2)$$

$$i_T(L)/i_{T,\infty} = 1/[0.29 + 1.52/L + 0.66 \exp(-2.40/L)] \quad (\text{绝缘体, } 1.2\% \text{ 近似}) \quad (3)$$

必须指出,上述反馈效应存在下的探针电流计算值和函数表达式是 SECM 的基本理论依据,它的适应条件是: 1) 氧化还原反应 $O + ne \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} R$ 具有很好的可逆性; 2) 反应 $O + ne \rightarrow R$ 在探针电极上受扩散控制; 3) 逆反应 $R \rightarrow O + ne$ 在导电基底上也受扩散的控制,即 $k_b \rightarrow \infty$,而在绝缘体上它的反应速率 $k_b \rightarrow 0$ 。上述条件最适合于表征多种类型的样品表面几何形貌^[6,14]。图 4 示出了一些规整的或有周期性变化的样品表面的 SECM 图象。很多金属电极在它和溶液的平衡电位下已足以使探针上的反应在极限扩散下逆转,因此基底并不一定需要外加电压的控制。若被研究的体系偏离上述条件,如基底具有一定的表面电活性(如导电性能介于导体和绝缘体之间或为一复合电极),同一电位值下的反馈强度反映了其电活性的微区性或随电极电位变化的规

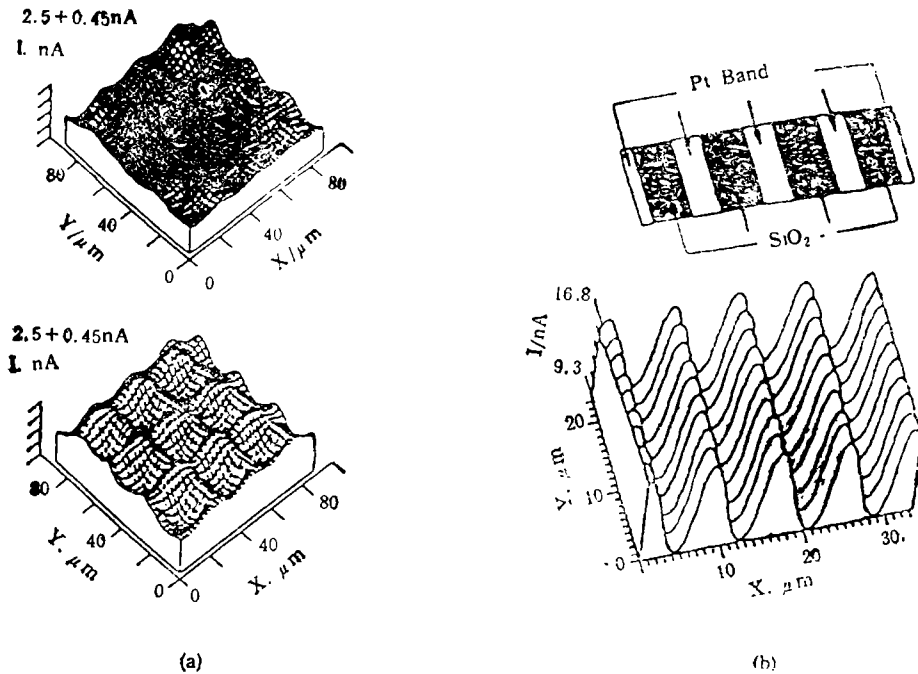


图 4 反馈模式下获得的规整样品表面的 SECM 线扫描图

- (a) 金微网格线扫描图象^[6]
 探针: 半径为 5 μm 的 Pt 微盘电极, 0.4V vs SCE
 溶液: 0.1M KCl + 2.5mM 亚铁氯化钾水溶液
 上: 第一次扫描图象 下: 第三次扫描图象
- (b) 探针: 半径为 2 μm Pt 微盘电极, -0.78V vs SCE
 溶液: 2M KCl + 40mM 甲基紫水溶液
 上: Interdigitated Array (IDA) 示意图 下: IDA 扫描图象^[11]

律性。例如,反应 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ 在 Pt 或 Au 上有很大的反应速率,反应能够很快地进行,而在碳上则相当慢。因此,以含有 Pt 或 Au (相当于反应活性位) 的碳复合电极作为基底,探针电极上的电流 i_r 的变化将能区分出较具活性的 Pt 或 Au 微粒或微区^[13]。又如,聚吡咯膜随电位变化具有不同的导电行为,当对聚吡咯膜电极施行电位扫描时,探针的反馈电流将随之增加或减少,因而可用于研究它的导电性质^[14]。进一步若选用一个正向或负向反应速率常数 k_f, k_b 介于 0 和 ∞ 之间(准可逆)的氧化还原反应对时,基底上外加电极电位的改变可以改变反应的电荷传递速率 k 使反馈出现强弱,其响应可视为导体和绝缘体响应的某种组合,可测量反应尤其是快速反应的速率常数^[15],并可获得速率常数的微区分布图象。因此,SECM

不但可用于表征多种类型的样品表面包括电极、电极上的聚合物和生物材料^[6,16]等的几何形貌,而且更多地用于测量表面微区电化学活性^[13]、研究包括酶电极在内的电化学反应动力学过程^[15,16]、对表面进行微加工^[17,18]、对金属或钝化膜表面点蚀位的预测^[19]或测量聚合物膜的厚度^[20]等。

SECM 还可工作于其它模式,例如收集模式和直接模式等,不同模式下其仪器需作相应的功能上的调整。收集模式是最基本的,类似于旋转环盘电极的工作原理,可用于研究发生在探针-基底间隙的化学动力学过程^[21]和对表面浓度进行检测成像^[22]。直接模式是“恒电流”工作状态下的模式,主要用于对具有离子导电性的表面进行微加工^[11],近来也被用于对某些离子导体的表面的成象研究^[9]。此外,一

方面 SECM 探针电流受溶液和基底表面的电化学反应的影响,另一方面探针上的法拉第电流也可对基底表面产生微扰或发生作用,因此,可以利用 SECM 的理论和实验装置作一些并不涉及 X-Y 扫描的其它延伸性研究。例如,利用 SECM 装置对探针施加电位以对固体表面的吸脱附平衡产生微扰,并诱导脱附过程的发生,可研究固/液界面吸脱附过程^[23];利用 SECM 装置,在液体电极汞上形成薄层厚度仅为几百纳米至几个微米的薄层,因而可在汞电极上进行非常快速的电化学反应^[24]。SECM 正是利用了这些特殊性使其具有广泛的应用前景。

4 发展前景

作为一种新型扫描微探针显微镜,SECM 提供了在亚微米尺度上现场观察基底表面几何形貌的独特方法,更重要的是 SECM 能够用于在较高的空间分辨率下研究表面电化学反应,并能通过各种作用于表面的化学反应实现对表面的微加工等过程。虽然 SECM 的理论模型的复杂性和特定性在一定程度上影响了其理论处理的通用性和应用的推广,但无论是从它的应用现状和潜在能力看,SECM 的发展趋势仍将以发挥其化学灵敏性这一特点出发,开发多方面的包括延伸性研究在内的其它基础理论和应用性研究。SECM 仪器本身的不断完善和发展(包括分辨率的提高)以及它与其它测量方法的联用也将成为一个主要的发展趋势,而联用技术的建立必将引伸出更多的研究课题。

必须指出,SECM 的分辨率强烈地依赖于探针的质量,要在较高分辨率下顺利地进行 SECM 实验,探针不但在尺寸上需足够小,而且其尖端部位的外观形状也必须满足一定的要求。此外 SECM 的仪器构造与 STM 相似,但对防震隔震,扫描精度、探针尺寸等的要求都比 STM 要低得多,而且具有“化学灵敏性”,因而从某种意义上讲更适合电化学反应,是一个在

仪器上更易于实现(事实上,目前最新商品化的 STM 仪都带有可切换的探头,可实现 SECM 测量)、而在应用上广泛多样的电化学反应新方法。

参 考 文 献

- [1] Liu H Y, Fan F F, Lin C W et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986** 108: 3838.
- [2] Bard A J, Denuault G, Lee C et. al, *Acc. Chem. Res.* **1990** 23: 257.
- [3] Kwak J, Bard A J, *Anal. Chem.*, **1989** 61: 1221.
- [4] Bard A J, Fan F F, Kwak J et. al, *Anal. Chem.*, **1989** 61: 132.
- [5] Wightman R M, Wipf D O, "in *Electroanalytical Chemistry*"; Bard, A. J., Ed; Marcel Dekker: New York, **1988** 15: 267.
- [6] Kwak J, Bard A J, *Anal. Chem.*, **1989** 61: 1794.
- [7] Mao B W, Mu J Q, Zhuo X D, et. al, *Chinese J. Chem.*, in press.
- [8] Sugimura H, Shimo N, Kitamura N et. al, *J. Electroanal. Chem.*, **1993** 346: 147.
- [9] Wipf D O, Bard A J, Tallman D E, *Anal. Chem.*, **1993** 65: 1373.
- [10] Mirkin M V, Fan F F, Bard A J, *J., Electroanal., Chem.*, **1992** 328: 47.
- [11] Lee C, Miller C J, Bard A J, *Anal. Chem.*, **1991**, 63: 78.
- [12] Lee C, Wipf D O, Bard A J, *Anal. Chem.*, **1991**, 63: 2442.
- [13] Kwak J, Lee C, Bard A J, *J. Electrochem. Soc.*, **1990** 137: 1481.
- [14] Lee C, Bard A J, *Anal. Chem.*, **1990** 62: 1906.
- [15] Wipf D O, Bard A J, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138: L4.
- [16] Pierce D T, Unwin P R, Bard A J, *Anal. Chem.*, **1992** 64: 1795.
- [17] Mandler D, Bard A J, *J. Electrochem., Soc.*, **1989**, 136: 3142.
- [18] Husser O E, Craston D H, Bard A J, *J. Electrochem. Soc.*, **1989** 136: 3222.
- [19] Casillas N, Charlebois S J, Smyrl W H, et. al, *J. Electrochem. Soc.*, **1993** 140: L142.
- [20] Mirkin M V, Fan F F, Bard A J, *Science*, **1992**, 257: 364.
- [21] Zhou F, Unwin P R, Bard A J, *J. Phys. Chem.*, **1992** 96: 4917.
- [22] Lee C, Kwak J, Anson F C, *Anal. Chem.*, **1991**, 63: 1501.
- [23] Unwin P R, Bard A J, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96: 5035.
- [24] Mirkin M V, Bard A J, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139: 3535.