

STM 针尖诱导构筑 置换两步法制备 Pt 表面纳米结构

王金刚, 汤 傲, 陈招斌, 毛秉伟 *

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: STM “Jump-to-contact” 针尖诱导表面纳米构筑是目前水溶液中具有最高分辨率的一种表面纳米构筑技术. 然而, 一些金属因其具有较高的内聚能而难以发生针尖原子向表面的转移, 限制了该技术的广泛应用. 本文建立了以 STM 构筑 置换两步法获得不能直接利用 “Jump-to-contact” 原理进行构筑的金属表面纳米团簇阵列, 利用 STM 针尖 “Jump-to-contact” 诱导在 Au(111) 表面构筑 Cu 纳米团簇阵列, 然后通过 Pt-Cu 置换的方法, 制备出 Au(111) 表面的 Pt 纳米团簇阵列.

关键词: STM 针尖诱导; Jump-to-contact; 表面纳米构筑; Pt-Cu 置换

中图分类号: O 646

文献标识码: A

表面有序纳米构筑是研究和利用纳米结构体系性质的基础, 利用 SPM 针尖的高分辨局域定位功能及其与表面的相互作用是实现表面有序纳米构筑的独到手段. STM “Jump-to-contact” (跳跃接触) 针尖诱导表面纳米构筑是目前分辨率最高的一种水溶液表面纳米构筑技术, 并具有实验条件简单和易于操作等诸多优点^[1]. 此方法工作原理如图 1 所示. 实验之前, 先在 STM 针尖上电沉积一定量的金属原子, 然后由外部控制系统在 STM 扫描器的压电陶瓷的 z 方向施加一脉冲电压, 使 STM 针尖前伸并逼近工作电极表面; 当针尖与表面的距离足够近时, 因两者之间的强电场作用使针尖尖端沉积的金属机械变形而接触表面, 形成颈状连接, 即所谓的 “Jump-to-contact”; 这种 “Jump-to-contact” 状态持续短暂的时间后, STM 针尖便在反馈控制系统的作用下被提起而离开表面, 此时, 尖端上即有少量的金属原子留在电极表面而形成纳米团簇. 重复以上步骤就可以实现纳米团簇阵列的构筑. 然而, 这一过程之能否实现取决于沉积金属与表面原子的内聚能相对大小. 例如, 当镀 Ni 针尖在 Au

(111) 表面发生 “Jump-to-contact” 时, 由于 Ni 原子的内聚能大于 Au 表面原子的内聚能, 致使前者原子未能从针尖转移到 Au 表面形成纳米团簇; 反而是表面上的 Au 原子向针尖转移而使表面出现孔洞^[2]. 此外, 析氢的干扰也限制了一些无法在水溶液中发生沉积的金属或半导体的纳米构筑. 这些不足使得该技术的广泛应用受到限制. 目前, 利用该方法仅能成功地构筑 Cu、Pd、Ag、Cd^[1-6] 少数几种金属的纳米团簇.

为了拓宽 STM “Jump-to-contact” 针尖诱导表面纳米构筑技术的适用范围, 本文提出了先利用该方法构筑合适的金属表面纳米团簇阵列, 再经过置换步骤获得不能直接利用 “Jump-to-contact” 原理进行构筑的另一种金属的表面纳米团簇阵列. Pt 是一种常用的催化剂, 其于催化加氢^[7,8], 燃料电池^[9,10] 等方面都有着广泛的用途, 然而金属 Pt 却不能直接使用 STM 针尖 “Jump-to-contact” 诱导实现表面纳米构筑. 而 Cu 的纳米构筑研究最为深入、易于实现、其尺寸和分布都较均匀. 据此, 本文即以 Cu、Pt 为例, 演示上述构筑 置换方法制备表

收稿日期: 2006-05-24 * 通讯作者: Tel: (86-592) 2186979, E-mail: bwmao@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目资助 (No. 20273056, 20433040, 20021002), 福建省科技重大专项资助 (No. 2005HZ01-3), 国家教育部博士点基金 (0042-K02014)

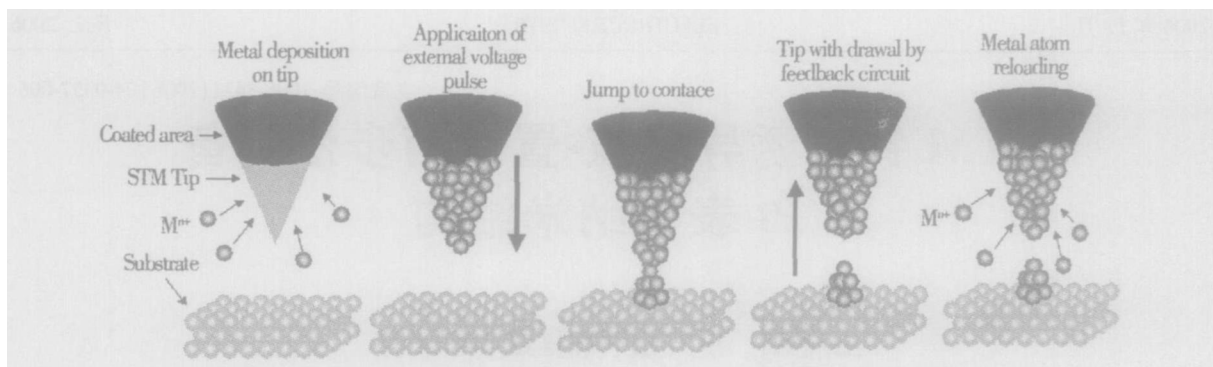


图 1 STM 针尖“Jump-to-contact”诱导表面纳米构筑示意图

Fig 1 Schematic diagram of the “Jump-to-contact”-based STM tip-induced atom transfer from a M-covered STM tip to the Au substrate. The M-covered STM tip is driven forward towards the substrate by an appropriate external voltage pulse, and then a so-called “Jump-to-contact” can occur. After retraction of the tip by the feedback circuit, a cluster is left on the substrate.

面纳米结构的可行性.

1 实验

1.1 仪器与试剂

STM“Jump-to-contact”针尖诱导表面纳米构筑实验装置如图 2 所示,一台独立的外部计算机工作站通过 HP-VEE 软件控制 Me3000 DAC 板 (Meilhaus 公司) 输出 3 路电压信号,并分别与 STM 仪器 (DINanoscope E) 控制扫描器运动的 3 路电压信号加和,以控制针尖 xyz 各方向的运动,从而实现按意愿进行表面纳米构筑.

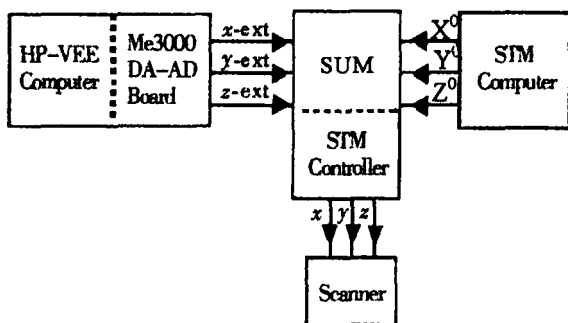


图 2 STM 针尖诱导纳米构筑系统示意图

Fig 2 Block diagram of the STM tip-induced nanostructuring equipment

STM 电解池为自制容积为 200 μL 的小型电解池. 进行 Cu 纳米阵列构筑的溶液为 1 mmol/L CuSO_4 (光谱纯试剂) + 5 mmol/L H_2SO_4 水溶液. 工作电极是按 Clavilier^[11] 方法制备的 Au 单晶球, 选取其中的一个 (111) 面作为 STM 工作面, 每次实

验前先经电化学抛光, 然后于氢焰下退火, 高纯 N_2 保护下冷却到室温. 参比电极和对电极分别为 Cu 丝 (99.9% Alfa) 和 Pt 丝; 针尖为直径 0.25 mm 的 Pt-Ir 丝经交流腐蚀并以聚甲基苯乙烯包封. 用于置换 Cu 的溶液为 0.1 mol/L HClO_4 + 5 mmol/L K_2PtCl_6 水溶液. 实验用水为 Millipore 超纯水 (电阻 $>18\text{ M}\Omega$).

1.2 实验方法

Cu 纳米阵列构筑实验时, 工作电极电位一般控制在 10 mV (略正于 Cu/Cu^{2+} 参比电极的电位), 以避免 Cu 的体相沉积, 同时也防止构筑在表面上的 Cu 纳米团簇溶解, 在此电位下 Au (111) 表面存在一层 Cu 的欠电位沉积层; STM 针尖电位则控制在 -30 ~ -50 mV (vs Cu/Cu^{2+}), 使溶液中的 Cu^{2+} 能够不断沉积到针尖表面, 并补充纳米构筑过程中针尖上 Cu 的消耗; 设定隧道电流为 2 nA, 调节 STM 仪器的积分和比例反馈皆为 0.3. 每次构筑实验, 首先通过外部计算机在 HP-VEE 程序的控制下连续改变 z 方向电压脉冲, 寻找和确定能产生适当尺寸的纳米团簇的脉冲值; 然后, 将 STM 扫描范围设置为 0, 并由 Me3000 控制针尖作 x-y 方向运动, 再于特定的位置施加 z 方向脉冲, 以实现 Cu 纳米团簇的阵列和图案构筑. (注意应对不同 z 向压电系数 (z-sensitivity) 的 STM 扫描器施加的脉冲作相应调整. 如 z-sensitivity = 8.8 nm/V 的扫描器, 适宜于 Cu 纳米构筑的单次脉冲通常为 0.2 V, 10 ms)

完成 Cu 纳米阵列构筑后, 紧接 Pt-Cu 置换. 切

断 STM 电解池的电位控制,以防止更换溶液时电极电位失控而使 Cu 纳米阵列溶解. 固定 STM 电解池不动,小心地吸出池中的 CuSO_4 溶液,之后注入超纯水清洗后再吸出,如此反复 3 遍;再注入 $0.1 \text{ mol/L HClO}_4 + 5 \text{ mmol/L K}_2\text{PtCl}_6$ 溶液,静置 5 min 后吸出,再用超纯水清洗 3 遍,吹干表面,然后在大气下进行表征. 注意整个过程尽可能不改变 STM 电解池与针尖的相对位置,否则由于 STM 扫描范围所限而难以找到原来构筑 Cu 纳米阵列的位置.

2 结果和讨论

2.1 Cu 纳米阵列的构筑

图 3 分别记录了隧道电流响应和压电陶瓷 z 方向电压的实际变化. 如图所示,在高度为 0.8 V 、持续时间为 10 ms 的外部电压脉冲信号作用下(图 3a,本实验的 STM 扫描器压电陶瓷 z -sensitivity = 1.35 nm/V)陶瓷管 z 方向伸长并靠近电极表面,导致隧道电流急剧上升,直至该电流超出 STM 控

制器的输出上限 (140 nA) 而达到饱和(图 3b). 约 1 ms 后反馈作用起效,此时 STM 仪器调整压电陶瓷 z 方向的控制信号朝反方向变化,使针尖远离表面,以维持设定的电流值 (2 nA)(图 3c). 约 3 ms 后,陶瓷管 z 方向被反馈电路完全拉回,隧道电流回到设定值. 10 ms 后,由于外部电压脉冲结束,陶瓷管 z 方向回缩,隧道电流减小(图 3b 因纵坐标标分度甚小,隧道电流的减小显示不明显). 在反馈电路的作用下,STM 仪器再次调整压电陶瓷 z 方向的电压,使之前伸至产生设定的隧道电流值. 从图 3c 即可看出,脉冲结束并建立反馈后,压电陶瓷 z 方向电压基线稍有下降,表明该压电陶瓷略微后缩,这是由于纳米团簇的生成使表面局部凸起造成的,而 STM 图像也证明在针尖下方的区域确已构筑有纳米团簇.

图 4 为利用 STM 针尖“Jump-to-contact”方法在 $\text{Au}(111)$ 表面构筑的 Cu 纳米图案. 实验条件为:样品电位为 10 mV ,针尖电位 -30 mV ,积分和比例反馈都设定 0.3 ,隧道电流设定值为 2 nA ,脉

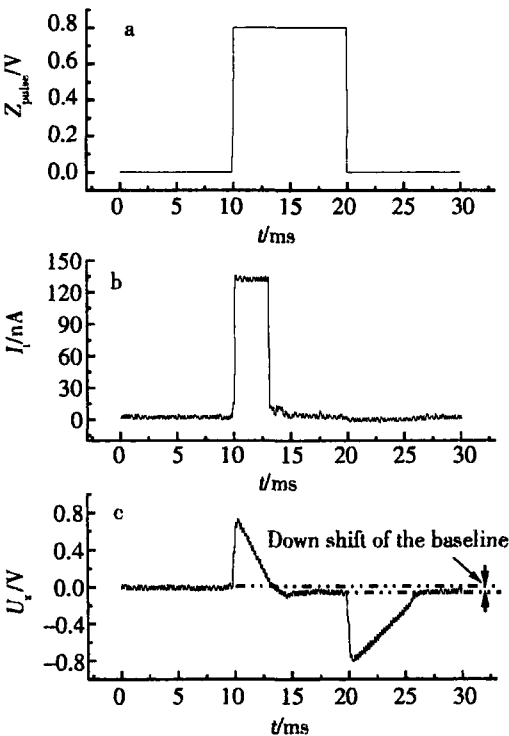


图 3 STM 压电陶瓷 z 方向电压和隧道电流随外加脉冲的变化

Fig 3 External voltage application and response of the STM feedback a) an external voltage pulse of 0.8 V , 10 ms superimposed on the z -piezo, b) tunnel current rise to more than 140 nA , c) real change of the piezo voltage in z direction

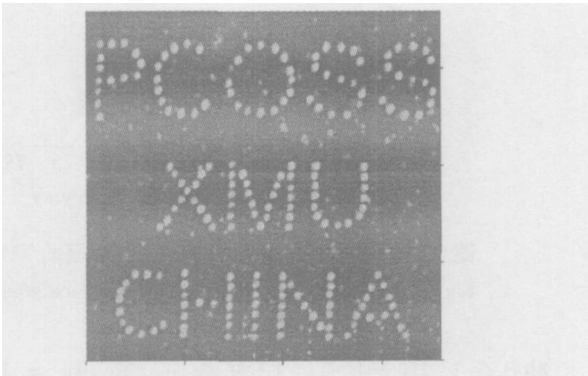


图 4 $\text{Au}(111)$ 表面 Cu 纳米团簇图案的 STM 图像 扫描范围: $180 \text{ nm} \times 180 \text{ nm}$

Fig 4 STM image of Cu nanoclusters on $\text{Au}(111)$ surface Imaging size: $180 \text{ nm} \times 180 \text{ nm}$. During the nanostructuring, the control of the tip X-Y movement by the STM instrument was disabled. The external computer workstation loads the file that contains the information of (x, y) coordinates of the pattern. The tip was then driven to a specific (x, y) coordinate in a line-by-line sequence from bottom up, where a voltage pulse was applied to the z direction of the piezo at each point, to construct the cluster pattern

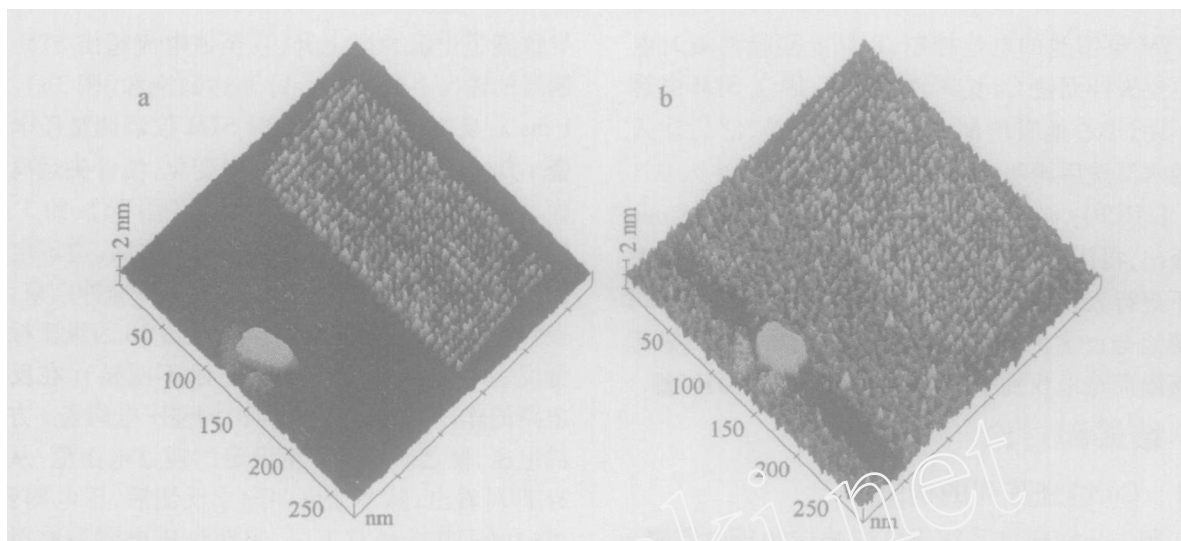


图 5 利用“Jump to contact”方法在 Au(111)上构筑的 Cu纳米阵列 (a)和 Pt-Cu置换 5 min后,Cu纳米阵列变为 Pt纳米阵列 (b)的 STM图像 扫描范围: 268 nm × 268 nm

Fig 5 STM image of Cu array on Au(111) (a), Pt array after Pt-Cu replacement for 5 min (b)
image size: 268 nm × 268 nm

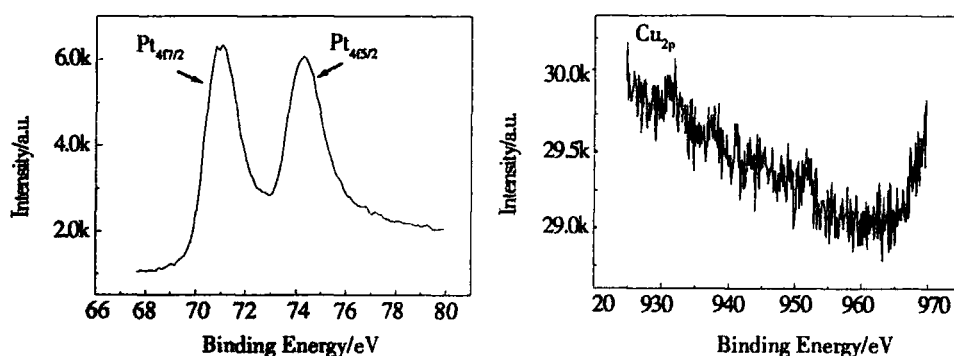


图 6 Pt-Cu置换 5分钟后 Au(111)表面的 XPS谱图

Fig 6 XPS spectra of the Au(111) surface after Pt-Cu replacement for 5 min

冲 0.5 V, 10 ms, STM 扫描器 z -sensitivity = 1.35 nm/V。如图可见,该 Cu 纳米团簇的位置精确,大小均匀,平均高度为 0.4 nm,直径 3 nm。尽管针尖发生多次“Jump-to-contact”过程,但针尖成像质量仍然较高,说明位置精确、大小均匀的 Cu 纳米团簇的构筑与高分辨率图像的获得对针尖的要求是一致的。Cu 纳米团簇在构筑电位下可以稳定存在几个小时,随着电位的正移,Cu 纳米团簇的高度逐渐减小,直到电位正移至 300 mV, Cu 纳米团簇才完全溶解。按 Kolb 等的解释 Cu 纳米团簇特殊的稳定性是由于 Cu 纳米团簇的量子效应使其能级发生分裂,溶解它需要更多的能量,从而导致其溶解电位的大幅正移^[12]。

· 360 ·

2.2 Pt-Cu 置换制备 Pt 纳米结构

图 5a 为利用 STM“Jump-to-contact”方法在 Au(111)表面构筑的 Cu 纳米阵列,其中 Cu 纳米团簇的平均高度为 0.6 nm,直径为 4 nm。其实验条件除选用 z -sensitivity = 8.8 nm/V 的扫描器、脉冲高度为 0.2 V 外,其余与图 4 均同。

图 5b 为经 Pt 置换 Cu (置换反应进行 5 min)后在同一位置获得的 STM 图像。可以发现 Au(111)表面覆盖了一层粗糙的 Pt 置换层,这是由于此前在 Au(111)表面覆盖的仅是单层的 Cu 欠电位沉积层,而对 K_2PtCl_6 中的 Pt,每两个 Cu 原子只能还原出一个 +4 价的 Pt 离子,也就是被还原的

Pt 原子的量只有 Cu 的 50%, 不足以盖满表面, 从而使表面呈现出粗糙不平的状态. 这与 Brankovic 等观察到的现象一致^[13], 该作者将发生了 Cu 欠电位沉积的 Au(111) 表面浸没在含 0.1 mol/L K_2PtCl_6 溶液中 3 min 后, 再转移到 0.1 mol/L $HClO_4$ 溶液, 利用 STM 也观察到了 Au(111) 表面粗糙不平的 Pt 沉积层. Brankovic 等认为 Pt-Cu 置换过程是表面的 Cu 原子直接与溶液中的 $PtCl_6^{2-}$ 发生反应, Pt 原子被还原沉积到表面, 此过程为快速反应, 3 min 的时间已经足够完成 Pt-Cu 置换反应.

对比图 5 a 和 b, 原来的 Cu 纳米阵列被置换为 Pt 纳米阵列, 由于每两个 Cu 原子只能还原出一个 Pt 原子, 置换得到的 Pt 纳米阵列的高度小于原来 Cu 纳米阵列, 但整体形貌基本接近原 Cu 纳米阵列. 为了检验 Pt-Cu 置换的程度, 将经过 Pt-Cu 置换后产生的 Pt 纳米阵列表面作 XPS 表征, 图 6 数据显示, 该表面有强烈的 Pt 信号, 未检出 Cu 信号. 说明 Au(111) 面上的 Cu 已经几乎全部被 Pt 置换.

3 结 论

本文建立并演示了应用 STM 构筑 置换两步法获得不能直接利用 “Jump-to-contact” 原理进行构筑的 Pt 表面纳米团簇阵列的方法. 考虑到 Cu 的纳米构筑是最为成熟的体系, 因此用 Cu 作为第一步的构筑较为合适, 而利用 Pt-Cu 置换的方法, 可以将 Cu 纳米团簇阵列转变为 Pt 纳米团簇阵列. 此方法原则上可推广到能够置换 Cu 的其他金属, 也可用于获得与第一步形成二元合金的纳米结构体系, 从而拓宽 STM 针尖诱导纳米构筑的体系.

致谢: 作者感谢 Kolb 教授在实现表面纳米构筑方面所给予的大力支持.

参考文献 (References):

- [1] Kolb D M, Ullmann R, Will T. Nanofabrication of small copper clusters on Gold(111) Electrodes by a scanning tunneling microscope [J]. Science, 1997, 275: 1097 ~ 1099.
- [2] Kolb D M, Engelmann G E, Ziegler J C. Nanoscale decoration of electrode surfaces with an STM [J]. Solid State Ionics, 2000, 131: 69 ~ 78.
- [3] Engelmann G E, Ziegler J C, Kolb D M. Electrochemical fabrication of large arrays of metal nanoclusters [J]. Surf Sci, 1998, 401: L420 ~ L424.
- [4] Engelmann G E, Ziegler J C, Kolb D M. Nanofabrication of small palladium clusters on Au(111) Electrodes with a scanning tunnelling microscope [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: L33 ~ L35.
- [5] Zhang Y, Maupai S, Schmuki P. EC-STM tip induced Cd nanostructures on Au(111) [J]. Surf Sci, 2004, 551: L33 ~ L39.
- [6] Maupai S, Dakkouri A S, Stratmann M, et al. Tip-induced nanostructuring of $Au_3Cu(001)$ with an electrochemical scanning tunneling microscope [J]. J. Electrochem. Soc., 2003, 150: C111 ~ C114.
- [7] Johnstone R A W, Wilby A H, Entwistle I D. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds [J]. Chem. Rev., 1985, 85: 129 ~ 170.
- [8] Pellet R J. Hydrogen transfer catalysis by platinum on zeolites [J]. J. Catal., 1998, 177: 40 ~ 52.
- [9] Tian Z Q, Jiang S P, Liang Y M, et al. Synthesis and characterization of platinum catalysts on multiwalled carbon nanotubes by intermittent microwave irradiation for fuel cell applications [J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 5343 ~ 5350.
- [10] Waszczuk P, Lu G Q, Wieckowski A, et al. UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 3637 ~ 3652.
- [11] Clavilier J, Faure R, Guinet G, et al. Preparation of mono-crystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes [J]. J. Electroanal. Chem., 1980, 107: 205 ~ 209.
- [12] Kolb D M, Engelmann G E, Ziegler J C. On the unusual electrochemical stability of nanofabricated copper clusters [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 1123 ~ 1125.
- [13] Brankovic S R, Wang J X, Adžić R R. Metal monolayer deposition by replacement of metal layers on electrode surface [J]. Surf Sci, 2001, 474: L173 ~ L179.

STM Tip-induced Nanostructuring-Replacement Method to Construct Pt Surface Nanostructures

WANG Jin-gang, TANG Jing, CHEN Zhao-bin, MAO Bing-wei*

(*Chemistry Department and State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: STM tip-induced surface nanostructuring based on "Jump-to-contact" mechanism is a nanostructuring technique that has the highest resolution in aqueous solutions. However, for metals that have high cohesive energy, atoms would transfer from surface to tip instead, which limits the wide application of this technique. In this paper, we present a two-step Nanostructuring-Replacement method to construct metal nanoclusters that cannot be obtained directly via the "Jump-to-contact" mechanism. The method is demonstrated to construct Pt nanoclusters that are of great interest in catalysis and electrocatalysis but cannot be constructed via the "Jump-to-contact" mechanism. Since Cu is the most intensively studied and successful system in the tip-induced nanostructuring, it is utilized as the system in the first step of nanostructuring on Au(111) surface. The as-prepared Cu nanoclusters are replaced with Pt in the second step to form Pt nanoclusters. To fulfill the STM tip induced nanostructuring, an external workstation equipped with AD/DA board is employed for controlled generation of voltage signals, which are superimposed on the signals from a commercial STM instruments to direct the tip movement at desire. Cu nanostructuring is carried out in a CuSO_4 solution with the substrate and tip potentials held at 10 mV and -30 mV vs Cu/Cu^{2+} , respectively, and STM feedback gain of 0.3 and setpoint current of 2 nA. A voltage pulse, typically 0.2 V and 10 ms depending on the z -sensitivity of the piezo, is applied on the z direction of the piezo to generate a Cu nanocluster. By repeating the procedure at desired positions, Cu nanocluster arrays or patterns can be constructed. In the second step, the CuSO_4 solution is replaced with that of 0.1 mol/L HClO_4 + 5 mmol/L K_2PtCl_6 for replacement of Cu clusters with the Pt. Since the reduction of each Pt(IV) ion consumes two Cu atoms, the Pt nanoclusters thus obtained are lower than the original Cu nanoclusters. Besides, the Cu UPD monolayer-covered Au(111) surface becomes atomically rough as only 50% of the Au(111) surface is covered by Pt clusters after replacement. XPS data showed that Cu has almost been completely replaced with Pt.

Key words: STM tip-induced, Jump-to-contact, Surface nanostructuring, Pt-Cu replacement