

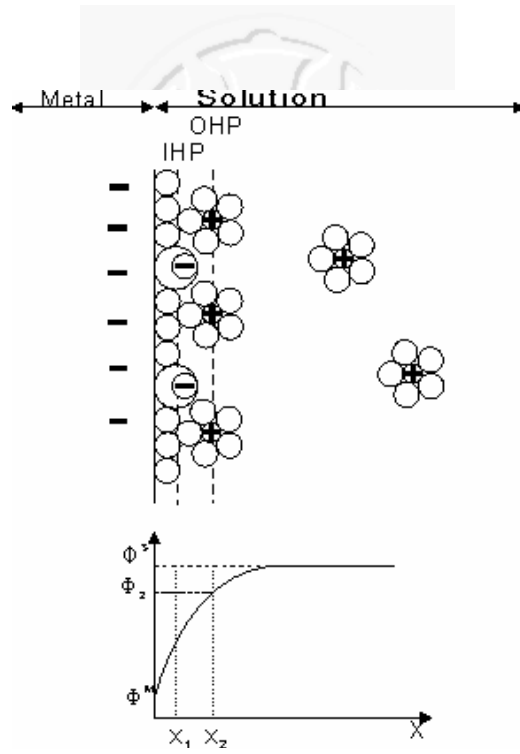
## 第二章 電化學原理與實驗儀器

不同於超高真空環境，雖然同樣使用在研究磁性超薄膜系統，超高真空系統以極高品質的真空環境來隔絕環境中一切可能影響樣品的粒子，確保樣品本身的清潔與實驗品質；電化學環境則是以控制樣品本身的電位來掌握水溶液中不同原子的氧化還原，藉由電化學的方式確保樣品清潔與控制電鍍薄膜的厚度。

### 2-1 電荷層概述[1][2]

這個章節我們將介紹電極於水溶液中的自然狀態，也就是沒有任何外加場時所形成的結構。很明顯的，電極與水溶液之間的任何介面都會改變水溶液的狀態。那之間所存在的介面既不同於水溶液也不像電極，即使在定電壓儀器的控制下，依然會存在著這樣的影響。這些可對電極與水溶液間交互作用產生一定程度影響的介面就是所謂的電雙荷層。

圖(2-1-2)為電雙荷層的模型簡圖，圖中附於金屬表面上的分別是溶液內的分子與一些陰離子。由於分子間化學能強過靜電作用力，所以即使金屬面上帶著負電依然會吸附陰離子。這層覆蓋著陰離子所能達到的厚度形成的面稱為“Inner Helmholtz Plane(IHP)”，而這些被吸附著的離子則被稱為“specifically adsorbed ions”。包覆著分子的陽離子所能到達最接近金屬面的位置為 $x_2$ ，等距離所形成的面稱為“Outer Helmholtz Plane”。此時陽離子與金屬面之間的作用僅限於靜電力，也就是與化學性質無關。這些吸附的陽離子被稱為“non-specifically adsorbed”。由於熱擾動的關係，這些陽離子會分布於水溶液的三維空間裡而形成所謂的“擴散層(diffusion layer)”圖(2-1-1)。



圖(2-1-1) 電雙荷層的模型與電位剖面圖。[2]

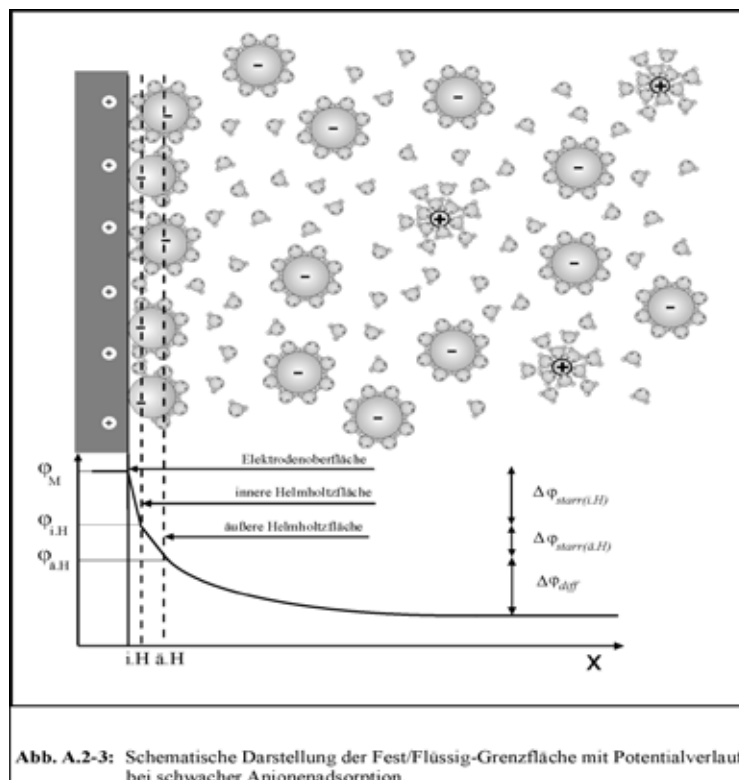


Abb. A.2-3: Schematische Darstellung der Fest/Flüssig-Grenzfläche mit Potentialverlauf bei schwacher Anionenadsorption.

圖(2-1-2) 離子吸附圖。[22]

由於specifically及non-specifically adsorbed的影響導致金屬與水溶液間的介面電位形成如圖(2-1-1)中的模式。因此陽離子藉由擴散抵達金屬面附近時他所經歷的電位會比真正金屬面到達水溶液中的電位低 $\Phi_z - \Phi^s$ 。

$\Phi_z$ ：漢姆赫茲層提供的能量

$\Phi^s$ ：陽離子吸附所需要能量

這裡所用的只是其中一種特定的例子，不全然所有的反應受到電雙荷層的影響吸附作用所需要經歷的電位都會比預期的低，也會有較高的現象。當然在電壓控制下電雙荷層的結構也會有所變化。而它的厚度跟水溶液的濃度也有著一定的關係，一般而言  $10^{-2}$  M 的水溶液大概會有厚度 100 Å 的電雙荷層。

## 2-2 循環伏安法(Cyclic Voltammetry)[3]

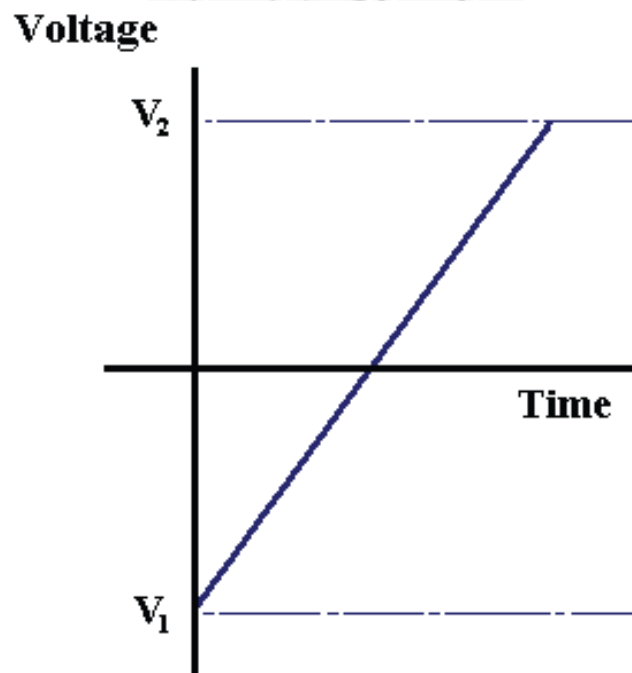
循環伏安法是電化學上常用的檢測或製造的實驗方法。簡單來說就是利用來回掃描的電位紀錄下其電流的變化，藉由將電壓與電流記錄在 XY 平面上根據其變化得到有意義的結果的一種實驗方法。此種方法就像是種電化學能譜，能夠迅速的得到在某些過程發生時的電壓，當掃描速率視成雙同質的反應牽連而定時可以容易地確認，其他較複雜的反應，例如：吸脫附作用等，也可以被識別。

介紹之前我們先看兩種類似的實驗方法：

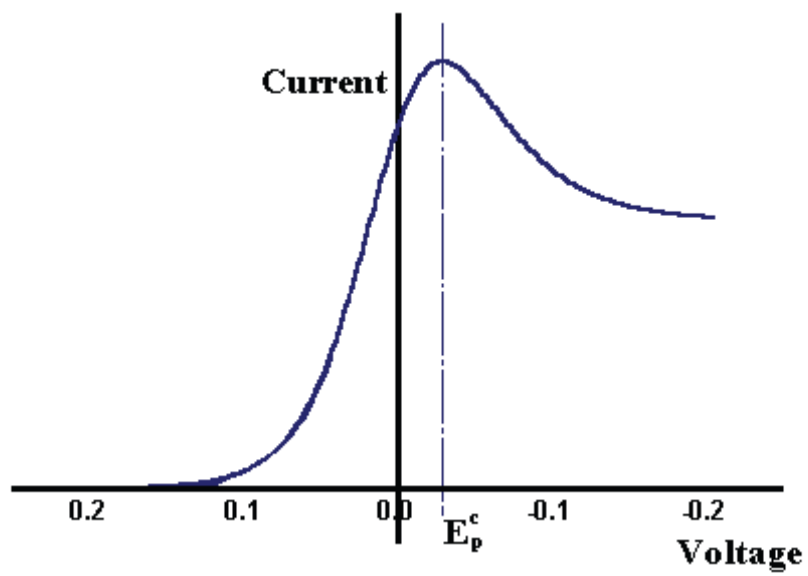
- 線性伏安 (Linear Sweep Voltammetry)
- 循環伏安 (Cyclic Voltammetry)

### 2-2-1 線性伏安(Linear Sweep Voltammetry)

簡言之，線性伏安就是以固定的電壓改變速度從某一固定的電壓 $V_1$ 掃描至固定的電壓 $V_2$ 。將電壓的變化與時間做圖就會得到如下圖(2-2-1-1)所示：



圖(2-2-1-1)線性伏安法[7]



圖(2-2-1-2)鐵離子於水溶液中的 LSV 圖[3]



線性伏安（以下簡稱 LSV）所得到的圖形會根據下列的幾個參數而有所變化：

1. 反應的電子傳輸速率
2. 反應物的化學活性
3. 電壓掃描速率

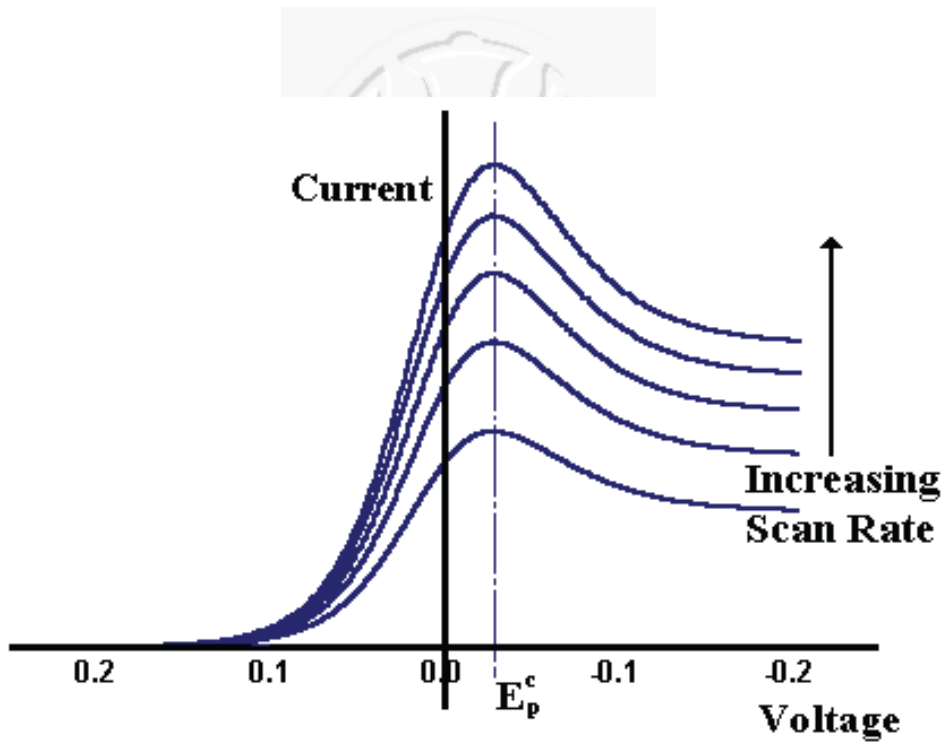
以氧化鐵為例子，如果水溶液中含 3 價的鐵離子 ( $Fe^{3+}$ )則在  $-0.2 V$ 附近  $Fe^{2+}$  將會被還原成  $Fe^{3+}$ 。我們可以期待出現上面圖(2-2-1-2)的圖形。

初始電壓於圖(2-2-1-2)的左邊開始向右邊掃描，起初沒有任何反應因此左邊沒有任何電流被記錄下來。過一段時間以後當電極提供足夠的能量，電子開始轉移因此電流也開始提升。但是在  $E_p^C$  的位置上出現了一個相對極大值，這時我們必須把鐵離子的反應速度考慮進去。當鐵離子之間轉換的過程在電極表面上達到動態平衡，這時電流就會出現一個相對極大值（或說峰值）。根據 Nernst equation

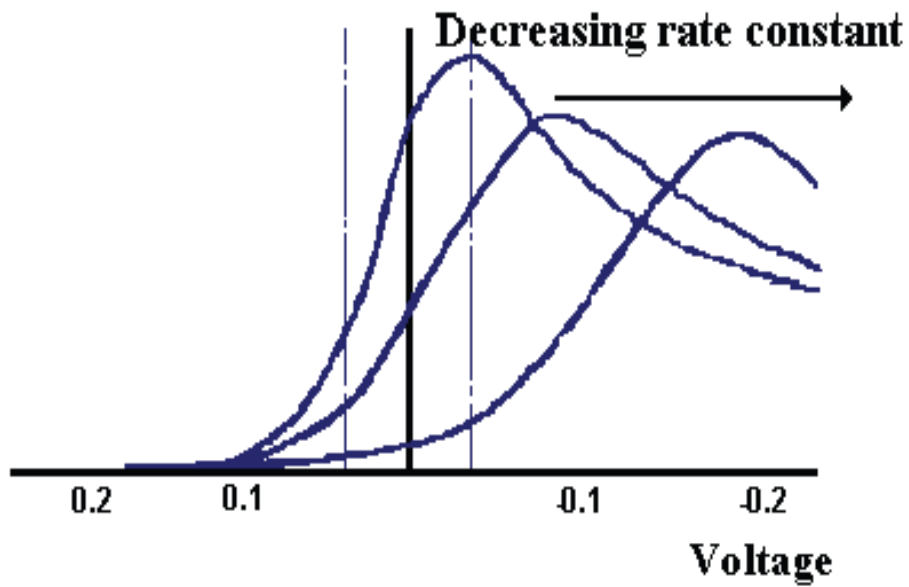
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]$$

指出了濃度與電壓之間的關係， $E$ 是外加電壓  $E^0$ 則是標準的電極電壓。顯示當鐵離子趨向三價鐵則平衡電壓會往高電壓走；反之，二價鐵離子增加時平衡會往低電壓去。掃描開始前電壓在高點，此時鐵離子趨向三價鐵離子，當掃描開始三價鐵離子會開始轉換成二價鐵離子。當反應越來越快就會產生一個相對極大值，而電極表面上也會開始重建擴散層。因為擴散層的重建效率不如電壓變換速率來的快，也就是說這個時候無法提供足夠的反應速率，因此電流會開始下降，所以會在圖形上形成一個相對極大值。

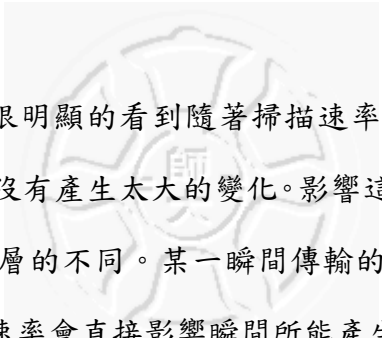
下面我們來看一系列不同掃描速率的圖形變化：



圖(2-2-1-3)不同掃描速率的系列變化[3]



圖(2-2-1-4)不同反應速率下的 LSV[3]



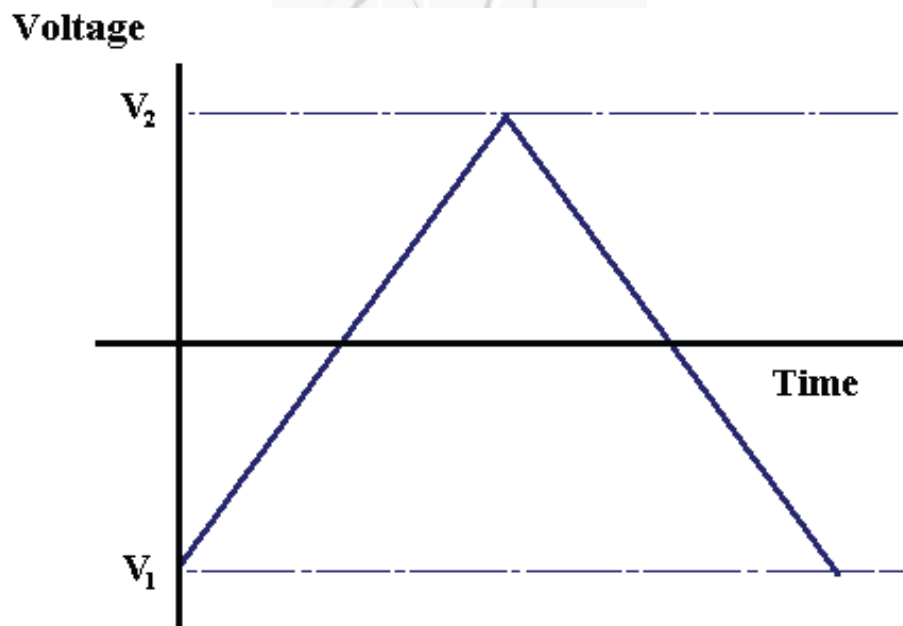
從圖(2-2-1-3)我們很明顯的看到隨著掃描速率的提升圖形除了整體的電流持續下降外形狀本身並沒有產生太大的變化。影響這些變化的主要因素包括實驗記錄所需的時間與擴散層的不同。某一瞬間傳輸的電荷量會反應在電流大小上，因此使用不同的掃描速率會直接影響瞬間所能產生的電流，當然重建擴散層的時間也因此而不同，所以即使這個圖像上面沒有時間軸，但是我們可以預期的是以不同掃描速率得到的圖形總共反應的量也不會相同。最後，各種不同掃描速率卻得到同樣位置的相對極大值，這是因為該反應電子的特性在該電壓下會得到更迅速傳輸動能，這種過程通常會出現可逆的電子反應上。

截至目前為止可能會好奇如果反應的效率常數（rate constant）不同圖形會如何變化，這類型的反應通常出現在半可逆反應或者不可逆反應。

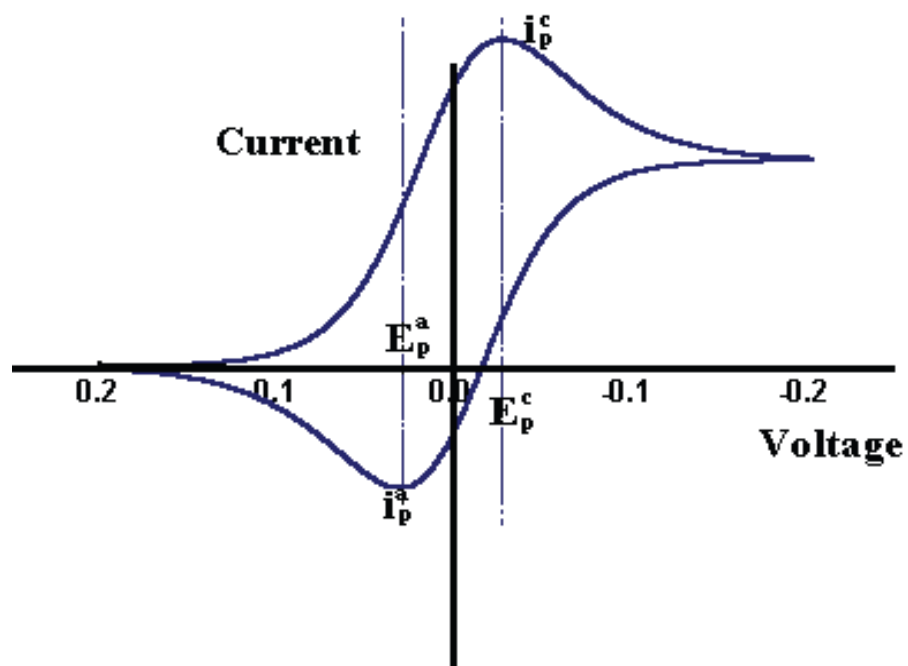
圖(2-2-1-4)所得到的結果不同於之前所看到的LSV圖，因為反應的動力為“慢”，因此電極表面的動態平衡無法迅速的建立，所以電流的相對極大值也會跟著向右移動。也就是說電流需要更多的時間來回應由外界加上的電壓。

## 2-2-2 循環伏安（cyclic voltammetry）

類似LSV，循環伏安(以下簡稱CV)也是以固定的兩點電壓 $V_1$ 與 $V_2$ 間重複掃描，不同的是CV的掃描方向是來回循環，而LSV則是單一方向的線性掃描，如下圖(2-2-2-1)所示。而圖(2-2-2-2)是標準的可逆單電極CV圖，如同上一個章節，水溶液中只含有一種會參與反應的離子。



圖(2-2-2-1)循環伏安的電壓與時間變化圖[3]



圖(2-2-2-2)標準的CV圖[3]



向前掃描的圖形就跟LSV一樣，而向後掃描時整體趨於逆向反應，也就是Fe<sup>2+</sup>轉換成Fe<sup>3+</sup>，此時電流方向是從水溶液中的反應物流向電極，因此電流的方向與向前掃描(或 LSV )相反。對於可逆的電化學反應CV的圖形將遵守以下幾個規則：

1) 兩個不同方向電流的尖端之間的差

$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{59}{n} mV$$

2) 尖端的位置不會隨著掃描速率改變。

3) 兩個尖端電流的比例等於 1

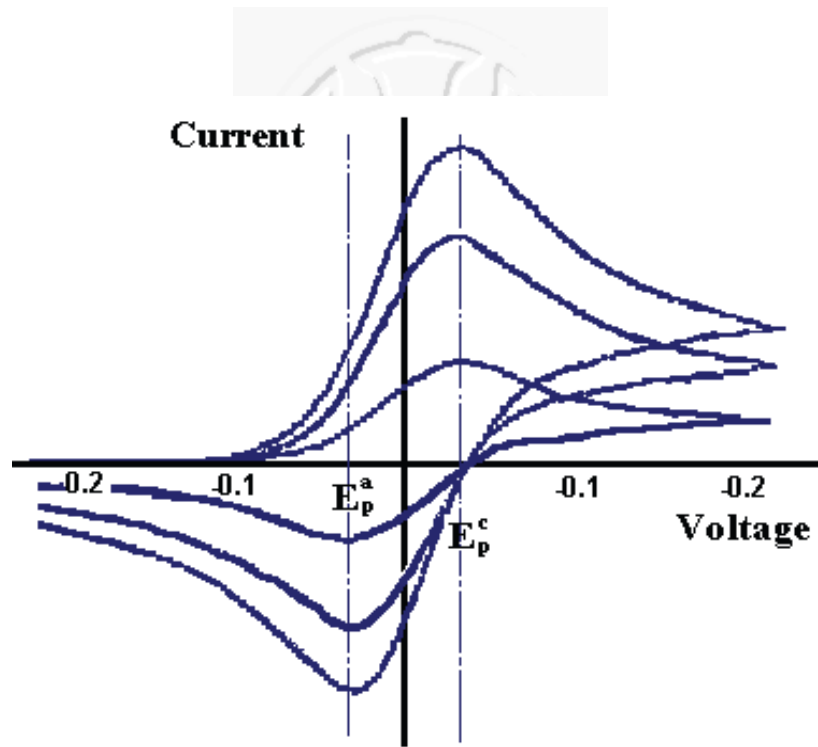
$$\left| \frac{i_p^a}{i_p^c} \right| = 1$$

4) 尖端的電流大小會正比於掃描速率的平方根

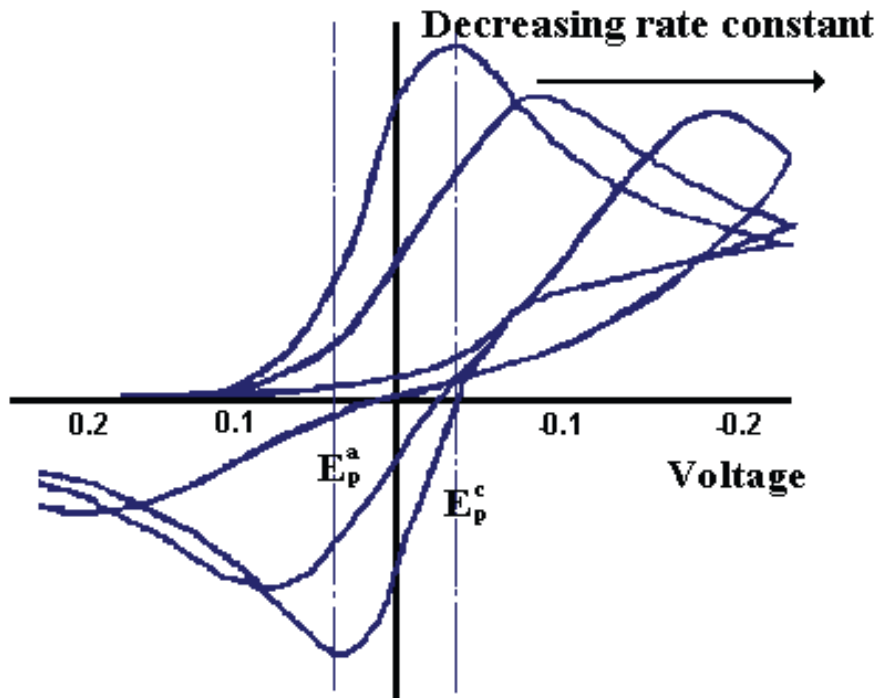
$$i_p^a \& i_p^c \propto \sqrt{v}$$

同樣的，我們改變掃描速率來看圖形會產生如何的變化，如圖(2-2-2-3)所示。

CV 也同樣因為擴散層的厚度而受到掃描速率影響改變圖形，兩個方向電流的尖端不因為不同掃描速率改變而改變也是基於與 LSV 同樣的因素。接下來看看於反應不可逆的情形下圖形會產生什麼變化，如圖(2-2-2-4)所示。圖(2-2-2-4)中正向尖端最接近電壓零點的圖是氧化於還原的速率常數都極高的狀況之下，然而降低效率常數以後尖端的位置同樣向兩側移動。同樣的，產生這樣的圖形是因為電極表面無法迅速的建立反應平衡。此時尖端的位置不再是常數而會隨著掃描速率改變，尖端的電流值也不再正比於掃描速率的平方根。



圖(2-2-2-3)不同掃描速率得到的 CV 圖[7]

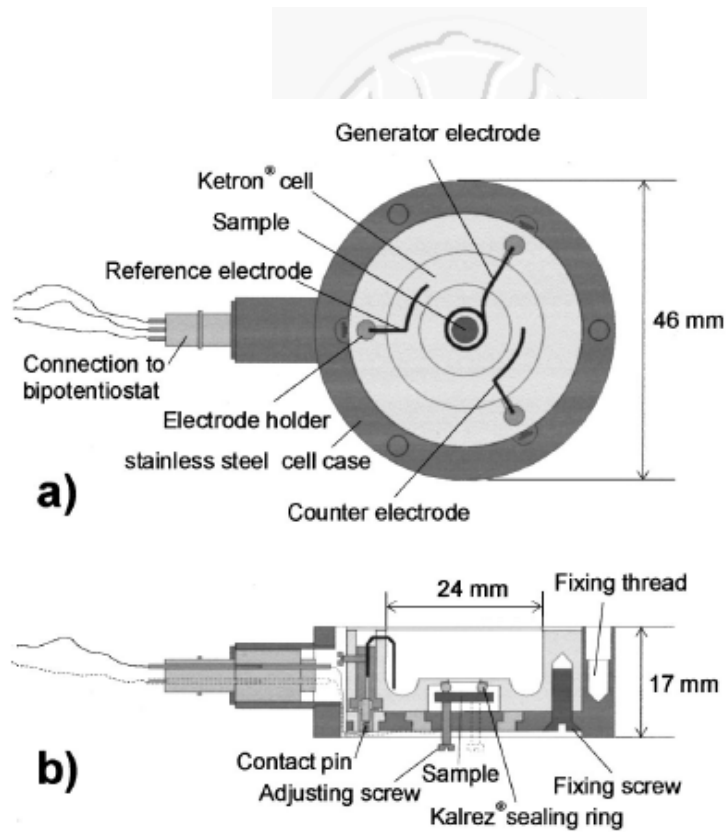


圖(2-2-2-4)不同速率常數下得到的 CV 圖[7]

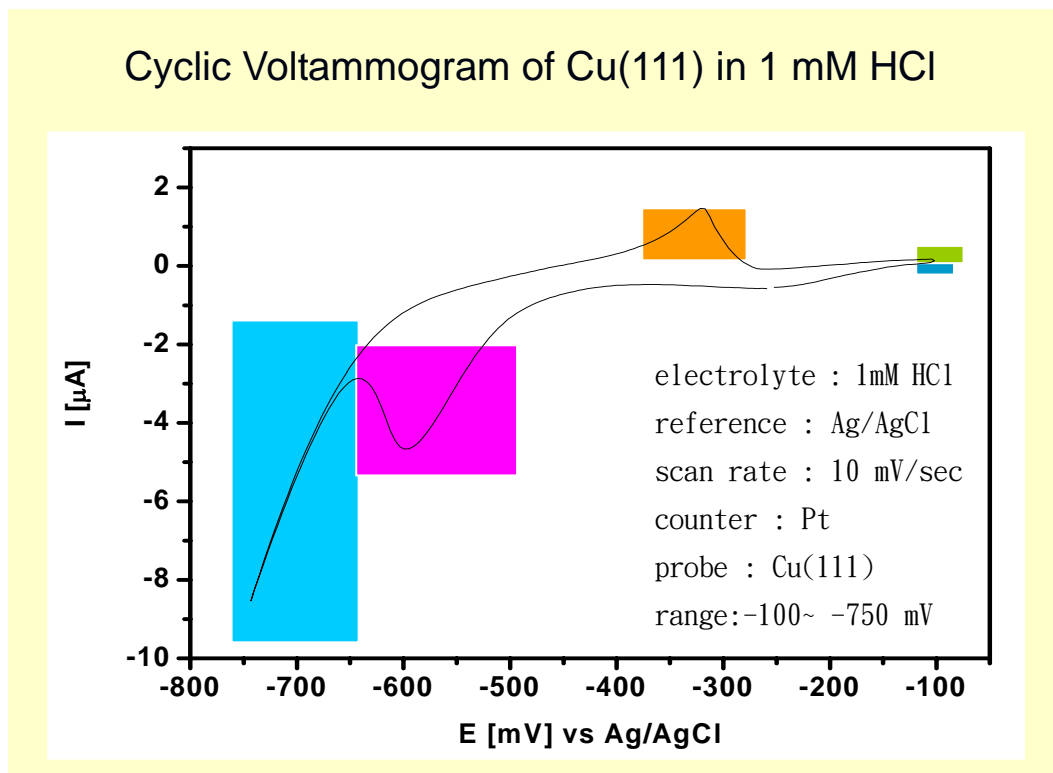
## 2-3 電化學儀器設備

一般而言電化學上所適用的電鍍槽包含三個電極，其中參考電極(Reference Electrode)主要選用本身電極會不會因為水溶液濃度改變而有太大變化的電極。參考電極可以是固體、液體甚至氣體，端看實驗上的需求而選擇不同的參考電極，主要目的都是提供固定的基準。對應電極(Counter Electrode)一般使用活性較低的 Pt 以提供電化學反應所需要的電子，使用 Pt 的原因是因為其穩定性高，不容易析出金屬離子，只單純提供所需要的電子。工作電極(Work Electrode)則是實驗所使用的樣品，本論文主要都使用單晶銅(111)作為實驗樣品。循環伏安法實驗主要是外加一個電壓於 WE 與 CE 兩端然後變化不同電壓並且紀錄及間電流變化的一個過程。外加的電壓是加於 CE 與 WE 兩端，測量電壓則是測量 WE 與 RE 兩端，因此輸出的電壓並非於兩固定電壓間掃描，而是從 WE 與 RE 之間所測得的固定電壓間來回掃描，這也是為什麼 CV 實驗除了需要輸出電壓的 scan generator(本實驗室使用的是德國 Bank elektronik 公司所製造型號為 MVS 98 的 scan generator)之外還另外需要一個定電位儀(potentiostat)。

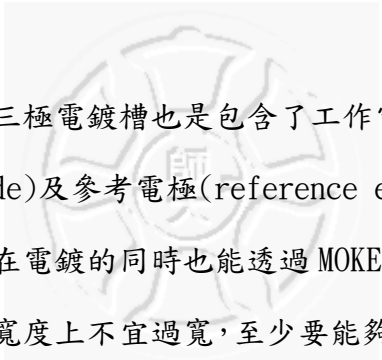
CV 實驗的裝置如下圖(2-3-1)所示，關於電化學三極體單元將在下個章節做更詳盡的介紹。而圖(2-3-2)是實驗銅(111)在鹽酸水溶液中的 CV 量測，電流峰值為正表示電極上有氧化反應發生；電流峰值為負表示電極上有還原反應發生，在下圖中有五個峰值，包含兩個氧化反應和三個還原反應。每一個電流峰值都會對應到一個反應，一般來說若反應為可逆的時候，峰值都會成對出現，為了確定反應的發生有無會使用 step by step 方式來做確認成對峰值，而反應時間速率不一樣會讓峰值不明顯，因此會使用加快掃描速率或是停在某電壓值來做等待。



圖(2-3-1)EC-STM cell[22]



圖(2-3-2) CV measurement of Cu(111) in 1mM HCl



本實驗室自製電化學三極電鍍槽也是包含了工作電極(work electrode)、對應電極(counter electrode)及參考電極(reference electrode)。<sup>[4]</sup>此電鍍槽設計的主要目的是為了能在電鍍的同時也能透過 MOKE 系統測量磁性訊號，因此在設計的第一個限制就是寬度上不宜過寬，至少要能夠讓電鍍槽中央產生 500 Oe 以上的磁場；其次，為了要成保持電鍍槽中樣品不被氧化，除了不讓水溶液與樣品表面不接觸空氣之外還必須裝置一個玻璃管隨時注入氫氣以保持電解液處於去氧狀態。使用的材質為鐵氟龍，左右兩邊各一個 1 mm 直徑的孔是為了放置銀 (Ag) 線和鉑 (Pt) 線，使用的是純度 99.95 % 線徑 1 mm 和 99.95 % 線徑 0.5 mm 的銀線和鉑線。側視圖最上方 32 mm 直徑的凹槽將放置一個外徑 32 mm 線徑 3.5 mm 的 O-ring，其上在擺上厚度 1 mm 直徑 31 mm 的圓形強化玻璃片作為視窗(view port)。側視圖下方 8 mm 的凹槽是為了擺上一外徑 8 mm 線徑 1 mm 的 O-ring，其下則是放置樣品處，最後將樣品連上電極(work electrode)後最後用一個 41 mm 的圓形塑鋼片墊在底層，頂層則是非磁性的不鏽鋼片，用三個 M3 長 15 mm 的非磁性不鏽鋼內六角螺絲及六個 M6 塑膠螺帽固定。樣品裝置完成以後將三個電極分別接上定電位儀(potentiostat)上對應的三個電極，再將電鍍槽本身放置在 MOKE 系統中適當的位置上，即可於同樣環境下電鍍並且測量磁性訊號。

## 2-4 系統物性介紹

### 銅金屬之發展<sup>[27]</sup>

由於銅具有良好的導電性，它是目前最重要的導電材料之一，在現代化的電子科技及產業，銅的重要性更加明顯。以下舉出兩種例子來說明：

#### 1、銅在高科技產業的重要性

自 60 年代發明 IC 以來，鋁導線及二氧化矽一直是主要使用的材料。但在製程技術走向 0.18  $\mu\text{m}$ ，甚至 0.15 或 0.13  $\mu\text{m}$  後，導電性已成為影響 IC 性能最大的瓶頸，為了改善訊號延遲的現象，主要方法是以銅導線代替鋁，相較早已量產的銅製程技術來看，未產品在高速、高效能及省電要求日益殷切下，銅製程

將是目前最佳的選擇。1997年9月IBM率先宣布開發出銅製程技術，用於生產0.2  $\mu\text{m}$ 、6層銅導線、1.8V的微處理器產品，而Motorola也在數日後發表其銅製程技術，正式宣布銅時代的來臨，而在經過數年來廠商的研發努力，導入量產；加上銅導線相較於鋁而言，有較低的電阻係數，故可提升產品的效能且更省電的優點。另外，在晶圓代工上其銅製程更可突顯其產品省電的特色。IBM表示，與使用鋁製程技術的傳統晶片相比，銅製程技術可大幅提升處理器的效能，一片大小如指甲的POWER3-II晶片，其中就有0.25英吋的銅製線路。

## 2、GMR (Giant Magnetoresistive Effect) 效應

在80年代中，歐洲學者發現磁性金屬材質例如鐵、鈷、鎳等所製成的薄膜，其電阻會隨著磁場的方向而有明顯改變，這是所謂GMR效應，而後IBM研究機構將此一效應用於硬碟的製作，將硬碟的儲存量及工作效率提高了數倍之多。硬碟的基本運作主要依靠一具磁性的讀寫頭，而此讀寫頭的靈敏度大小關係著硬碟的讀取速度和硬碟的容量。在舊式的硬碟中，讀寫頭是採用鎳來當主要的材料，當位元通過讀寫頭時，會造成電阻值的變化，而這個變化即代表靈敏度，電阻值的變化，大約為上下一個單位左右，但經過GMR改良後，在原本鎳的上面先鍍上了一層銅再加上一層鎳，可增加原本的磁性及靈敏度，可以發現當位元通過讀寫頭時電阻值比原本的大一倍左右，藉由這樣不同的改變，提高了靈敏度，同時可以把位元設計得更小，而使儲存容量增大，同時也能增加讀取的速度。在利用STM技術時，關鍵性的一環是鎳金屬膜的平整度或均勻性，目前真空蒸鍍為重要的鍍膜技術，因此藉由研究不同的合金材料薄膜的平整度為最近方向之一。

在半導體工業的發展，元件運算速度的提昇一直是改良的目標，直至目前影響速度的主要因素為導線本身電阻值及層間介電質的電容大小；如同早期金、鋁及鋁銅合金的導線演進一般，現今的導線材料必須具備更低的電阻率。當單位面積上的積體電路元件數目不斷地增加及其尺寸不斷的縮減之際，RC時間延滯必然是元件速度增加最大的阻力，因此在積體電路(Integrated Circuit, IC)工業中金屬元件的選擇成為主要課題，其中包含電遷移的改善、電阻率的降低及防止

與矽基板間的相互擴散等。早期IC 製程不願採用銅作為金屬導線乃由於其擴散係數高、本身易氧化及缺乏有效的乾式蝕刻技術；然而這些限制隨著材料及製程技術的進步，配合擴散障礙層的使用，鑲嵌製程及銅化學機械研磨技術的成功，這些問題已逐漸被解決。如【表1】所示，銅是除了銀之外具有最低電阻率之導電材料，且其相較於鋁有較高之熔點及導熱率，和較低之電阻率、熱膨脹係數和電阻率的溫度係數；故為解決RC 延遲和鋁導線可靠度的問題，銅實為取代鋁之最佳選擇材料。

目前已廣泛的運用於多層金屬連線上，所恃之理由乃其本身的低電阻率，高抗電遷移性及可化學氣相沉積與電鍍方式成長等優點，因此利用銅作為導線元件可承受較密集的電路排列，進而減少所需金屬層的數量，對於降低生產成本及元件運算速度提高有相當大的助益。

金屬	$\rho$ ( $\mu\Omega\text{-cm}$ )	熔點 ( $^{\circ}\text{C}$ )	導熱率 ( $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	電阻率的 溫度係數 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	熱膨脹係數 ( $10^4\text{K}^{-1}$ )
Ag	1.59	962	4.25	0.0041	19.1
Cu	1.67	1085	3.98	0.0043	17
Au	2.35	1064	3.15	0.004	14.2
Al	2.66	660	2.38	0.0045	23.5
W	5.65	3387	1.74	0.0048	4.5

【表1】低電阻率導電材料(Ag、Cu、Au、Al、W 等)之物理特性。[5]

#### 陰離子特異性吸附(Specific Adsorption of Anions)[5]

化學吸附是吸附物與電極表面之間因分子軌域重疊作用，而產生化學鍵結，吸附量有一飽和值相當於表面蓋上一層分子之量。一般常見的陰離子包含 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 等陰離子，陰離子在電極表面的吸附機制可分為靜電吸附及化學鍵結。靜電吸附由於吸附力弱，對於電極表面的影響不大，如 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 等陰離子在銅(100)電極表面並不會吸附。而大部分的陰離子與金屬載體存有良好的化學鍵結能力，如鹵素離子在電極表面的吸附，當電位往負移動，陰離子

便以化學鍵結的方式吸附在電極表面，其鍵結能力遠大於靜電吸附，因此研究陰離子做為修飾或鈍化電極表面為電化學研究之一大課題。由於陰離子可能和金屬形成化學鍵結，因此靜電吸附無法描述陰離子在金屬電極的吸附，這種現象在電化學的研究中通稱為特異性吸附(Specific Adsorption)。

### 薄膜成長理論[6, 7, 8, 10]

通常在薄膜磊晶時，我們首先必須要考慮到的問題便是所謂的成長模式(growth mode)；一般常見的磊晶成長模式大致可分為三種[6, 7, 8, 10]：

#### (1) Frank-van der Merwe mode (FM mode)：

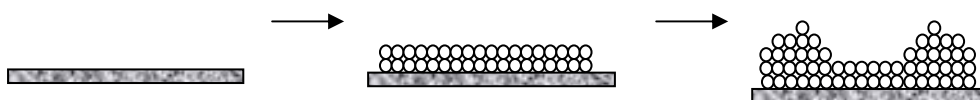
又稱為層接式(layer-by-layer mode)，是指蒸發原子在基板表面趨向於一層一層的往上成長，此種薄膜的表面較為平整。



圖(2-5-1) 薄膜磊晶 FM mode 成長模式示意圖[6]

#### (2) Stranski-Krastanov mode (SK mode)：

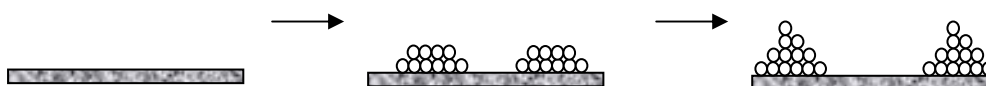
當蒸發原子到達基板表面時，會先以層狀型式成長一至數層薄膜，接著便改以三維島狀的型式繼續成膜，而不再是層狀。



圖(2-5-2) 薄膜磊晶 SM mode 成長模式示意圖[6]

#### (3) Volmer-Weber mode (VW mode)：

所謂的三維島狀、或島嶼型(island mode)；是指蒸發原子在基板表面並沒有長成一層平整的薄膜，而是以三維島狀的型式成長。



圖(2-5-3) 薄膜磊晶 VW mode 成長模式示意圖[6]

薄膜的形成是由外來原子吸附於基板上、成核、成長、在基板上表面遷移(surface migration)運動等過程所組成；從物理的觀點而言，影響薄膜成長的



因素主要有[6, 7, 8, 16]：

- (1) 基板溫度和基板結構
- (2) 沈積原子與基板間的表面自由能
- (3) 蒸發速率和沈積原子的動能
- (4) 沈積物和基板的晶格不匹配度(lattice mismatch)
- (5) 沈積原子入射角度



這些物理量會影響核的形成、生長、連續膜的形成、缺陷形式、薄膜密度和最終的結構。以實際的考量來說，層狀的薄膜成長模式會得到平坦的表面以及好的結晶品質，在製程上也有一些方法(如：離子束輔助鍍膜)來改變島狀的薄膜成長模式成為層狀的成長。

從薄膜與基板的表面能量對薄膜成長的影響來看[15]，基本上整體趨向較低的能量是考慮的因素，如果 $\Delta\gamma < 0$ 時，那麼薄膜的成長即會傾向於覆蓋基板的表面而導致 FM 的薄膜成長模式；當 $\Delta\gamma > 0$ 時，如果薄膜的表面能量較高，則將可發現 SK 或 VW 的薄膜成長模式；

$$\Delta\gamma = (\gamma_{\text{adsorbate}} - \gamma_{\text{substrate}}) + \gamma_{\text{interface}} \quad \text{式 2.1}$$

式中， $\gamma_{\text{adsorbate}}$ ：吸附層的表面自由能

$\gamma_{\text{substrate}}$ ：基底的表面自由能

$\gamma_{\text{interface}}$ ：吸附層與基底間的表面自由能

從晶格的匹配度對薄膜成長的影響來看[17]，晶格的不符合會在薄膜成長的初期造成應力的累積，當應力蓄積至足以產生差排所需的能量時即逐漸釋放而導致界面缺陷的出現。如果 $\eta < 2\%$ ，表示基底原子與吸附原子的大小差不多，則有利於 SK mode 和 FM mode 的成長模式；如果 $\eta > 2\%$ ，那麼表示原子的大小相差太大，薄膜成長傾向呈現 VW mode 成長。

$$\eta = \frac{|r_B - r_A|}{r_B} \times 100 \%$$

式 2.2

式中， $\eta$ ：晶格不匹配度(lattice mismatch)

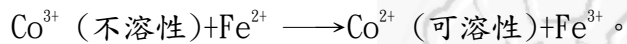
$r_A$ ：吸附層原子的晶格常數

$r_B$ ：基底原子的晶格常數

就我們實驗室而言，吸附層原子(Co)的晶格常數為2.5埃，基底原子(Cu)的晶格常數為3.61埃[11]，計算出晶格不匹配度為30.74 % 左右，可見Co/Cu(111)系統傾向為VW mode的成長模式，當然晶格不匹配度只是判斷依據之一，必須還要考慮自由能、動能等因素。

## 鈷[18]

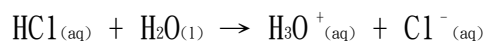
本節將對於鈷的物性與發展作一簡單介紹(附錄有詳盡的解說)，元素符號Co，銀白色鐵磁性金屬，熔點 1495 °C，沸點 2870 °C，相對密度 8.9。表面拋光後有淡藍光澤，在週期表中屬VIII族，為鐵系元素之一，原子序數 27，原子量 58.9332。金屬鈷具有鐵磁性和延展性，在硬度、抗拉強度和機械加工性能等方面比鐵優良。常溫下金屬鈷為緊密的六方晶體，高於 400°C時為面心立方晶體。常見化合價為+2、+3。鈷的電子構型為(Ar)3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>，氧化態有 0、+1、+2、+3、+4。鈷的化學性質與鐵、鎳相似，在常溫下與水和空氣都不起作用，在 300 °C以上發生氧化作用。銅鈷礦提鈷，銅鈷礦經選礦獲得氧化精礦和硫化精礦。氧化精礦品位為：銅 25 %，鈷 1.5 %；硫化精礦品位為：銅 45 %，鈷 2.5 %。首先將硫化精礦在流態化焙燒爐內進行硫酸化焙燒，然後將焙砂和氧化精礦一起用銅電解廢液浸出。氧化精礦中的鈷主要呈三價氧化物形態，在硫酸中溶解度很小，但在銅電解廢液中可由其中的亞鐵離子將鈷還原，溶於電解廢液中，



鈷的浸出率可達 95~96 %。含鈷和銅的浸出液用電解法析出銅，而鈷和其他金屬雜質留在溶液中。除雜質後，將溶液中的鈷用石灰乳沉澱為氫氧化鈷，再溶於硫酸中，得到高濃度的硫酸鈷溶液，最後用不溶陽極電積金屬鈷。

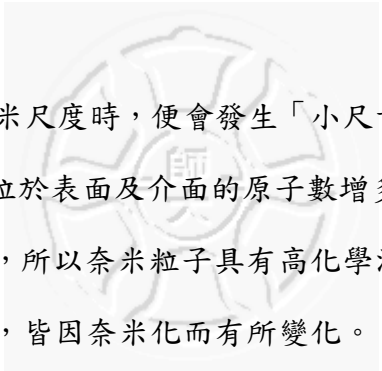
## 鹽酸

鹽酸(HYDROCHLORIC ACID)，液體，pH值：1.1，外觀：無色或淡黃色發煙液；易潮濕，氣味：刺激性嗆鼻味，蒸氣壓：100 mmHg at 20 °C，比重(水=1)：1.18，水中溶解度：全溶，沸點：108.6 °C、熔點：-35 °C，蒸氣密度(空氣=1)：1.268，應避免之狀況：避免過度高溫(150 °C以上)，以免分解生成氫及氯，其本身不會聚合，但與某些不相容物(例如環氧化物)接觸，則會發生聚合反應。應避免之物質：1. 金屬：會反應生成易燃性氫氣。2. 鹼(如氫氧化鈉、胺)：劇烈反應生成熱及壓力。3. 醛、環氧化物：可能造成劇烈的聚合作用，產生熱及壓力。4. 還原劑：起反應，可能釋出熱量，引起火災並放出易燃性氫氣。5. 氧化劑：可能起反應，放出熱及具腐蝕性與毒性的氯氣。6. 爆炸物：會生熱而造成爆轟。7. 乙炔化物、溴化物、碳化物、矽化物：可能反應生成易燃性氣體(例如乙炔)。8. 氰化物、硫化物：可能反應生成毒氣(氫化氰或硫化氫)。9. 磷化物：可能反應放出毒性且易燃的磷化氫。 $\text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$



## 表面能

在晶體表面上，原子排列情況與晶內不同，表面原子會偏離其正常的平衡位置，並影響到鄰近的幾層原子，造成表層的點陣畸變，使它們的能量比內部原子高，這幾層高能量的原子層稱為表面。晶體表面單位面積自由能的增加稱為表面能 ( $\text{J}/\text{m}^2$ )。表面能也可理解為產生單位面積新表面所作的功。表面能與晶體表面原子排列緻密程度有關，原子密排的表面具有最小的表面能。所以自由晶體暴露在外的表面通常是低表面能的原子密排晶面。



當一種材料縮小至奈米尺度時，便會發生「小尺寸效應」及「表面效應」。這是因為比表面積增大，位於表面及介面的原子數增多，表面位能大幅提高，表面原子較內層原子更活潑，所以奈米粒子具有高化學活性，導致材料的光、聲、力、電、磁及熱學等特性，皆因奈米化而有所變化。

奈米粒子內的原子數有限，原子間的交互影響變小，形成非連續的離散電子能階。再者，最高電子占據分子軌道與最低電子未占據分子軌道的能階差，也會隨奈米化而變寬，此即為「量子尺寸效應」。

在光學上，奈米粒子對光及微波的吸收度顯著提高，且因能階差變大使激發光譜與發光光譜趨向短波長，產生藍移（blue shift）現象。在力學上，縮小至一定臨界值的奈米晶粒，硬度會隨粒徑變小而降低，且有更多擴散途徑，所以超塑性及延展性更好。於熱學方面，奈米粒子的熔點明顯較低，易於低溫燒結，有利於材料的緻密化。在化學上，奈米粉體的吸附能力較高，表面原子活性增大，易於參與化學反應。於電學方面，奈米金屬的導電性會下降，由導體變成絕緣體，奈米半導體的介電常數在臨界尺寸時達到最大。科學家們如能充分利用奈米材料的新奇特性，未來可望設計出更高附加價值的新型元件。