

Cu 在 Pt(111) 面上电结晶的成膜过程研究 *

印仁和 曹为民 施文广

孙洁林

(上海大学化学系, 上海嘉定 201800) (中国科学院原子核研究所, 上海嘉定 201800)

毛秉伟 孙世刚

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 采用 0.001 mol/L $\text{CuSO}_4 + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液体系, 在 Pt 单晶球电极作循环伏安曲线, 得到 Cu 存在欠电位沉积和本体沉积两个阶段, 利用电化学扫描隧道显微镜观察到在欠电位下 Cu 在 Pt(111) 面上为单层平面生长, 本体沉积为三维岛状生长, 并随过电位升高, Cu 的成核数目增加. 用反射电子显微镜法也观察到高过电位时在 Pt(111) 面上的岛状铜. 证实了 Cu 在 Pt(111) 面上的 Stranski-Krastanov 生长机理.

关键词 欠电位沉积, 电化学扫描隧道显微镜, 反射电子显微镜, Stranski-Krastanov 生长机理
中图分类号 O484

STUDY ON THE PROCESS OF COPPER ELECTRODEPOSITION ON PLATINUM (111)

YIN Renhe, CAO Weimin, SHI Wenguang

Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 201800

SUN Jielin

Institute of Nuclear Research, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

MAO Bingwei, SUN Shigang

State Key Laboratory for Physics Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

Correspondent: YIN Renhe, associate professor, Tel: (021)59532932-272, Fax: (021)59529932,

E-mail: papayaly@online.sh.ch

Manuscript received 1997-10-15, in revised form 1998-01-25

ABSTRACT C-V curves of copper electrodeposition on Pt(111) showed that there were two stages of underpotential and bulk deposition for copper electrodeposition process. Single layer growth at underpotential deposition and three dimensional nucleation growth at bulk deposition had been in situ observed by electrochemical scanning tunneling microscopy (ECSTM) at different potentials and times. The reflection electron microscopy (REM) images also revealed three dimensional growth of Cu deposition at high overpotential. All of these results demonstrated Stranski-Krastanov growth mechanism of copper on Pt(111).

KEY WORDS underpotential deposition, ECSTM, REM, Stranski-Krastanov growth mechanism

* 国家自然科学基金资助项目 59471060, 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室、中国科学院原子核分析研究室资助项目

收到初稿日期: 1997-10-15, 收到修改稿日期: 1998-01-25

用电结晶制备以 Pt 单晶为基底的金属多层膜(如 $[\text{Co}/\text{Pt}]_n$ 磁记录超晶格)必须了解金属膜在 Pt 单晶面上的生长方式^[1]. 近年出现的反射电子显微镜(REM)法的非现场观察和电化学扫描隧道显微镜(ECSTM)的现场观察是研究成膜过程的最有效的实验技术. 然而,这方面的报道尚不多见. 虽然 ECSTM 技术目前已广泛地应用于欠电位沉积,但对本体沉积的研究较少,这是因为本体沉积的动态性和不均一性所致. 采用高度有序、性能均一的单晶电极或高序热解石墨(HOPG)电极^[3]可解决这一问题. 本文应用 ECSTM 技术研究 Cu 在 Pt(111) 面的本体沉积,利用 REM 技术观察高过电位时 Cu 在 Pt(111) 面的岛状晶粒,为其它金属(如 Co)在 Pt 单晶面上的电结晶过程的 ECSTM 和 REM 研究打下基础.

1 实 验 方 法

将直径为 0.5 mm,纯度为 99.95% 的 Pt 丝用 HNO_3 清洁,水洗后垂直放置,然后用氢氧化焰将 Pt 丝下端烧结成直径为 3.0 mm 的球,在大气中慢慢退火,形成带有 Pt(111) 侧面的单晶球电极. Pt 球电极上的单晶面供 ECSTM 观察 Cu 的成核与生长.

以同样方法将直径为 0.25 mm,纯度为 99.95% 的 Pt 丝烧结成直径为 0.5 mm 的 Pt(111) 的单晶球电极. 该电极上的单晶面供 REM 观察 Cu 的成核方式.

电化学测定采用三电极体系,以 Pt 单晶球电极作工作电极, Pt 片为辅助电极,汞-硫酸亚汞电极作参比电极. 电解液为 0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{GR})+0.001$ mol/L $\text{CuSO}_4(\text{AR, 重结晶})$,用二次重蒸馏水配制. Cu 的循环伏安曲线用 ZF-4 恒电位仪、ZF-4 扫描仪、LM15-251 型 X-Y 函数记录仪测定.

采用厦门大学的 ECSTM 系统观察 Cu 电沉积过程. 由 Pt-Ir(20%Ir) 丝经电化学腐蚀加工并用环氧树脂和石蜡以二步封装法制成电化学 STM 探针,工作电极是 Pt 单晶球的 (111) 面,辅助电极和参比电极分别为 Pt 丝和 Cu 丝, STM 探针为第 4 电极. 电解液为 0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{GR})+0.001$ mol/L $\text{CuSO}_4(\text{AR, 重结晶})$,用二次重蒸馏水配制. ECSTM 实验中所示电极均相对于 Cu^{2+}/Cu 参比电极.

用 JEM-200X 透射电子显微镜进行 REM 观察,加速电压 120 kV,将样品放置在双倾台上,倾转样品,使 Pt(111) 面接近平行于电子束方向,由此得到反射高能电子衍射(RHEED). 利用物镜光阑,选择一高指数反射斑如 (444)、(555) 成像,且此反射斑应与一菊池线相重叠.

2 结 果 与 讨 论

2.1 铜电沉积的循环伏安曲线

图 1 是在 0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4+0.001$ mol/L CuSO_4 溶液中的循环伏安曲线. 从图中可看到, Cu 在 Pt 球上沉积时有两对峰,当阴极扫描到达 0.050 V 时,出现 Cu 在 Pt 球上沉积的电流峰,此时若往相反方向回扫,从图中虚线可看到 Cu 沉积层在对应电位上溶出. 当扫描电位继续向阴极方向扫描,扫描电位达到比 Cu/Cu^{2+} 平衡电位负的电位区时,发生 Cu 的本体沉积. 改变扫描方向 Cu 的本体沉积层便在 Cu 平衡电位附近溶出.

图 2 是在 -0.500 V 电位下沉积不同时间的 Cu 阳极溶出曲线,图中虚线表示在欠电位下沉积 Cu 所得到的溶出曲线. 从图中可看到 Pt 表面单原子层 Cu 的阳极溶出峰(右侧)和本体沉积多原子层 Cu 的阳极溶出峰(左侧)从电流与时间的积分可算出沉积的 Cu 的原子层数.

从图 1 和图 2 可看到, Cu 在 Pt 球上沉积时有欠电位沉积与本体沉积两个阶段.

根据电结晶理论 [3], 低过电位时由于放电而生成的金属原子的表面扩散 (或者在基底金属原子台阶处的直接放电) 成层状生长. 而高过电位时以形核生长为主, 其形核速度 J 与过电位 η_c 有如下关系:

$$\text{二维形核速度 } J = K_1 \exp(-K_2/\eta_c)$$

$$\text{三维形核速度 } J = K'_1 \exp(-K'_2/\eta_c)$$

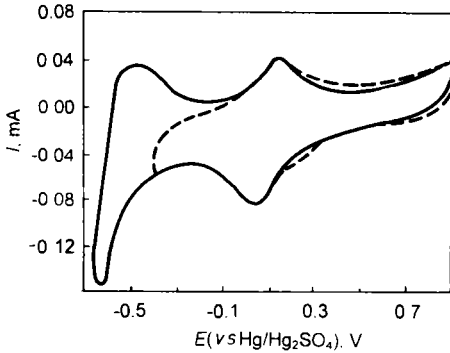


图 1 单晶球电极在 0.5 mol/L H₂SO₄+0.001 mol/L CuSO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammogram of Pt single crystal sphere in 0.5 mol/L H₂SO₄+0.001 mol/L CuSO₄ solution

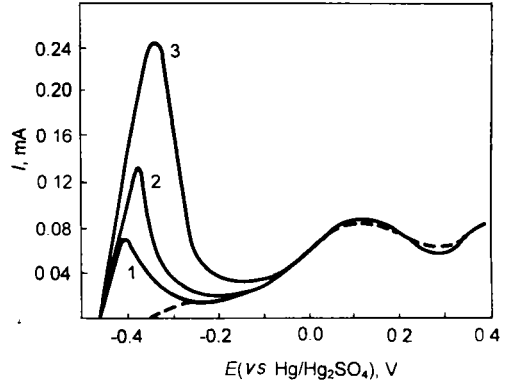


图 2 -0.500 V 电位下在 Pt 单晶球电极上不同沉积时间沉积 Cu 的阳极溶出曲线

Fig.2 The dissolve curves of Cu electrodeposited on Pt single crystal sphere at -0.500 V with different times

1 — 9.0 s 2 — 11.3 s 3 — 19.9 s

因此, 有理由认为: Cu 在欠电位沉积期是基于基底 Pt 单晶的外延影响而定向层状生长, 且沉积量不受时间变化而变化, 故为单层层状生长. 本体沉积时, 随着过电位的增加形成二维及三维晶核, 且与基底晶格的不共格度增加, 失去初期的定向成长倾向, 出现电结晶特有的择优成长而成多晶. 其沉积量随沉积时间增加而增加, 故为多层岛状生长. 这一观点得到了 ECSTM 现场观察及 REM 像的证实.

2.2 铜成膜过程的 ECSTM 现场观察

现场 ECSTM 实验首先控制电极电位在 +100 mV, 以保证 Pt 单晶球上不会有 Cu 的沉积, 这时可观察到浸在溶液中的 Pt(111) 面 (图 3a), 在上面有一些清晰的台阶, 并可看到 Cu 没有沉积上去. 当电位控制在 5 mV 时, 从图 3b 中可观察到干净的 Pt(111) 面上出现许多小亮点, 覆盖整个 STM 的观察范围, 此时电位比 Cu²⁺/Cu 平衡电位正, 所以是欠电位沉积. Cu 均匀地覆盖在 Pt 单晶面上, 沉积厚度为 0.5 nm 左右, 基本上可认为是 Cu 单原子层生长. 当电位向正方向扫描到 70 mV 时, 探针扫描到的地方 (图 3c 下半部) 沉积物完全被溶解, 与图 3b 比较, 可进一步说明欠电位沉积上了 Cu 层.

图 3d 是控制电极电位为 -20 mV 的 ECSTM 形貌图. 从图 3e 中可以看到开始出现了小岛状沉积物, 此时为本体沉积, 因此有理由认为 Cu 在 Pt(111) 面上的本体电沉积是三维晶核的生长模型. 随着沉积时间的增长, 小点的亮度和大小在增加. 这表明由于 Cu 原子与晶核的结合能要比 Cu 与 Pt 结合能大, 在 -20 mV 过电位下, Cu²⁺ 被还原后, 扩散到晶核附近, 使

晶核沿着横向和纵向生长. 电极电位控制在 -50 mV 时, 从图 3e 中可以明显看到小点增多、亮度增大. 根据电沉积原理, 过电位提高, 将使 Cu 的还原速度加快, 电极表面 Cu 原子的过饱和度增大, Cu 原子的成核机会增多. 当控制电位为 -200 mV 时, 在非常大的过电位下, 从图 3f 中可看到小岛生长非常快, 基本上已经连成片, 覆盖了整个基底, 形成薄膜.

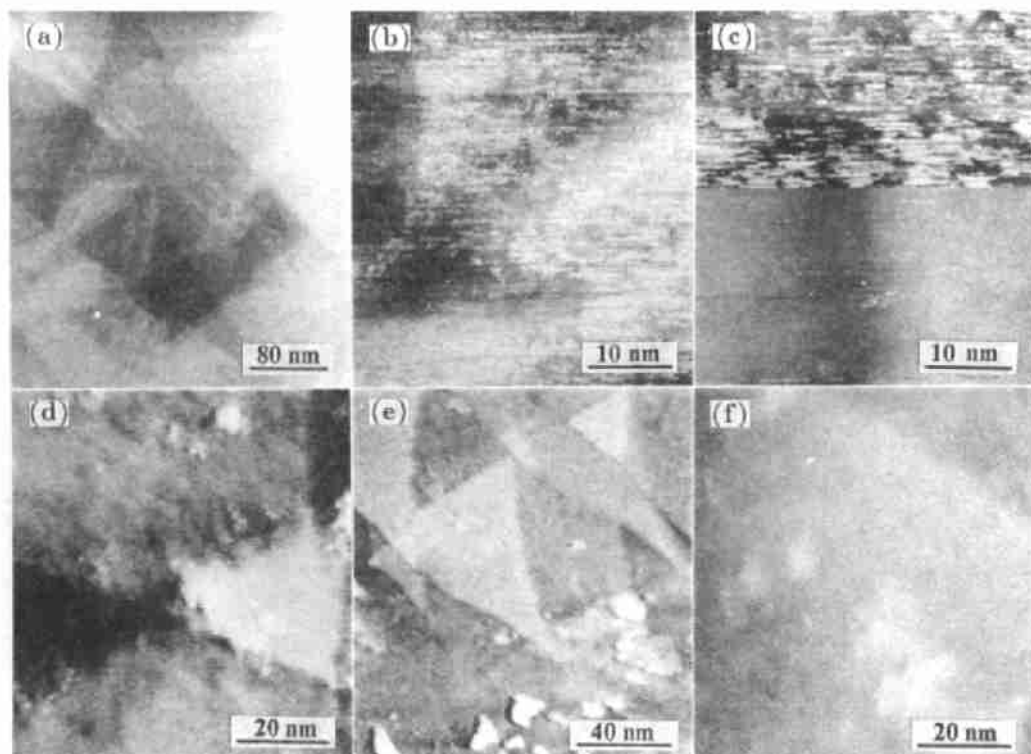


图 3 在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.001\text{ mol/L CuSO}_4$ 溶液中 Cu 电沉积的现场 ECSTM 形貌
 Fig.3 *In situ* ECSTM images of copper electrodeposition on Pt(111) in $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.001\text{ mol/L CuSO}_4$ solution at different underpotentials
 (a) 100 mV (b) 5 mV (c) 70 mV (d) -20 mV (e) -50 mV (f) -200 mV

2.3 Pt(111) 面上电结晶 Cu 的 REM 观察

REM 像是在透射电子显微镜中利用 RHEED 成像. 由于电子束以很小的角度掠射过样品表面, 因而反射电子像在电子束的入射方向上收缩, 并且只在某一水平线上聚焦, 而非聚焦处即所谓欠焦或过焦就出现亮、暗反差, 所以该像对表面构造非常敏感, 可观察到单原子高度台阶的黑白 Fresnel 木纹状图像^[6], 也可观察到原子台阶间比较宽的平台. 像在入射电子束方向的收缩率为 $S = (\sin \alpha_0)^{-1}$, 其中 α_0 为结晶表面与经折射后从结晶面出来时的电子束的夹角. 图 4a 是洁净 Pt(111) 的 REM 像. 该像是在 $[110]$ 附近的电子束入射方位所激起的 (444) 镜面 Bragg 反射像, 木纹状的线状反差是其单原子高度的台阶, 中间是晶面的平台. 图中 Pt(111) 洁净表面的台阶密度比较少, 晶面是原子级平整的. 图 4b 为覆盖了 3.2 层 Cu 的 Pt(111) 面的 REM 像. 采用高过电位 $-0.45\text{ V (vs. Hg-Hg}_2\text{SO}_4)$, 时间为 15 s 的恒电位电结晶 Cu, 在此条件下可清晰地看到在 Pt(111) 基底的木纹状原子台阶边的岛状 Cu 晶粒.

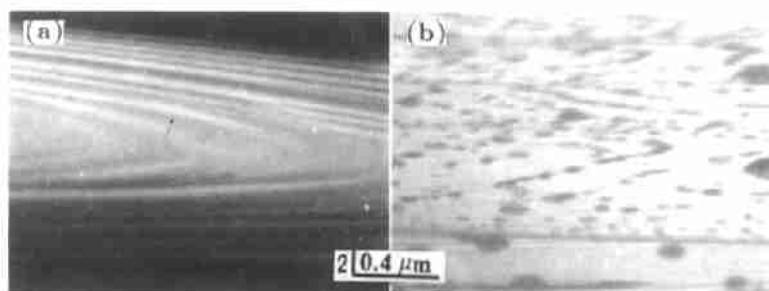


图4 Pt(111) 单晶面和 Pt(111) 单晶面上覆盖了 3.2 原子层的 Cu 的 REM 像

Fig.4 REM images from the (111) surface of the Pt single crystal sphere (a) and the (111) surface of the Pt sphere covered with 3.2 atomic layers of Cu (b)

3 结 论

伏安曲线、现场 ECSTM 研究及 REM 像表明 Cu 在 Pt 单晶球上的电沉积有欠电位沉积和本体沉积两个阶段。欠电位沉积为单层平面生长，本体沉积为三维成核生长。随过电位升高，Cu 的成核数目增加，岛状沉积物增大，从而认为 Cu 在 Pt(111) 面上为 Stranski-Krastanov 型生长机理。

参 考 文 献

- 1 印仁和, 曹为民, 郭也平, 计慧芬, 周天健, 秦 勇, 王葛亚. 电化学, 1997; 3: 252
(Yin R H, Cao W M, Guo Y P, Ji H F, Zhou T J, Qin Y, Wang G Y. *Electrochemistry*, 1997; 3: 252)
- 2 Batina N, Will T, Kolb D M. *Faraday Discuss Chem Soc*, 1992; 94: 93
- 3 谢兆雄, 毛秉伟, 卓向东, 穆纪千, 田昭武. 电化学, 1996; 2: 164
(Xie Z X, Mao B W, Zhuo X D, Mu J Q, Tian Z W. *Electrochemistry*, 1996; 2: 164)
- 4 常光幸美, 林安德. 日本金属学会会报, 1992; 31: 849
(Jyoko Y, Hayashi Y. *Bull Jpn Inst Met*, 1992; 31: 849)
- 5 Azgile C, Rhead G E. *Surf Sci Rep*, 1989; 10: 277
- 6 李宗全. 物理, 1989; 18: 715
(Li Z Q. *Physica*, 1989; 18: 715)