

1996-05-28

In Situ Studies of Copper Electrodeposition on HOPG by Using ECSTM

Zhaoxiong Xie

Bingwei Mao

Xiangdong Zhuo

Jiqian Mu

Zhaowu Tian

Recommended Citation

Zhaoxiong Xie, Bingwei Mao, Xiangdong Zhuo, Jiqian Mu, Zhaowu Tian. In Situ Studies of Copper Electrodeposition on HOPG by Using ECSTM[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(2): Article 9.

DOI: 10.61558/2993-074X.3069

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss2/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

铜在HOPG上电沉积过程的现场ECSTM研究

谢兆雄* 毛秉伟 卓向东 穆纪千 田昭武

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要 用自制的电化学扫描隧道显微镜(ECSTM)现场研究Cu在HOPG上的电沉积过程结果表明Cu在HOPG上的电沉积为三维成核的过程。当电位较低或 Cu^{2+} 离子浓度较低时,铜在主体金属生长主要沿着台阶方向。过电位较高时,铜的成核数目增加,沉积层的晶粒有所细化。同时,非现场ECSTM比较研究表明,STM针尖对针尖局部区域的电沉积起屏蔽作用,针尖所在区域Cu的沉积速度比其它区域明显减小。

关键词 ECSTM, STM, 电沉积, 铜沉积层

电化学扫描隧道显微镜(ECSTM)的发展,使人们能以小至原子尺度的分辨率现场观察金属电沉积过程中的晶体成核并跟踪晶体生长过程。因此ECSTM已成为电沉积机理研究的一种重要的实验新技术。虽然ECSTM技术目前已广泛应用于欠电位沉积(UPD),但对体相沉积(OPD)的研究还较少。这是因为体相沉积的动态性和不均一性。解决这问题的一种方法是采用高度有序、性能均一的单晶电极。如Kolb^[1]等利用Au单晶电极研究Cu电沉积的初始步骤,获得了Cu在Au单晶不同区域(台阶、平台等)的成核过程。除金属单晶电极外,还可利用高序热解石墨(HOPG)作为研究电极研究OPD过程。虽然以往人们不常采用HOPG作为电沉积基底,但在STM研究中,HOPG电极却有不少优点,新鲜的HOPG样品制备方便,表面结构确定,不容易被污染;新制得的HOPG表面可提供大面积的原子级平滑区域,并在空气和溶液中均相当稳定等。目前已报导的采用HOPG作为基底的研究体系主要有Ag/HOPG^[2], Pb/HOPG^[3], Pt/HOPG^[3]。本研究小组曾在原子分辨的水平上现场研究了HOPG电极上铜电沉积层的结构^[4],本文则采用ECSTM现场研究铜电沉积的晶核形成及生长过程。

1 实验

采用自制ECSTM系统^[5],由Pt-Ir(20% Ir上海合金厂)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^[6]。电解槽由聚四氟乙烯加工而成,工作电极是HOPG,实验时用胶带纸揭掉表面层石墨而露出新鲜、洁净的表面。HOPG的侧向用石蜡封住以避免溶液物种嵌入至HOPG的层间。辅助电极和参比电极分别为Pt和Cu片,STM探针为第四电极。针尖或样品的电极电位和隧道偏压由双恒电位仪相对独立地控制。电解质溶液由分析纯 CuSO_4 和 H_2SO_4 用三次蒸馏水配制。文中所示电极电位均相对 Cu^{2+}/Cu 参比电极,STM工作于恒电流模式,隧道偏压 V_b 为100 mV,隧道电流 I_t 为1~5 nA。

2 结果与讨论

2.1 铜在 HOPG 电极上的成核与生长过程及过电位对铜生长的影响

图 1 绘出 HOPG 电极在 10 mmol/L CuSO_4 溶液中的循环伏安图, 从图中可以看出铜在 HOPG 上沉积的起始电位为 -200 mV 左右

现场 ECSTM 实验首先控制在电极为 $+50 \text{ mV}$, 以保证 HOPG 上不会有 Cu 的沉积, 然后以 5 mV/s 的速度线性扫描至 Cu 的电沉积区, 并控制在 -230 mV 左右。在 -200 mV 电沉积电位之前, 一直观察到平整的 HOPG 表面, 当电位在低于 -200 mV 区间时, 有时可以观察到干净的 HOPG 表面上出现小小颗粒状物, 这些颗粒状小岛并不稳定, 在紧接的 STM 图象中随即消失。其后, HOPG 表面上会出现较大块的岛状沉积物 (图 2), 此岛状物将很快地生长, 并覆盖整个 STM 的观察范围, 同时出现了图 3a 所示的暂时相对稳定的块状相嵌结构。这种相嵌结构块之间的台阶可以明显分辨。当铜沉积层覆盖了 HOPG 后, 从 STM 图可以看出沉积继续往纵向和横向生长, 但趋向形成局部平整的平台和高度较大的台阶 (图 3b)。

在过饱和和溶液中, 由于热涨落将使某些局部区域的原子 (或分子) 集聚成为“晶芽”。这种晶芽很不稳定, 可能分解而消失, 也可能进一步生长壮大成为晶核。在电结晶的过电位区间, 某些被还原的金属原子也将聚集成微小晶芽, 这在 STM 观察中可能被发现, 但在 STM 针尖的作用下随即会被移动到别的区域, 或者自身分解成金属原子扩散到别处。某些晶芽得到发展壮大就形成了图 2 所示的稳定晶核。图 2 中的岛状物是铜在 HOPG 上沉积的最初始步骤。它是一个近似半球状的沉积物, 因此有理由认为 Cu 在 HOPG 上的电沉积是三维晶核的生长模型。由于 Cu 原子与晶核上铜的结合能要比 Cu 与 HOPG 的结合能大得多, 在 -230 mV 的过电位下, Cu^{2+} 被还原后将立即扩散到晶核附近, 并与晶核上合适位置的铜原子相结合, 使晶核快速沿着横向和纵向生长, 并覆盖了整个基底。图 3a 是铜晶核出现 5 s 后的铜

图 1 HOPG 电极有 10 mmol/L CuSO_4 溶液中的循环伏安图

Fig 1 Cyclic Voltammogram of HOPG electrode in 10 mmol/L CuSO_4

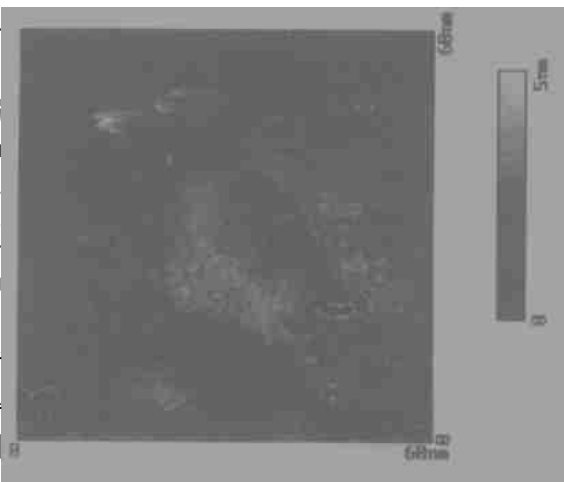


图 2 在 10 mmol/L CuSO_4 溶液中铜电沉积的现场 STM 观察: 首先在 HOPG 表面观察到几 nm^2 十几 nm 的岛状沉积物

Fig 2 In situ observation of copper electrodeposition on HOPG in 10 mmol/L CuSO_4 solution by ECSTM: the semi-spherical islands were found at the first stage ($I_t = 1 \text{ nA}$, $V_b = 100 \text{ mV}$)

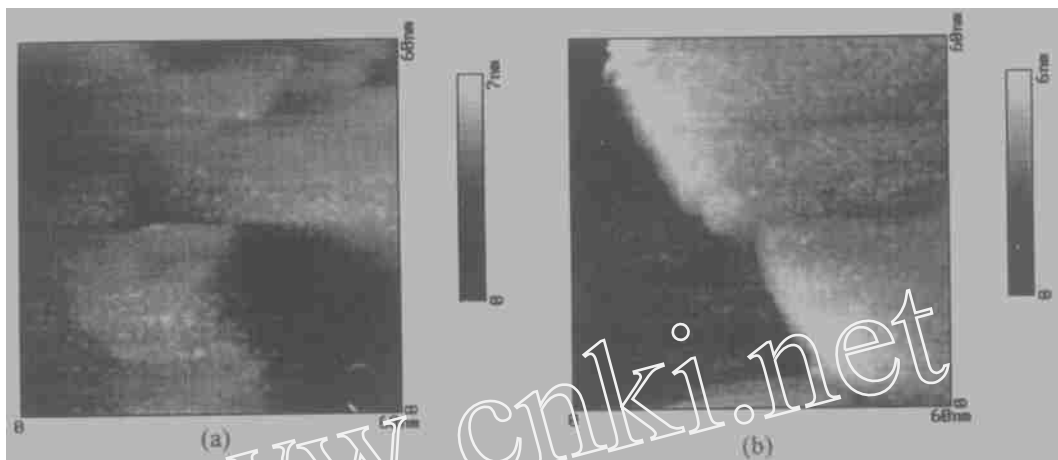


图 3 在 10 mmol/L CuSO₄ 溶液中铜电沉积的现场 STM 观察: (a) 多个晶体同时生长形成块状相嵌结构, (b) 铜晶体趋于侧向生长, 保留平整的表面, 形成明显的台阶

Fig 3 In situ observation of copper electrodeposition on HOPG in 10 mmol/L CuSO₄ solution by ECSTM: (a) polycrystalline Cu deposits were found (b) the deposited layers to form terraces

沉积层形貌, 这种由几块相对独立的块状体相嵌的结构, 可能是由于多个晶核同时生长并相互交叠而形成的

当铜的沉积层铺满 HOPG 表面后, 沉积过程已转变为在同种基底上生长, 最有利铜晶体生长的位置应是“ 纽结 ”或台阶的其他位置, 而不是表面上新形成的晶核。新还原的铜原子倾向于扩散到“ 纽结 ”或台阶的其他位置, 从而铜晶体快速沿台阶方向生长, 多个台阶的生长形成如图 3b 所示的大台阶

当把电极电位控制在 - 300 mV 时, 铜沉积层的形貌发生了一些变化, 从图 4 可以看出沉积层表面粗糙度增大, 由多块体积较小的块状物相嵌而成。根据电沉积原理, 电极电位负移, 过电位提高, 将使铜的还原速度加快, 电极表面铜原子的过饱和度增大, 铜原子的成核机会也就更多。这样, 镀层中的晶粒细化, 沉积层表面形貌也就发生了相应的变化



图 4 在 10 mmol/L CuSO₄ 溶液中铜电沉积的现场 STM 观察: 当控制电位为 - 300 mV (vs Cu²⁺ /Cu) 时, 铜沉积层表面晶粒明显细化
 Fig 4 At the potential of - 300 mV (vs Cu²⁺ /Cu), the crystal size of deposited layers were somehow smaller ($I_t = 1 \text{ nA}$, $V_b = 100 \text{ mV}$)

2.2 溶液中 Cu²⁺ 的离子浓度对 Cu 沉积过程的影响

采用 Cu²⁺ 浓度较稀的体系——1 mmol/L CuSO₄+ 10 mmol/L H₂SO₄ 溶液 首先控制电位

在 50 mV, 然后 5 mV/s 以负扫描至 - 230 mV 左右 在 - 200 mV 以前没有观察到 Cu 沉积 当电极电位控制到 - 230 mV 时, 首先观察到了半球状的沉积物, 接着迅速生长成层状的 Cu 沉积层, 即如图 5a, 该层状沉积层由高度较小的台阶和平整的平台组成 在现场 ECSTM 研究

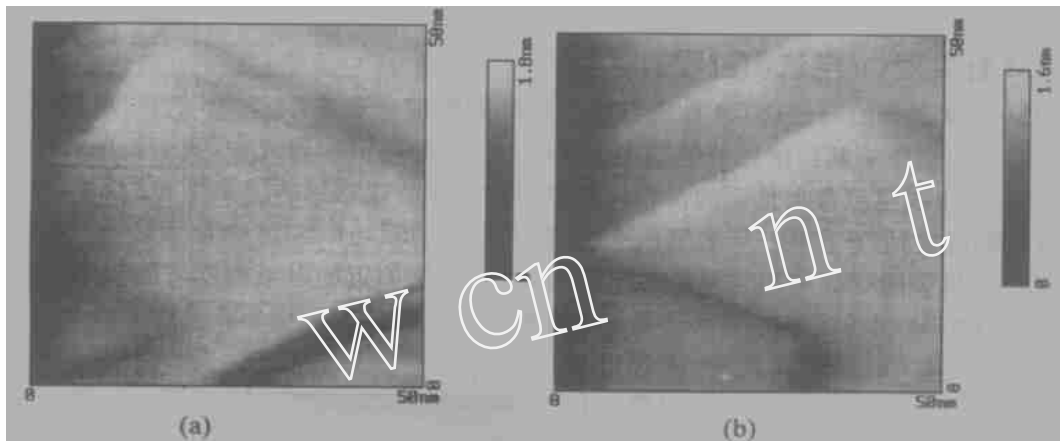


图 5 在 1 mmol/L CuSO₄+ 10 mmol/L H₂SO₄溶液中铜电沉积的现场 STM 观察: (a) 沉积层表面平整, 台阶高度较小, (b) 铜晶体趋于侧向生长, 台阶高度较小, 表面有一定的稳定时间

Fig 5 In situ ECSTM observation of Cu electrodeposition in the solution 1 mmol/L CuSO₄ + 10 mmol/L H₂SO₄ : (a) Cu deposited layer were of smoother terraces and lower steps (b) Deposited layer grew at the edge of the steps ($I_t= 1 \text{ nA}$, $V_b= 100 \text{ mV}$)

中, 还发现阶梯状沉积层沿台阶方向生长速度较快, 而纵向生长速度较慢, 图 5b 为数秒后记录的另一幅 STM 图, 可以看出 Cu 沉积层除了沿台阶方向生长外, 表面相对平整而稳定 此时在原子分辨率的水平上, 我们观察到了六次轴对称的原子图象(图 6), 图 6 中的两个白亮点间的间距为 0.26 nm.

对 1 mmol/L CuSO₄溶液, 由于 Cu²⁺ 浓度较稀, 在相同的过电位下, Cu 还原速度也较慢 当铜沉积层铺满 HOPG 后, 由于 Cu²⁺ 的还原速度较慢, 在铜沉积层上铜原子的过饱和度较低, 铜原子不易另外形成晶核, 而是扩散到原有“ 纽结 ”处并与沉积层相结合, 使台阶向外延伸, 并且形成完美的沉积晶面 由于台阶向外生长, 台阶上局部表面有一定的稳定时间, 所以在小范围的 STM 观察中可满意地获得原子分辨的图象 由图 6 中所观察到的 0.26 nm 间距的六方排列原

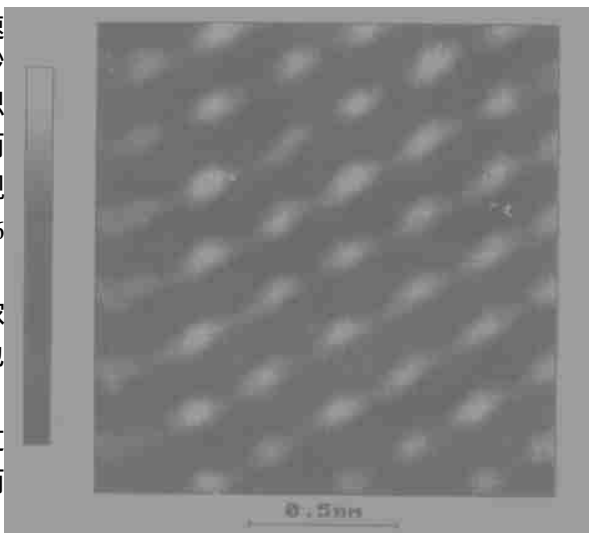


图 6 在 1 mmol/L CuSO₄+ 10 mmol/L H₂SO₄溶液中铜电沉积的现场 STM 观察: 在平整的沉积层表面观察到了铜晶体(111)面的原子分辨图象

Fig 6 A tom ic resolution image due to Cu (111) were observed on the smooth terrace ($I_t= 5 \text{ nA}$, $V_b = 50 \text{ mV}$)

子图显然表明其台阶表面为(111)晶面 在类似的体系^[4]研究中我们还分别观察到了(111) (2x2), (100) (2x2)以及(110) (4x2)的Cu的低指数沉积层表面^[22]. 这也同时表明了金属沉积层表面一般均为活性较低的低指数晶面

2.3 STM 针尖对Cu电沉积过程的影响

在STM正常工作的时候,STM针尖与样品之间的距离一般在1~3nm的区间 因此,STM针尖不可避免地会影响其扫描区域的电化学反应 在Cu的电沉积研究中,我们发现,许多情况下所记录的*i-t*曲线应包含大量铜的沉积,而现场ECSTM所观察到的仍是平整的石墨表面 有时甚至肉眼都能看到Cu在HOPG的沉积层,而在此之前的现场ECSTM未能发现Cu的沉积 因此STM针尖对针尖附近区域起了屏蔽的作用,在STM针尖附近的电流密度可能会比其它地方低 因此,在ECSTM现场区域的沉积过程与电极表面的其它地方可能会有一些不同

在10 mmol/L CuSO₄的体系中,先控制电位在-230 mV 现场观察到了Cu沉积层的成核和生长过程(图2~3). 然后控制电极电位开路,手动平移电极1~2mm,再用STM非现场观察铜沉积层的形貌 图7即为所观察的Cu沉积层形貌图,可以看出非现场的Cu的沉积不象现场观察的平整,其平整度仅与过电位较高的现场ECSTM所观察的形貌类似 因此,现场ECSTM研究针尖的存在可能降低了针尖区域的电化学电流密度,使针尖区域的沉积速度比其它区域慢一些

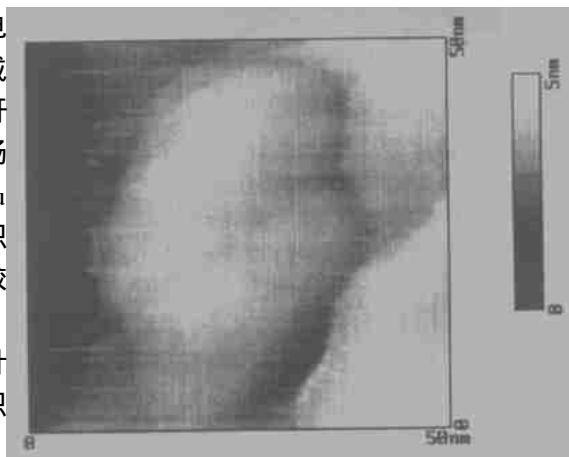


图7 D 10 mmol/L CuSO₄溶液中铜电沉积的非现场STM观察:沉积层表面不如现场STM观察到的平整

Fig 7 The ex situ STM image showed the crystal size of the deposited layers were smaller

3 结 论

现场ECSTM研究表明了Cu在HOPG上的电沉积为三维成核的过程 在电位较低或Cu²⁺离子浓度较低时,铜在主体金属上的生长主要沿着台阶方向 在过电位较高时,铜的成核数目增加,沉积层的晶粒有所细化 同时,非现场ECSTM比较研究表明,STM针尖对针尖局部区域的电沉积起屏蔽作用,针尖区域Cu的沉积速度比其它区域明显减小

In Situ Studies of Copper Electrodeposition on HOPG by Using ECSTM

谢兆雄 毛秉伟 卓向东 穆纪千 叶建辉 冯祖德 田昭武

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surfaces,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract In this paper, copper electrodeposition on HOPG had been in situ studied by using a homebuilt electrochemical scanning tunneling microscopy (ECSTM). Three dimensional nucleation and subsequent growth of copper crystals were found as the initial stage of copper deposition on HOPG. In the case of lower overpotential or lower concentration of Cu^{2+} , the bulk deposited copper layer tended to form smooth terraces, and grow at the edge of steps. The terraces were stable to some extent, which made it possible to be observed with atomic resolution. At a higher overpotential, the crystal size of copper were somehow smaller. By comparing with ex situ STM images, it was found that the deposition rate under the STM tip area was much lower, which might due to the shielding of the STM tip.

Key words ECSTM, STM, Electrodeposition, Copper deposits

References

- 1 Batina, N, Will T, Kolb D M. Study of the initial stages of copper deposition by in situ scanning tunneling microscopy. *Faraday Discussion*, 1992, 94: 93
- 2 Vazquez L, Creus A H, Carro P, Ocon P, Herrasti P, Palacio C, Vara J M, Salvarezza R C, Arvia A J. Scanning tunneling microscopy and scanning electron microscopy observations of the early stage of silver deposition on graphite single crystal electrodes. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96: 10 454
- 3 Aindow M, Farr J P G. The use of electrochemical scanning tunneling microscopy to study the initial stages of electrodeposition in situ; Overpotential deposition of Pb and Pt on HOPG. *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1992, 70: 171
- 4 李春增, 谢兆雄, 毛秉伟, 卓向东, 穆纪千, 叶建辉, 冯祖德, 田昭武. Cu 在 HOPG 上电化学沉积的原子分辨 ECSTM 现场观察. *高等学校化学学报*, 1993, 14: 706
- 5 Tian Z W, Zhuo X D, Mu J Q, Ye J H, Fen Z D, Mao B W. A new electrochemical scanning tunneling microscope. *Ultramicroscopy*, 1992, 42-44: 460
- 6 Xie Z X, Ren B, Li C Z, Tian Z Q. A new method of STM tip coating for electrochemical studies. *The First Asian Workshop on STM.*, 1993(Japan)