

Возможности *in situ* АСМ при электроосаждении металлов в магнитном поле.

Р.Г. Федоров^a, А.В. Хлынов^b

^a - научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
РАН, Москва, Россия,

^b - инженер-разработчик, компания НТ-МДТ, Зеленоград, Россия
www.ntmdt.ru

Эта работа показывает возможности *in situ* [атомно-силовой микроскопии \(АСМ\)](#) для исследования кинетики нуклеации и роста зародышей новой фазы в постоянном однородном магнитном поле (МП) на примере электроосаждения Cu и Co на Au(111) электрод в области катодных перенапряжений из сернокислого электролита.

Ключевые слова: осаждение, магнитное поле, СЗМ.

Введение

Из-за большого интереса к тонким металлическим слоям с определенными физическими свойствами и микроструктурой требуются новые методики их синтеза и контроля. Одной из них является наложение внешнего магнитного поля в процессе осаждения. Это создает дополнительные возможности влияния на процесс электроосаждения и контроля микроструктуры поверхности осадка.

Эксперимент

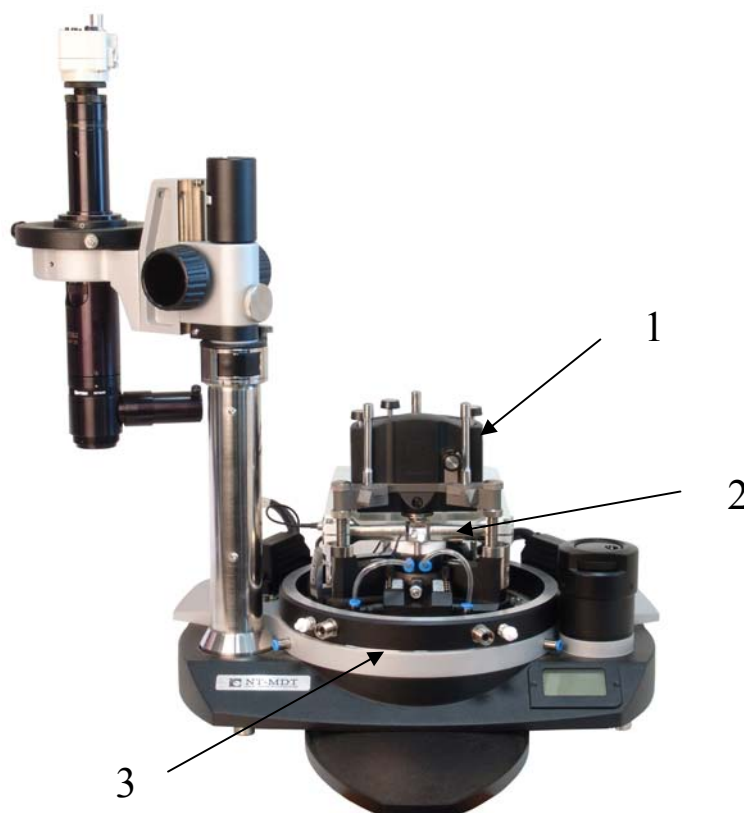


Рис.1. Микроскоп [NTEGRA Aura](#) в конфигурации MFM с генератором продольного магнитного поля: 1 – измерительная головка; 2 – генератор магнитного поля; 3 –основание.

In situ АСМ измерения проводили с использованием микроскопа [NTEGRA Aura](#) в конфигурации MFM (производство компании [НТ-МДТ](#), Зеленоград, Россия, www.ntmdt.ru) (Рис.1). Электроосаждение осуществляли в потенциостатическом режиме с применением бипотенциостата, входящего в комплект поставки микроскопа [NTEGRA](#).

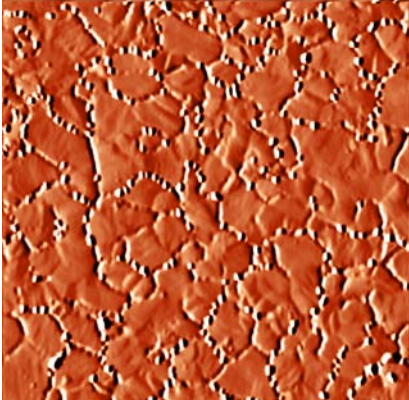
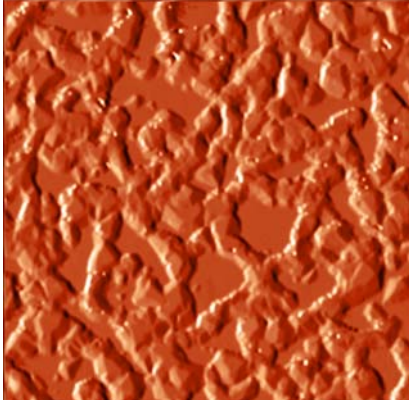
При наложении магнитного поля, измерения провели в модифицированной электрохимической ячейке для in situ АСМ (с описанием [типовой электрохимической ячейки](#), совместимой с платформой [NTEGRA](#), можно ознакомиться на сайте www.ntmdt.ru). Магнитное поле было создано с помощью генератора продольного магнитного поля с магнитоподводами, имеющими плоские полюсные наконечники. Индукция магнитного поля, направленного параллельно поверхности образца, была равна 0.1 Тл.

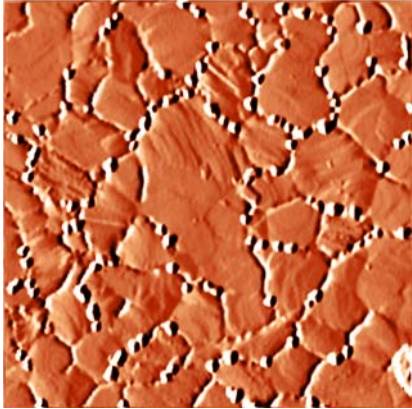
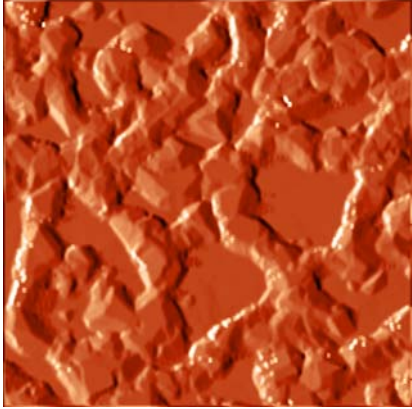
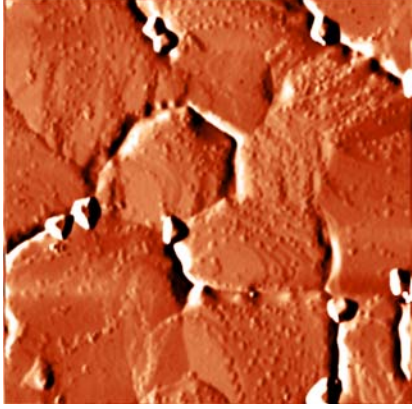
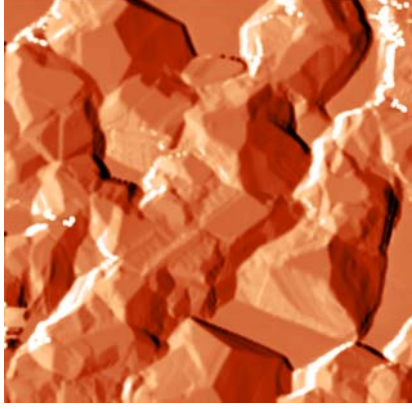
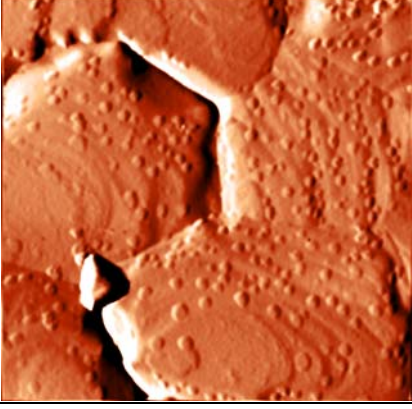
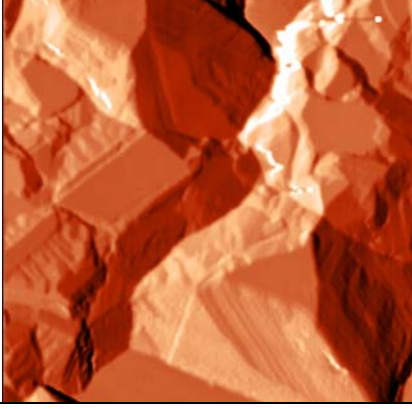
Рабочий электрод представлял собой пленку золота толщиной 200-300 нм, напылённого на стекло. Для получения атомарно гладких террас Au(111) образец отжигали перед каждым измерением. При осаждении Co потенциал измеряли относительно хлорсеребряного микроэлектрода, а в случае с Cu, электродом сравнения служила медная проволока. В качестве вспомогательного электрода использовали отожженную Pt проволоку. Электроосаждение проводили из электролитов 0,05 М CuSO₄ и 0,05 М CoSO₄, содержащих 1мМ H₂SO₄, которые были приготовлены с использованием реагентов высокой чистоты и воды Milli-Q. Измерения были выполнены при помощи зондов серии [CSG01](#).

Результаты

Электроосаждение Cu

Электроосаждение проводили в магнитном поле ($B = 0.1$ Тл), а также без него ($B=0$) в двухимпульсном режиме: высокое перенапряжение зарождения ($\eta_{зар} = -60$ мВ) и низкое перенапряжение доращивания ($\eta_{дор} = -20$ мВ). Полученные АСМ изображения обработаны с использованием математических операций и фильтров, предусмотренных в программе Nova (Рис.2).

Размеры области сканирования	(а)	(б)
20x20 мкм ²		

12x12		
4x4		
2x2		

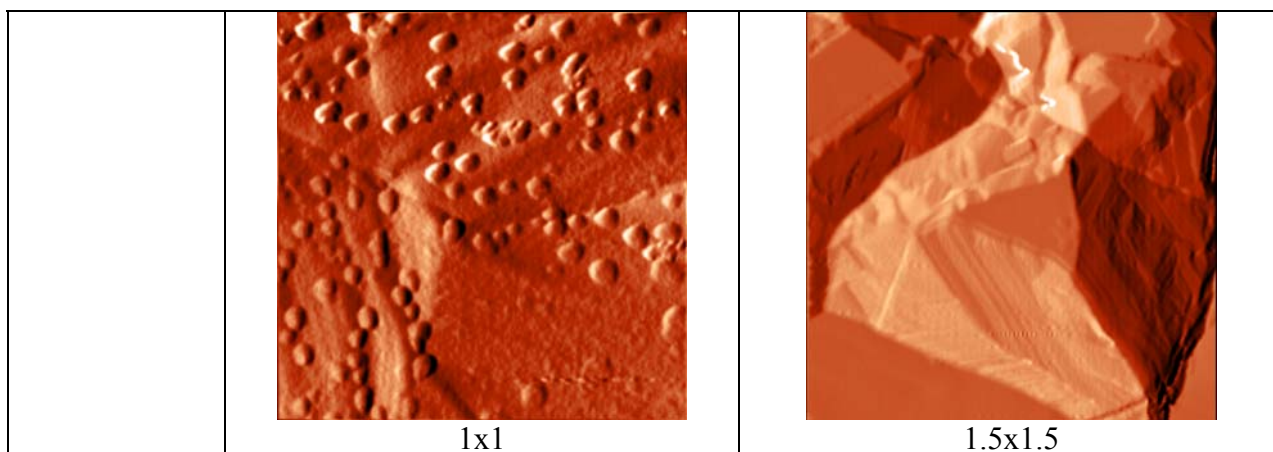
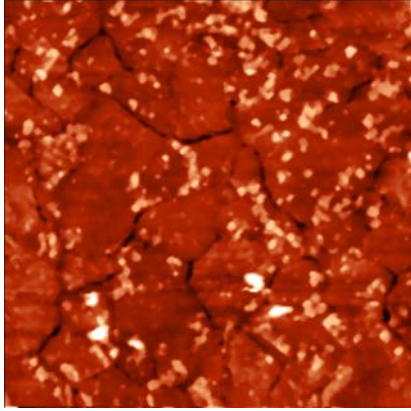
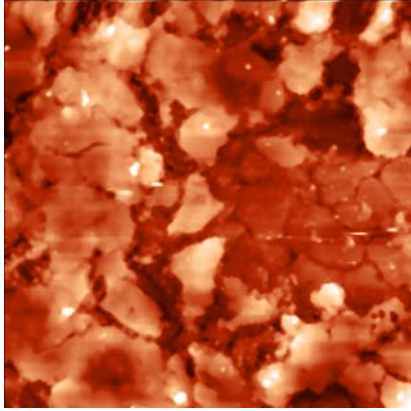


Рис.2. АСМ изображения Cu осадков на Au(111), полученных при помощи зондов серии [CSG01](#), без наложения магнитного поля (а) и в магнитном поле ($B = 0.1$ Тл) (б).

Электроосаждение Co

Влияние магнитного поля на электроосаждение Co было также исследовано в двухимпульсном режиме при помощи микроскопа [NTEGRA Aura](#) в конфигурации MFM: относительно короткий ($\tau=150$ с) импульс зарождения ($E = -1000$ мВ) и длительное ($\tau=2000$ с) доращивание при $E = -750$ мВ. Обработанные изображения приведены на Рис. 3.

Размеры области сканирования	(а)	(б)
12x12		

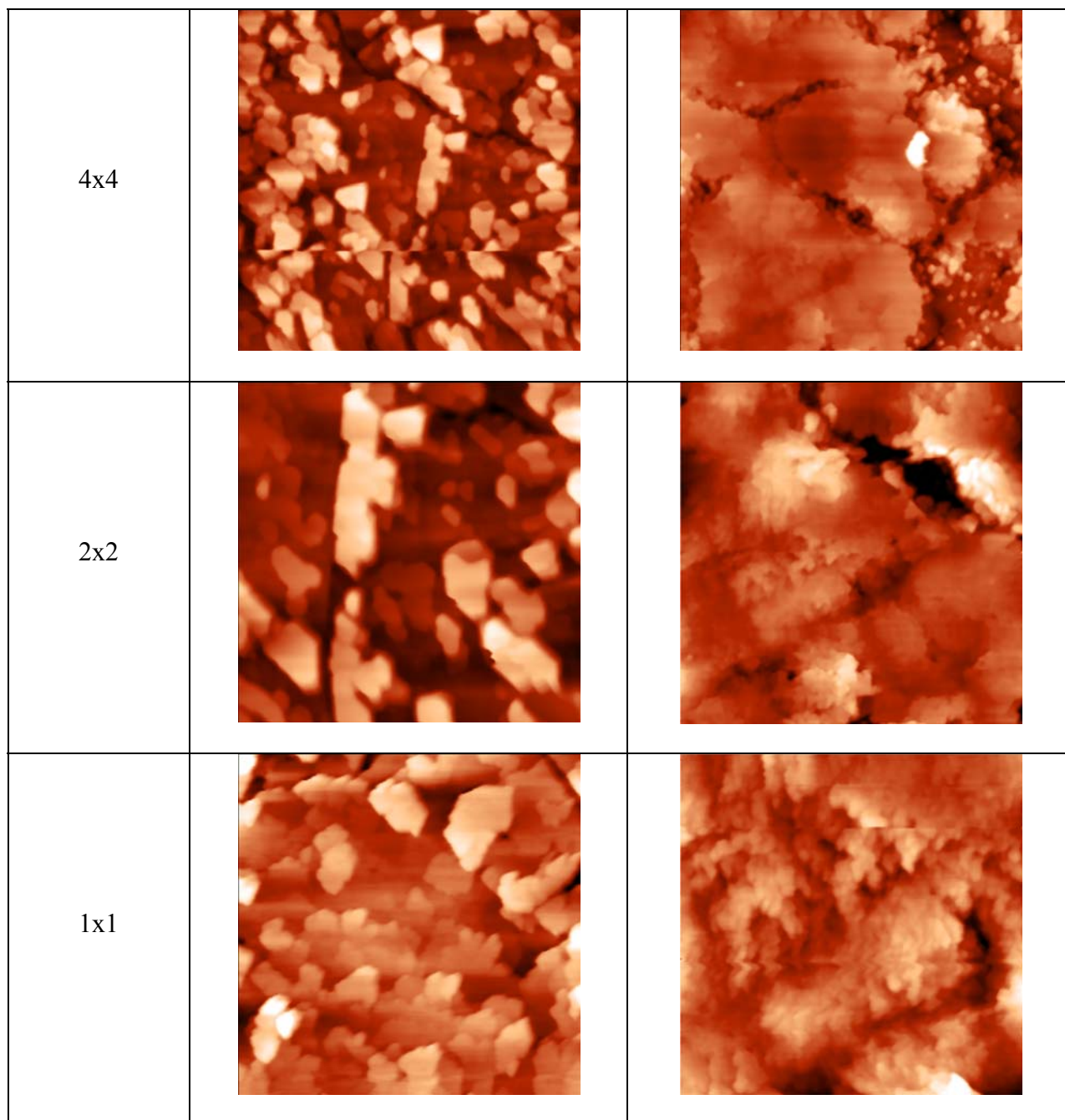


Рис.3. АСМ изображения Co осадков на Au(111), полученных при помощи зондов серии [CSG01](#), без наложения магнитного поля (а) и в магнитном поле ($B = 0.1$ Тл) (б).

Обсуждение

Эффект значительного изменения морфологии поверхности и кристаллической структуры электроосажденных металлических пленок как правило объясняется влиянием силы Лоренца на магнитогидродинамическую (МНД) конвекцию. Сила Лоренца, зависит от заряда и скорости движения ионов в растворе электролита, от напряженности магнитного поля, а также от расположения силовых линий магнитного поля относительно поверхности электрода и не зависит от магнитной восприимчивости ионов металла. Наибольшее влияние этой силы и, следовательно, максимальный МНД эффект

достигается когда силовые линии магнитного поля ориентированы параллельно поверхности электрода (т.е., перпендикулярно потоку ионов). МНД-конвекция увеличивает массоперенос ионов, таким образом изменяя рН приэлектродного слоя и адсорбцию ионов на электроде, что в свою очередь приводит к изменению гидродинамических условий на границе электрод/раствор и увеличению скорости осаждения.

Кроме силы Лоренца, на электрохимический процесс в магнитном поле также оказывают существенное влияние градиент магнитного поля и парамагнитная сила. Так как ячейка довольно мала, а область сканирования имеет размеры порядка нескольких мкм, можно считать, что на расстоянии диаметра ячейки линии магнитного поля направлены параллельно поверхности образца, а градиент поля незначителен. Парамагнитная сила зависит от магнитной восприимчивости ионов металла, от индукции МП и не зависит от его направления.

Ионы Cu обладают сравнительно низкой магнитной восприимчивостью и основным фактором, влияющим на электроосаждение в магнитном поле, является МНД эффект, который вызывает увеличение скорости массопереноса ионов и уменьшение толщины диффузионного слоя. МНД конвекция поддерживает достаточно высокую концентрацию ионов Cu^{2+} вблизи поверхности электрода, интенсифицируя процесс осаждения. На рис.2 хорошо видно, что как в магнитном поле, так и без него рост осадка происходит преимущественно на границах зерен поверхности подложки $\text{Au}(111)$, которые обладают наибольшим количеством дефектов – ступеней и кинков. В случае с наложением магнитного поля кристаллиты Cu имеют больший размер и огранку.

На электрохимические процессы нуклеации и роста Co осадка в МП, кроме МНД конвекции, дополнительное влияние может оказывать парамагнитная сила обусловленная достаточно высокой величиной магнитной восприимчивости ионов этого металла. Морфология осадка, полученного без наложения МП (рис.3а, $B=0$) представляет собой сросшиеся кристаллиты размером 0.2-0.5 мкм которые имеют четкую огранку. Углы между боковыми гранями преимущественно равны 60 или 120 градусам, что хорошо коррелирует с кристаллографической структурой различных металлических осадков полученных на подложке с ориентацией (111).

При наложении внешнего МП (рис. 3б, $B=0.1$ Тл), поверхность Co осадка имеет более гладкий профиль. Множество мелких кристаллитов не имеют четкой огранки. Такое изменение морфологии поверхности Co осадка можно объяснить увеличением скорости зарождения в МП. В работе (1) исследована зависимость между величиной индукции МП и потенциалом гальваностатического осаждения Co . С увеличением индукции поля, осаждение металла происходило при более положительных потенциалах, что обусловлено МНД конвекцией, приводящей к снижению диффузионных ограничений.

Представленные нами результаты были получены в потенциостатических условиях. При одинаковых значениях величины потенциала рабочего электрода, нуклеация в МП может происходить с большей скоростью, чем в случае отсутствия МП, за счет снижения диффузионных ограничений. Большое количество зародившихся в МП кристаллитов можно объяснить меньшими размерами диффузионных зон (зон обеднения) вблизи кристаллитов из-за увеличения скорости массопереноса в условиях МНД конвекции.

Литература

Matsushima H., Ispas A., Bund A., Plieth W., Fukunaka Y. Magnetic field effects on microstructural variation of electrodeposited cobalt film // Journal of solid state electrochemistry. 11. 2007. p. 737 – 743.

www.ntmdt.ru, spm@ntmdt.ru