

## Использование сканирующей зондовой микроскопии в исследованиях электроосаждения меди на платине в присутствии органической добавки

*А.В.Руднев*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва)

*А.В.Хлынов*

ЗАО НТ-МДТ (г. Москва)

Изучено влияние адсорбции ацетонитрила на кинетику и механизм электрокристаллизации меди на монокристаллах Pt(111) высокого качества в водном сернокислном растворе. Исследования проведены с помощью электрохимического сканирующего зондового микроскопа.

Процессы электрохимической адсорбции и нуклеации металлов на инородных подложках имеют важное фундаментальное и прикладное значение, их изучение весьма актуально, поскольку модифицирование поверхности электродов наноразмерными объектами (монослои, островковые пленки, квантовые точки и проводники) стало одним из основных направлений развития электрохимических нанотехнологий. Процесс электрокристаллизации меди широко применяется в промышленности, а также интересен в качестве модельной системы для изучения сложных электрохимических процессов со стадийным разрядом ионов. Особое значение методология металлизации проводящих полимеров приобретает для электрохромных устройств и гальванических процессов в органических и водно-органических средах.

Органические вещества часто используют в качестве добавок в электролиты для модификации свойств гальванических покрытий, например для получения мелкокристаллических, блестящих, декоративных, пластичных, коррозионно-стойких осадков и т.д. Механизм действия добавок всегда интересовал специалистов, а появление сканирующей зондовой микроскопии позволило получить новую уникальную информацию по этой проблеме.

Целью настоящей работы является изучение влияния адсорбции ацетонитрила (AcN) на кинетику и механизм электрокристаллизации меди на монокристаллах Pt(111) высокого качества в водном сернокислном растворе.

С помощью сканирующей зондовой микроскопии подтвержден предложенный на основе электрохимических измерений механизм увеличения скорости осаждения медного осадка на платине в присутствии AcN. Исследование проводилось с использованием технологии подготовки и очистки поверхности электродов, развитой в работах [1, 2]. Растворы электролитов готовили из реагентов о.с.ч. и Milli-Q воды. Аликвоты ацетонитрила добавляли в ячейку объемом 50 мл с помощью микропипетки для получения необходимой концентрации AcN. Аргон высокой чистоты применяли для деаэрации растворов, во время экспериментов инертный газ продували над раствором. Подробности методики эксперимента описаны в [3]. Все потенциалы приведены по шкале нормального водородного электрода (НВЭ).

**Эксперимент.** Морфологию поверхности электрода и осадков изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) «Solver Pro EC» (НТ-МДТ, Зеленоград, Россия), позволяющего проводить измерения в режимах сканирующего туннельного (СТМ) или атомно-силового (АСМ) микроскопа на воздухе и в растворах. В комплектации данного прибора имеется бипотенциостат, который использовали в работе вместе со стеклянной ячейкой для проведения электрохимических измерений.

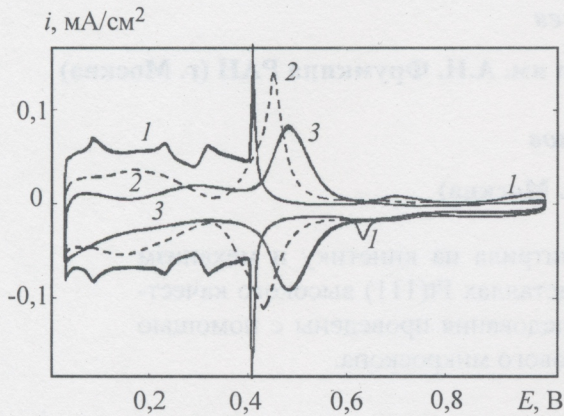


Рис.1. ЦВА Pt(111) в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавками AcN, мМ: 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 200 (скорость развертки потенциала 100 мВ/с)

Циклическая вольт-амперограмма (ЦВА) Pt(111) в фоновом растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> представлена на рис.1,а (кривая 1). Она характеризует монокристаллический электрод с хорошо упорядоченной структурой поверхности (рис.2). На СТМ-изображении поверхности Pt(111) хорошо видны ступени моноатомной высоты, однако террасы достаточно широкие (со средней шириной около 100 нм). В присутствии AcN профиль ЦВА существенно изменяется. Адсорбированный ацетонитрил прочно связан с поверхностью платины и частично блокирует адсорбционные места для водорода и бисульфата, смещая область адсорбции анионов к более положительным потенциалам (рис.1,а, кривые 2, 3) [3].

Установлено, что AcN способен пассивировать поверхность Pt-электрода и что не только процесс выделения водорода, но другие катодные процессы, например восстановление металлов, могут существенно зависеть от адсорбции AcN. Это предположение подтверждено в экспериментах по осаждению Cu.

Кинетику нуклеации и роста металлического осадка меди на Pt(111) изучали на основании экспериментальных зависимостей тока от времени при потенциостатической поляризации. Равновесный потенциал меди в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 М CuSO<sub>4</sub> равен 0,25 В по НВЭ. На рис.3 показаны временные зависимости тока осаждения меди при потенциалах  $E_{осж}$ , равных 0,15 и 0,05 В ( $t \leq 50$  с), и ее растворения при  $E_{рас} = 0,30$  В ( $t > 50$  с), полученные в чистом растворе и с добавкой AcN.

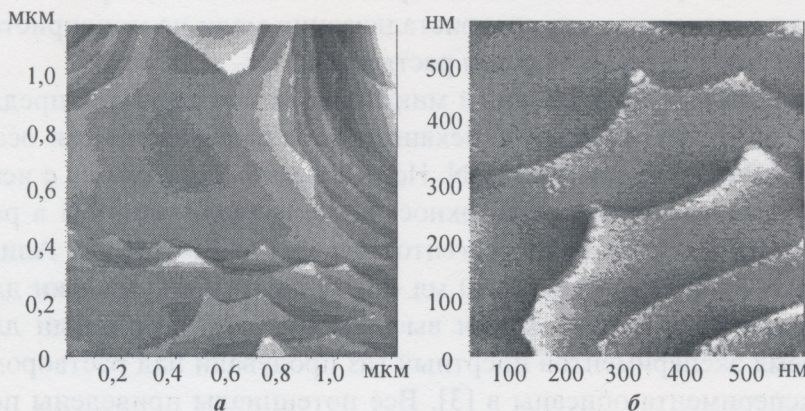


Рис.2. СТМ-изображения поверхности Pt(111) с разной шкалой высот: а – 2,8 нм; б – 1,4 нм

Установлено, что в присутствии 40 мМ ацетонитрила наблюдается типичное снижение токов, характеризующих процесс осаждения Cu с увеличением перенапряжения (кривые 3,4 при  $t = 5-50$  с).

**Обсуждение результатов.** Данные кулонометрии, анализ кривых растворения осадка показывает, что в растворе без добавки AcN количество осадка монотонно увеличивается с ростом перенапряжения. В растворе, содержащем 40 мМ ацетонитрила, во-первых, количество осадка увеличивается, а, во-вторых, при  $E_{\text{осж}} = 0,15$  В наблюдается максимум на кривой  $i(t)$ . Подобный эффект наблюдался для Pt(111) в слабокислых растворах без добавки AcN [4]. Такая экстремальная зависимость количества осадка от перенапряжения была описана в работах [3, 4]. Наличие этого максимума можно объяснить следующим образом. В растворе с добавкой образуется меньшее количество зародышей (большие расстояния между ними) и перекрытие диффузионных зон происходит через больший промежуток времени, чем в чистом сульфатном растворе (рис.4). В этом случае реализуется смешанный контроль роста «полусферическая диффузия + перенос заряда». Полусферическая диффузия обеспечивает более интенсивный поток ионов к местам роста, чем диффузия к плоскости, которая реализуется после перекрывания зон. Для проверки данного предположения использовался сканирующий зондовый микроскоп.

Ex situ атомно-силовой режим достаточно прост с методической точки зрения и поэтому весьма удобен для изучения морфологии электролитических осадков. Из рис.5,а-г видно, что при  $E_{\text{осж}} = 0,15$  В в растворе с добавкой образуется меньшее число зародышей, чем в растворе без добавки, и их размер значительно больше, в том числе и по высоте.

При высоких перенапряжениях  $E_{\text{осж}}$  (от 0,05 до 0,07 В) количество осадка в растворах без добавки и с 40 мМ ацетонитрила приблизительно одинаково (см.рис.3,б). В этих условиях в обоих растворах образуется большое количество центров кристаллизации (рис.5,д,е) и быстрое перекрывание диффузионных зон приводит к снижению скорости роста в условиях предельной диффузии.

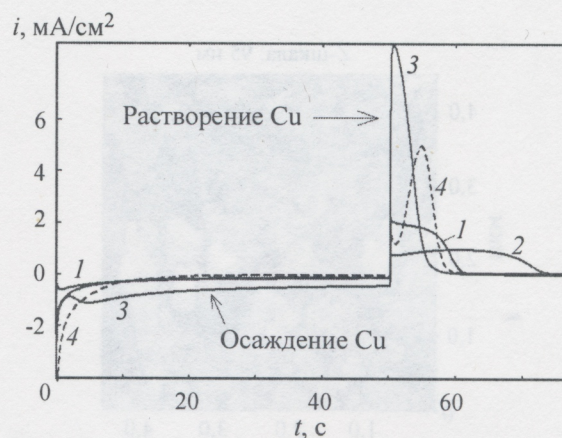


Рис.3. Потенциостатические зависимости тока осаждения металлической меди на Pt(111) ( $t \leq 50$  с) и ее растворения при 0,3 ( $t > 50$  с). Концентрация AcN в растворе, мМ: кривые 1, 3 – 0; кривые 2, 4 – 40. Потенциалы  $E_{\text{осж}}$ , В: кривые 1, 3 – 0,15; кривые 2, 4 – 0,05

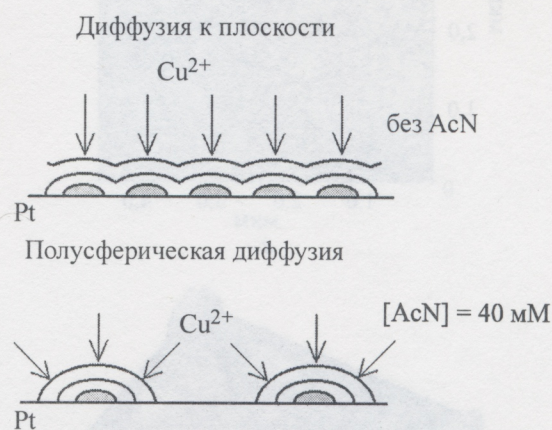


Рис.4. Схематичное изображение потока электроактивных ионов меди к электродной поверхности при линейной и полусферической диффузиях

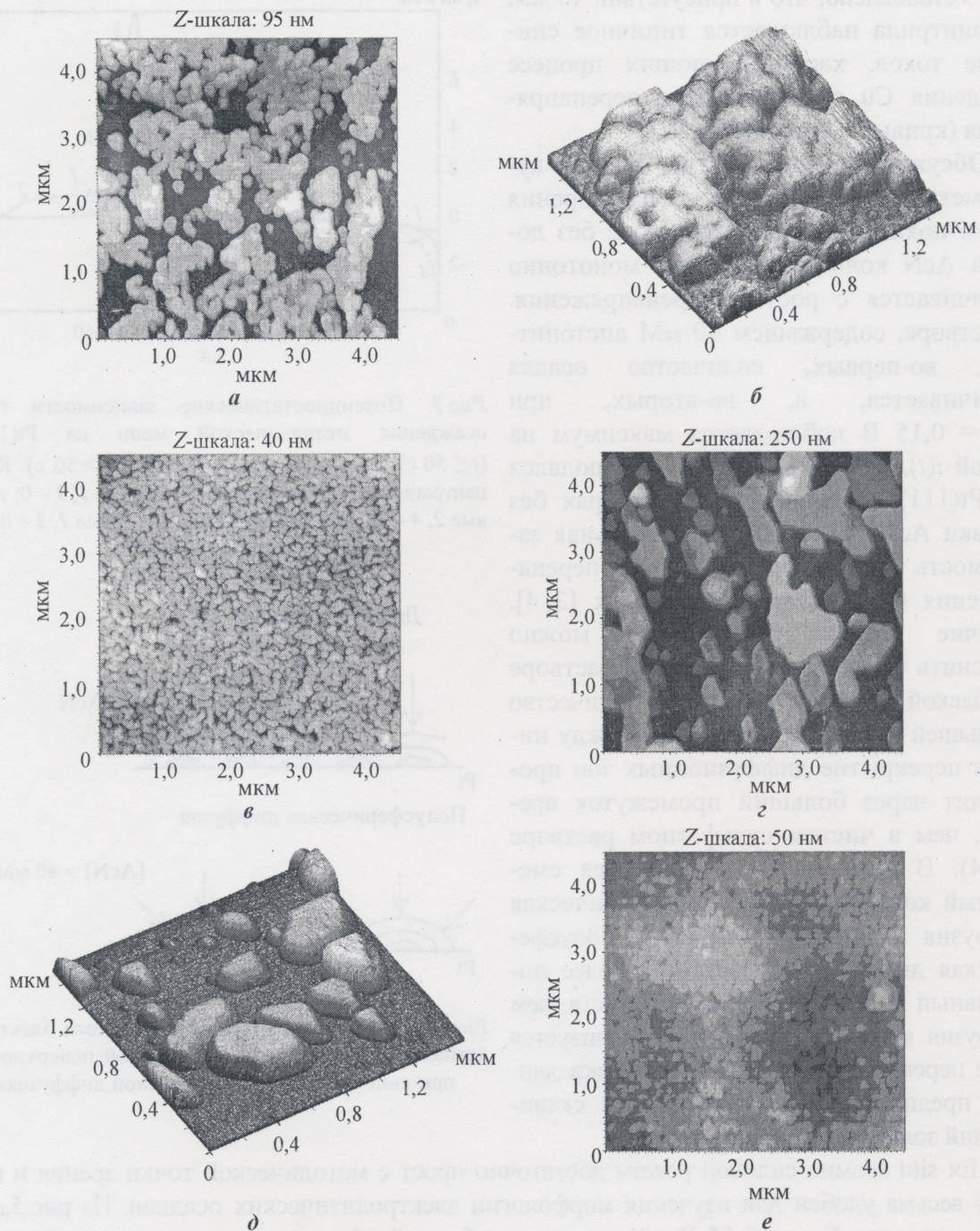


Рис.5. АТМ-изображения осадка меди на Pt(111), полученные при потенциалах  $E_{\text{осж}}$ , равных 0,15 В (а, б, з, д,) и 0,05 В (в, е). Концентрация  $\text{AsN}$  в растворе, мМ: а-в – 0; з-е – 40. Вертикальный масштаб, нм: а – 95; б – 65; в – 40; з – 250; д – 110; е – 50

Таким образом, максимальная скорость роста осадка соответствует оптимальному числу кристаллитов и оптимальному расстоянию между растущими центрами в условиях смешанной кинетики «диффузия + перенос заряда».

Анализируя потенциостатические кривые растворения осадка, можно сделать следующие выводы. В растворе без добавки  $\text{AsN}$  кривые растворения соответствуют довольно компактным осадкам (наблюдается площадка тока), с уменьшением  $E_{\text{осж}}$  от 0,15 до 0,05 В

степень компактности возрастает, осадок становится более однородным (см. рис.3 и 5,а-в). В присутствии 40 мМ ацетонитрила кривые растворения (как и АСМ-изображения поверхности) резко отличаются от полученных в чистом растворе (рис.3 и 5, г-е). Наблюдается скачок тока, который свидетельствует о неравномерности осадка.

Использование сканирующего зондового микроскопа в комбинации с классическими электрохимическими методами позволяет установить четкую корреляцию между потенциостатическими кривыми растворения меди и морфологией осадка.

### Литература

1. *Clavilier J., Armand D., Sun S.G., Petit M.* Potential-dependent sum frequency generation study of 5-methylbenzotriazole on polycrystalline copper, platinum and gold / J. Electroanal. Chem. – 1986. – Vol. 205. – P. 267–275.
2. *Clavilier J.* Flame-annealing and cleaning technique // Interfacial Electrochemistry. Theory, Experimental and Applications / Ed. *A.Wieckowski*. – N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1999. – P. 231–247.
3. Кинетика формирования адатомного слоя и нуклеации меди на грани Pt(111) в присутствии ацетонитрила / *А.В.Руднев, Е.Б.Молодкина, А.И.Данилов и др.* // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – С. 432–445.
4. Kinetics of copper deposition on Pt(111) and Au(111) electrodes in solutions of different acidities / *A.I.Danilov, E.B.Molodkina, A.V.Rudnev et al.* // Electrochim. Acta. – 2005. – Vol. 50. – P. 5032.

Статья поступила  
26 мая 2008 г.

*Руднев Александр Викторович* – научный сотрудник лаборатории строения поверхностных слоев Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (г. Москва). *Область научных интересов:* процессы электрохимической адсорбции и нуклеации металлов на инородных подложках.

*Хлынов Александр Вячеславович* – инженер-разработчик ЗАО НТ-МДТ (г. Москва). *Область научных интересов:* разработка оборудования для проведения экспериментов в области электрохимии.

### Информация для читателей журнала

#### «Известия высших учебных заведений. Электроника»

Вы можете оформить подписку на 2009 г. в редакции с любого номера.

Стоимость одного номера – 600 руб. (с учетом всех налогов и почтовых расходов).

Адрес редакции: 124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д. 5, МИЭТ, комн. 7232

Тел.: 8-499-734-62-05. Факс: 8-499-710-54-29. E-mail: magazine@rnd.miee.ru

<http://www.miet.ru/static/je/os.html>