

# 高择优锌-镍合金电沉积的现场 ECSTM 研究\*

谢兆雄 毛秉伟 杨防祖 卓向东 穆纪千 田昭武  
(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005)

**摘要** 采用“二步包封”法制备了性能良好的电化学 STM 针尖。以此为基础采用 ECSTM 现场研究了工艺条件下 HOPG 上高择优锌-镍合金的电沉积过程。研究结果表明这种高择优沉积层以侧向生长方式生长, 而表面上电化学活性差的晶面构成了晶体生长过程的保留面, 从而进一步形成了与基底表面方向一致的高择优沉积层, X 射线研究表明这一择优面为(100)晶面。

**关键词** ECSTM, 电沉积, 锌镍合金

**分类号** O 646

ECSTM 用于现场电化学研究的主要困难在于 STM 探针上的电化学电流干扰<sup>[1]</sup>。降低针尖上电化学电流的方法主要有: 针尖的绝缘包封和调节针尖的电位使之处于开路电位附近, 或者采用稀电解质溶液。通常兼用上述几种方法, 以使电化学电流的干扰减少到最低限度。一般实用电镀体系具有电解质浓度高、组分复杂、工艺条件下电沉积速度快且大都伴随析氢过程等特点, 这类体系给 ECSTM 研究增加了难度。本文则在较好地解决了 STM 针尖包封的前提下, 现场研究了工艺条件下 HOPG 上高择优锌-镍合金电镀<sup>[2]</sup>的成核和晶体生长以及添加剂对成核的影响。

## 1 实 验

锌镍合金镀液基本组成 (mol/L): ZnO 0.148, NaOH 0.350, TEA 0.335, EDTA 0.0215, NiSO<sub>4</sub> 0.034。添加剂使用量 (mL/L): DIE 2.5, AA-1 0.5。电化学实验在三电极体系的玻璃电解池中进行, 研究电极和辅助电极分别为玻璃碳 (直径 0.8 cm, 表观面积 0.503 cm<sup>2</sup>) 和铂片, Hg/HgO 为参比电极。实验温度为 30℃, 电化学实验在 DDC-2 型电镀参数测试仪上进行。现场 ECSTM<sup>[1]</sup> 实验在自制的 ECSTM 系统上进行, 采用环氧、石蜡“二步法”绝缘包封的 Pt-Ir 丝 (直径 0.3 mm, 上海合金厂) 电化学 STM 针尖。研究电极为 HOPG, 辅助电极为 Pt 丝。所有实验均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学 STM 针尖的“二步包封法”制备

针尖的绝缘包封在 ECSTM 研究中一直是一个尚未彻底解决的关键问题。虽然文献中曾报道过获得裸露面积小至 1 nm<sup>2</sup> 的电化学 STM 针尖, 但至今仍无法满意地控制针尖的裸露面积。同时还存在包封过程中对针尖部分的损坏及污染等问题。虽然采用场发射和电泳等方法更易于控制针尖的裸露面积<sup>[3,4]</sup>, 但涂裹并利用自然裸露这一简单的方法 (涂封法) 仍然是电化学 STM 探针制备的最常用的方法。涂封法包封针尖是把呈液态状的包封物质涂满整

个针尖,液体的表面张力使液体表面趋向形成球状而使针尖顶端部分露出。常用的材料有玻璃、高聚物类、石蜡和指甲油等多种物质<sup>[5-7]</sup>。在包封材料选择时,往往某种材料的绝缘性好且致密,但包封中不易于控制;而另外一些材料的绝缘性不很好,但包封中易于控制。“二步包封”法则兼取二种材料之长处,先用与针尖结合力和绝缘性能良好的材料包封除顶端小部分面积以外的针尖部分,再用易于控制但其它性能稍差的材料包封针尖的顶端,以达到最佳效果。本研究根据“二步包封”法原理,尝试了环氧树脂-石蜡、环氧树脂-指甲油包封,均获得了性能良好的 ECSTM 针尖,且成功率可以达到 80% 以上。

## 2.2 电化学行为及 X 射线衍射

图 1 是 1.0 mol/L NaOH 溶液中添加剂 D IE/AA-1 的析氢及 Zn-Ni 合金共沉积的极化曲线。NaOH 溶液的析氢极化曲线 *a* (不含添加剂) 和曲线 *b* (含添加剂) 表明了碳电极上在 -1.41 V 处出现的还原峰是添加剂 AA-1 的还原峰。因此添加剂存在下的 Zn-Ni 合金极化曲线 *d* 中 -1.41 V 左右的还原峰不是 Zn-Ni 合金的还原峰。比较含与不含添加剂时 Zn-Ni 合金电沉积极化曲线 *c* 和 *d*, 还可以看出 Zn-Ni 合金的电沉积的起始电位约在 -1.45 V, 加入添加剂后 Zn-Ni 合金的还原电位约负移了 50 mV。

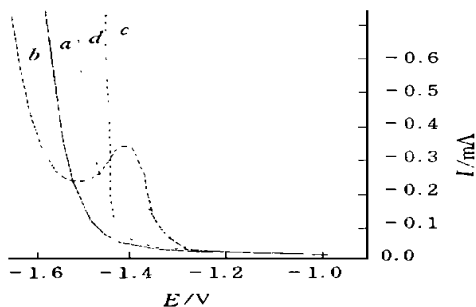


Fig 1 Polarization curves of additives and Zn-Ni alloy electrodeposition

*a* 1.0 mol/L NaOH; *b* 1.0 mol/L NaOH + additives; *c* Zn-Ni plating bath; *d* Zn-Ni plating bath + additives

由 Zn-Ni 合金镀层的 X 射线衍射图 (图 2) 可以看出, Zn-Ni 合金沉积物为  $\eta$  相——六方密堆积。在无添加剂存在时, Zn-Ni 合金沉积物各晶面的衍射峰与无择优  $\eta$  相 Zn-Ni 合金标准衍射图<sup>[8]</sup> 相差不多。但在添加剂 AA-1/D IE 存在时, Zn-Ni 合金沉积层的 (100) 晶面族的衍射晶面 (100)、(200) 的衍射强度大大提高, 而非 (100) 晶面族的晶面衍射强度几乎为零, 而且 (100) 晶面的面间距有所增大。由于我们取用宽角测角仪和  $\theta/2\theta$  扫描方式, 因此可以确定添加剂的存在改变了 Ni-Zn 合金镀层的 (100) 晶面的择优取向, 使 (100) 晶面沿表面方向的分量大大增加。从图 2 还可以看出, 有添加剂时镀层的 (100) 晶面衍射峰强度达 11 万以上, 且半峰宽仅为  $0.27^\circ$ , 说明了 (100) 晶面不仅沿表面的择优度高, 而且其镶嵌块细化程度和不均匀应变也较小。因此, 可以推测 (100) 晶面在生长过程中很可能速度较慢, 且一层层均匀地生长。

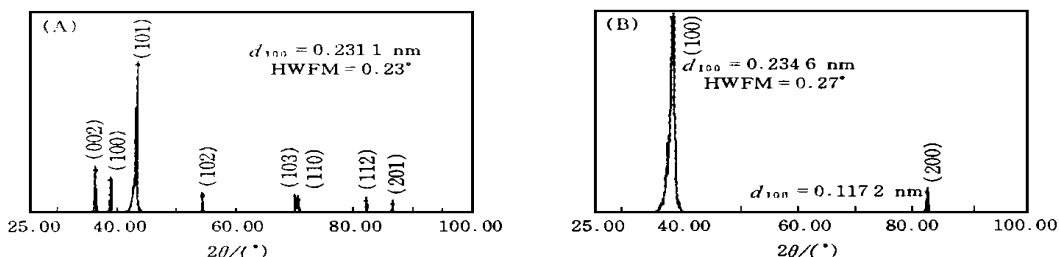


Fig 2 X-ray diffraction patterns of Zn-Ni alloy deposition layer

(A) No additive; (B) AA-1/D IE present

### 2.3 现场 ECSTM 观察

在无添加剂的 Zn-Ni 镀液中, 首先控制电位在 -0.2 V, 调节 STM 针尖使之进入隧道电流区, 当 STM 体系稳定后控制电极电位以 50 mV/s 的速度向阴极扫描. 当电位扫描至 -1.45 V 时停止扫描并恒定在该电位, 这时现场 ECSTM 观察到三维沉积物(图 3), 沉积物呈岛状, 大小约 20 nm. 当 Zn-Ni 合金沉积层很快覆盖 HOPG 表面后, 由于在该电位下 Zn-Ni 合金在金属上的沉积速度很快, 并伴随大量氢气的析出, 现场 ECSTM 观察引入了很大的噪声, 未能很好地跟踪沉积层的生长过程. 在有添加剂 AA-1/DIE 时, ECSTM 现场观察到的电沉积过程有很大的差别, 当控制电位以 50 mV/s 的速度负扫描至 -1.5 V 时, 开始并没有观察到独立的电沉积晶核, 而是观察到电沉积层从 STM 视野外外延生长而形成的三角形结构, 该沉积层的表面平整[图 4(A)], 并以很快的速度继续外延. 当第一层的沉积层铺满视野后, 后面电沉积层仍以外延生长方式生长形成较明显的层状结构[图 4(B)]. 同时, 在一些有缺陷的地方形成了新核并继续生长[如图 4(B) 中的带状突起物].

Fig 3 In situ STM image of initial stage of Zn-Ni alloy deposit on HOPG in the absence of additive

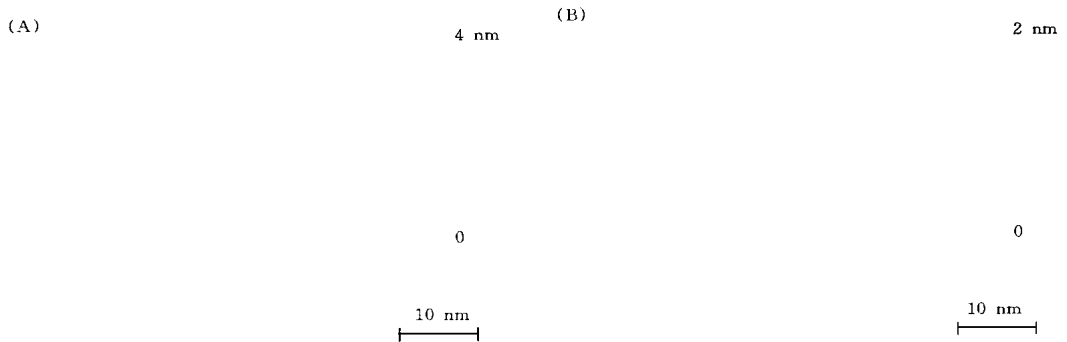


Fig 4 In situ STM images of Zn-Ni alloy deposit on HOPG when the additive AA-1/DIE was presented (A) The initial stage of deposition; (B) 6 seconds later

从图 3 的半球状初始沉积物可以推测: 在没有添加剂时, Zn-Ni 合金电沉积以三维成核生长. 但当有添加剂 AA-1/DIE 时, 由于添加剂在基底表面的吸附使 Zn-Ni 合金不易在平面的 HOPG 表面上成核, 而可能在某些比较活泼的位置如石墨台阶最先形成晶核, 然后向外生长(图 4). 从晶体生长理论可知, 晶体活性较大的表面形成了晶体的生长面, 而活性较小的表面则最终形成晶体的保留面. 在电沉积中, 一般的保留晶面就是活性较低的基础晶面<sup>[9]</sup>. 在六方密堆积金属中, (001) 晶面最不活泼, (100) 晶面的活性较高. 因此 (001) 晶面最容易形成晶体的保留面. 而当有添加剂时, 由于添加剂在不同晶面上的吸附能力不同, 导致了某些晶面电化学活性变低, 例如在 AA-1/DIE 存在下, 由于其吸附可能使得 (100) 晶面电化学活性变差, 并使之成为电沉积最终保留面. 沉积层中晶体取向分布也相应发生了变化, 造成了 (100) 晶面沿表面的高择优取向. 可见, Zn-Ni 成核后, 由于添加剂在某一晶面上的吸附使得

该晶面的电化学活性降低, 在该晶面上生长或成核需要更高的过电位, 因此该晶面停止生长, 而其它晶面继续生长。但一旦在该晶面上形成新核, 新核也按原有的方式生长, 形成外延生长机制。这也就使得保留晶面沿表面方向择优[图 4(B)]。STM 图中还显示出 Zn-Ni 合金晶体在生长过程中表面平整、均匀, 且缺陷少, 因此镀层的 X 射线衍射峰窄, 强度高。由于添加剂在晶体保留面[从 X 射线衍射结果来看为(100)晶面]上的吸附能力强, 可能使得添加剂或添加剂的分解产物嵌入在(100)晶面间, 致使(100)晶面间距有所增大。从镀层的 X 射线衍射实验可以看出, 未加添加剂时的(100)晶面间距为 0.2311 nm, 而在有添加剂时的(100)晶面间距为 0.2346 nm, 比前者有所增大。

### 参 考 文 献

- 1 Tian Z W., Zhuo X D., Mu J. Q. *et al.* Ultramicroscopy, 1992, **42-44**: 460
- 2 YANG Fang-Zu (杨防祖), XU Shu-Kai (许书楷), ZHOU Shao-Min (周绍民). Journal of Xiamen University (厦门大学学报), 1994, **33**: 63
- 3 Heben M. J., Penner R. M., Lewis N. S. *et al.* Appl Phys Lett, 1989, **54**: 1421
- 4 Mao B. W., Ye J. H., Zhuo X. D. *et al.* Ultramicroscopy, 1992, **42-44**: 464
- 5 Zhang B. L., Wang E. K. Electrochimica Acta, 1994, **39**: 103
- 6 Yau S. L., Gao X. P., Chang S. C. J. Am. Chem. Soc., 1991, **113**: 6049
- 7 Lee C., Miller C. J., Bard A. J. J. Anal. Chem., 1991, **63**: 78
- 8 McCullough Ed. Powder Diffraction File, JCPDS, 6-672
- 9 ZHOU Shao-Min (周绍民). Electrodeposition of Metal—Principle and Methods (金属电沉积——原理与研究方法), Shanghai: Shanghai Press of Science and Technology, 1987: 247

## In Situ Studies of Highly Oriented Zn-Ni Alloy Electroplating by Using ECSTM

XIE Zhao-Xiong, MAO Bing-Wei\*, YANG Fang-Zu,  
ZHUO Xiang-Dong, MU Ji-Qian, TIAN Zhao-Wu

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

**Abstract** Based on a very effective “two-step-coating” method developed for ECSTM tip preparation, highly oriented Zn-Ni alloy electroplating was studied by *in situ* ECSTM. The *in situ* ECSTM observation showed a 3-D growth of the Zn-Ni alloy crystal in the absence of the additives. However, when additive AA-1/DE was introduced to the plating solution, the Zn-Ni alloy crystal grew along the step and layer by layer. This result indicated that the crystal plane of lower electrochemical activity may be reserved to form the highly oriented layer along the surface of the electrode. The X-ray diffraction patterns showed a highly oriented (100) crystal plane of the deposition along the electrode surface in the presence of AA-1/DE additive.

**Keywords** ECSTM, Electrodeposition, Zn-Ni alloy

(Ed: U, X)