

Co 在 Pt(111) 面上电结晶的 STM 及 REM 研究 *

印仁和 施文广 曹为民 吕康

(上海大学化学系, 上海 201800)

周天健

(合肥工业大学材料系, 合肥 230061)

秦勇

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

张益 于新根

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

摘要 采用 0.05 mol/L H_3BO_3 +0.01 mol/L $CoSO_4$ 溶液, 在 Pt(111) 面上获得了电结晶 Co 利用电化学扫描隧道显微镜 (ECSTM) 及反射电子显微镜 (REM), 观察了不同过电位时 Co 的成膜过程, 证实了 Co 在 Pt(111) 面上的电结晶均为三维岛状生长方式。

关键词 电结晶, 电化学扫描隧道显微镜, 反射电子显微镜, 三维岛状生长, 钴

中图分类号 TG115.21, TG146

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)01-0109-112

STUDIES OF COBALT ELECTRODEPOSITED ON Pt(111) BY STM AND REM

YIN Renhe, SHI Wenguang, CAO Weimin, LÜ Kang

Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 201800

QIN Yong

Institute of Solid State Physics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031

ZHOU Tianjian

Department of Materials, Hefei Industry University, Hefei 230061

ZHANG Yi, YU Xingen

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

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

E-mail: yinyg@mail.zinlian.com.cn

Manuscript received 1998-04-07, in revised form 1998-07-06

ABSTRACT The electrodeposition of Co on the Pt(111) surface has been studied by electrochemistry scanning tunneling microscopy (ECSTM) and reflection electron microscopy (REM). The growth process of Co electrodeposited at various deposition potentials in 0.05 mol/L H_3BO_3 + 0.01 mol/L $CoSO_4$ solution was observed. Experimental results showed that the electrodeposition of Co on Pt(111) followed a three-dimensional island growth mechanism.

KEY WORDS electrodeposition, electrochemistry scanning tunneling microscopy (ECSTM), reflection electron microscopy (REM), three-dimensional island growth, cobalt

Co/Pt 金属多层膜是理想的垂直磁记录材料, 又是难得的可在蓝激光波长范围内的光磁记录介质^[1-3]。以电结晶制备该金属多层膜是区别于传统物理气相沉积 (PVD) 法的一种新方法^[4], 这就必须了解磁性物质 Co 在电结晶初期过程的成长方式。扫描隧道显微镜 (STM) 和近年出现的反

射电子显微镜 (REM) 是观察电结晶初期过程的有效实验技术, 它们在电化学体系的应用大大地推动了电结晶制备纳米材料的研究。采用高度有序、性能均一、原子级平整的单晶电极, 是这两项技术的关键之一。用电化学扫描隧道显微镜 (ECSTM) 现场观察 Co 的成膜方式至今未见报道。

本工作用 ECSTM 和 REM 观察了 Co 在 Pt(111) 面的成膜过程, 为电结晶制备 Co/Pt 金属多层膜取得了重要的基本参数。

1 实验方法

将直径为 0.5 mm, 纯度为 99.95% 的 Pt 丝用 HNO_3

* 国家自然科学基金 59471060 及中国科学院核分析技术开放研究实验室 (1996 年度) 资助项目

收到初稿日期: 1998-04-07, 收到修改稿日期: 1998-07-06

作者简介: 印仁和, 男, 1944 年生, 副教授

清洗,水洗后垂直放置,然后用氢氧焰将 Pt 丝下端烧结成直径为 3.0 mm 的圆球,在大气中徐徐冷却成带有 Pt(111) 面的单晶电极,供 ECSTM 观察所用.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) 的单晶电极,用于 REM 观察.

由 Pt-Ir(20%Ir) 丝经电化学腐蚀加工后制成电化学 STM 探针,工作电极是 Pt 单晶电极.辅助电极和参比电极分别为 Pt 丝和 Ag/AgCl 丝,STM 探针为第四电极.电解液为 0.05 mol/L H_3BO_3 (AR)+0.01 mol/L $CoSO_4$ (AR, 重结晶),用二次重蒸馏水配制. ECSTM 实验中所示电极电位均相对于 Ag/AgCl 参比电极.

用 JEM-200CX 透射电子显微镜,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,此反射斑应与一菊池线相重叠.

镀 Co 的电解液为 0.05 mol/L H_3BO_3 (AR)+0.01 mol/L $CoSO_4$ (AR, 重结晶).实验采用三电极体系,工作电极和辅助电极亦为 Pt 单晶电极和 Pt 丝.但参比电极为 Hg/Hg₂SO₄.用恒电位电结晶. REM 实验中所示电位均

相对于 Hg/Hg₂SO₄ 参比电极.

2 实验结果与讨论

2.1 Co 电结晶的现场 ECSTM 形貌

Pt(111) 单晶电极在 0.05 mol/L H_3BO_3 +0.01 mol/L $CoSO_4$ 溶液中的循环伏安曲线见图 1.扫描范围为: 0.00 — -1.15 V,扫描速度为 10.00 mV/s.

从图 1 可明显看到 Co 的溶出峰 a 和析 H,析 Co 的

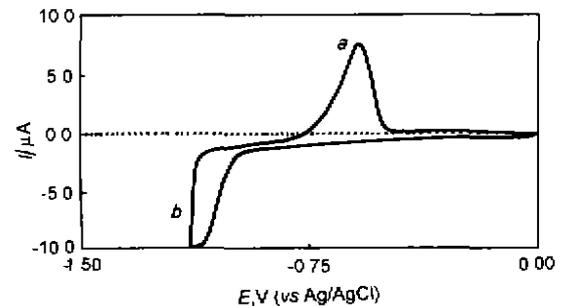


图 1 Pt(111) 单晶电极在 0.05 mol/L H_3BO_3 + 0.01 mol/L $CoSO_4$ 溶液中的循环伏安曲线
Fig.1 Cyclic voltammogram obtained from Pt electrode in 0.05 mol/L H_3BO_3 + 0.01 mol/L $CoSO_4$

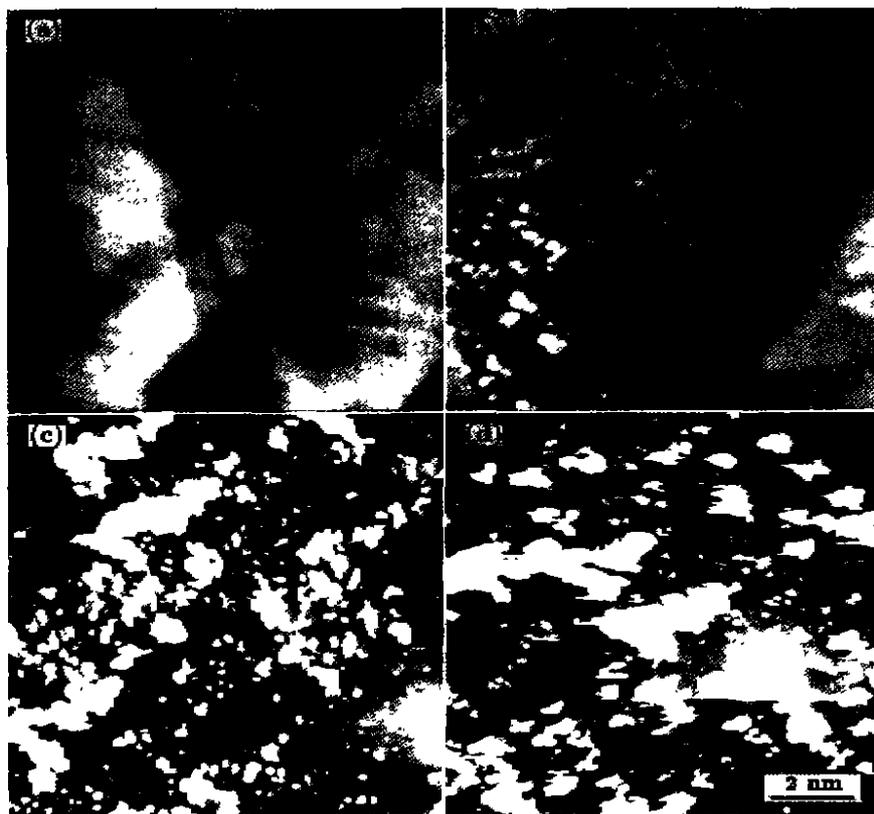


图 2 在 0.05 mol/L H_3BO_3 + 0.01 mol/L $CoSO_4$ 溶液中 Co 电沉积的 Pt(111) 面现场 ECSTM 形貌图
Fig.2 ECSTM images of cobalt electrodeposited on Pt(111) in 0.05 mol/L H_3BO_3 + 0.01 mol/L $CoSO_4$ solution at different potentials
(a) -0.200 V (vs Ag/AgCl), original image of Pt(111) surface (b) -0.400 V (vs Ag/AgCl), deposited time 240 s
(c) -0.600 V (vs Ag/AgCl), deposited time 180 s (d) -0.800 V (vs Ag/AgCl), deposited time 180 s

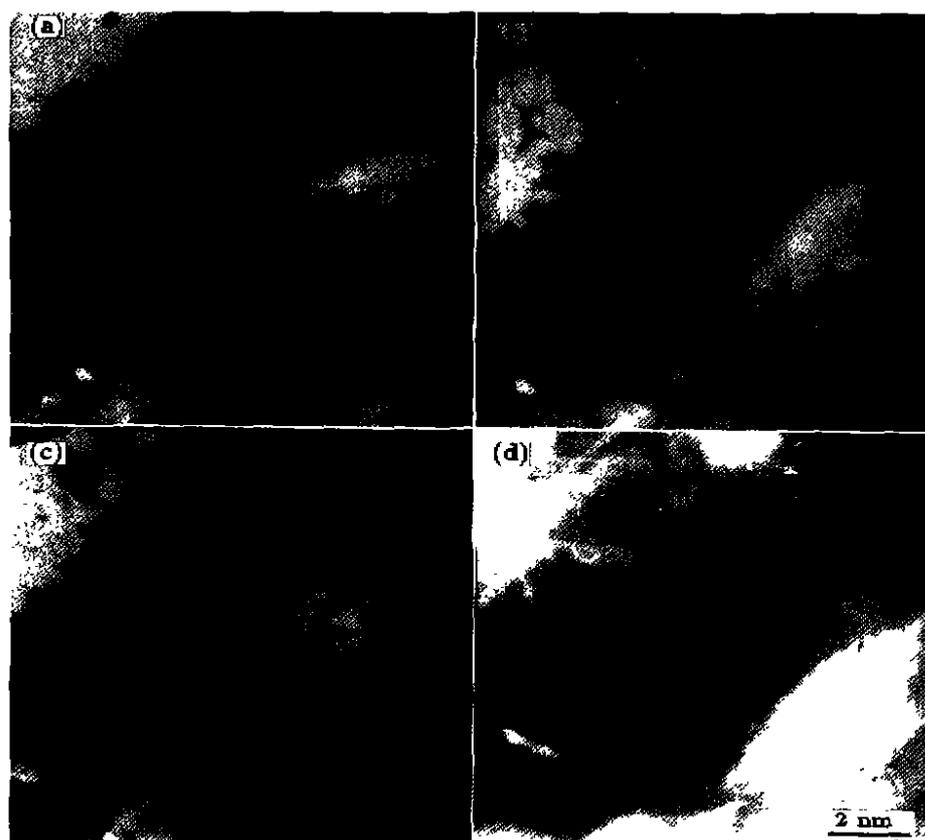


图 3 在 0.05 mol/L H_3BO_3 + 0.01 mol/L $CoSO_4$ 溶液中 Co 溶出的 Pt(111) 面现场 ECSTM 形貌图
 Fig.3 ECSTM images of cobalt dissolved on Pt(111) in 0.05 mol/L H_3BO_3 + 0.01 mol/L $CoSO_4$ solution
 electric potential: (a) -0.500 V (b) 0.200 V (c) 0.600 V (d) 0.800 V
 dissolve time: (a) — (b) 240 s (b) — (c) 240 s (c) — (d) 120 s

重叠峰 b. 为避免析氢影响, 选择 Co 在该 ECSTM 电化学条件下的沉积范围为: $-0.350 \sim -1.090$ V. 故设定低、中和高过电位分别为: -0.400 V, -0.600 V 和 -0.800 V, 分别进行 ECSTM 现场观察.

图 2a 是电位在 -0.200 V 下的 Pt(111) 面的 ECSTM 形貌图. 从图上可看到呈三角形的 Pt(111) 面. 当电位负移至 -0.400 V, 保持 120 s 后, Pt(111) 面上出现 Co 的岛状小颗粒, 再保持 120 s 后岛上小颗粒数量增多, 粒径变大且分布较散, 无层状生成现象 (图 2b). 可以认为在此过电位下 Co 的电沉积呈三维岛状生长. 电位继续负移至 -0.600 V, 保持 180 s, 岛状沉积物明显增多且颗粒增大, 有的在小范围内已连成块 (图 2c). 可见在此过电位下 Co 的电沉积仍呈三维生长. 电位最后负移至 -0.800 V, 保持 180 s, 此时沉积物在较大面积范围内连成片, 这些块状沉积物高度约为 5 nm (图 2d). 图 2 表明, 在不同过电位下 Co 均呈三维岛状方式生长.

为验证上述结论, 在已沉积了 Co 的 Pt(111) 面上逐步将电位移至 $+0.200$, $+0.600$ 和 $+0.800$ V, 可观察到沉积

物逐渐从块状溶解成颗粒状, 直至全部溶解 (图 3). 这进一步证明 ECSTM 形貌图上的颗粒确为沉积 Co, 且是以三维岛状方式生长的.

2.2 Co 电结晶的 REM 形貌

REM 是近年兴起的一种新的表面实验技术. 是在透射电子显微镜中利用反射高能电子衍射 (RHEED) 成像, 其原理见文献 [5].

图 4a 是洁净 Pt(111) 的 REM 像. 该像是在 $[110]$ 附近电子束入射方位所激起的 (4 4 4) 镜面 Bragg 反射, 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 4b, c 分别是在 -1.200 V (vs Hg/Hg_2SO_4) 下, 沉积 Co 8.1 s 的 Pt (111) 面的 REM 像及与其对应的 RHEED 衍射图. 图 4d 是在 -0.820 V (vs Hg/Hg_2SO_4) 下, 沉积 Co 8.0 s 的 Pt(111) 面的 REM 像. 从图中可清晰看到沿 Pt 的原子台阶边缘岛状 Co 的小晶粒 (图中箭头所示). 这就有力地证明了 Co 在不同过电位时均为三维岛状生长. 这与 ECSTM 的现场观察结果是一致的, 但不同于文献 [7] 的报道.



图4 在 0.05 mol/L H_3BO_3 + 0.01 mol/L $CoSO_4$ 溶液中 Co 电沉积的 Pt(111) 面 REM 像

Fig.4 REM images of cobalt electrodeposition on Pt(111) in 0.05 mol/L H_3BO_3 + 0.01 mol/L $CoSO_4$ solution at different potential (a) Pt (111) surface (b), (c) REM image and corresponding RHEED pattern of Pt(111) surface deposited Co for 8.1 s at $-1.200 V(vs Hg/Hg_2SO_4)$ (d) REM image from Pt(111) surface deposited Co for 8.0 s at $-0.820 V (vs Hg/Hg_2SO_4)$

3 结论

ECSTM 的现场观察及 REM 像均证明, 在 0.05 mol/L HBO_3 + 0.01 mol/L $CoSO_4$ 溶液中 Co 在 Pt(111) 面上的电结晶, 无论在高、低过电位下均呈三维岛状生长。

参考文献

- [1] Hashimoto S, Ochiai Y. *J Magn Magn Mater*, 1990; 88: 211
- [2] Kashiwabara S, Jyoko Y, Hayashi Y. *Mater Trans JIM*, 1996; 37: 289
- [3] Jyoko J, Kashiwabara S, Hayashi Y. *J Magn Magn Mater*, 1996; 156: 35
- [4] Yin R H, Cao W M, Guo Y P, Ji H F, Zhou T J, Qin Y, Wang G Y. *Electrochemistry*, 1997; 3: 252
(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)
- [5] Osakabe N, Tanishiro Y, Yagi K, Honjo G. *Surf Sci*, 1981, 102: 424
- [6] Yin R H, Cao W M, Shi W G, Sun J L, Mao B W, Sun S G. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 892
(印仁和, 曹为民, 施文广, 孙洁林, 毛秉伟, 孙世刚. 金属学报, 1998; 34: 892)
- [7] Jyoko Y, Hayashi Y. *Bull Jpn Inst Met*, 1992; 31: 849
(常光幸美, 林安德. 日本金属学会会报, 1992; 31: 849)