

УДК 544.654.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР ЛОКАЛЬНЫМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2023 г. В. М. Волгин^{a, b, *}, Т. Б. Кабанова^b, И. В. Гнидина^a, А. Д. Давыдов^{b, **}

^aТульский государственный университет, просп. Ленина, 92, Тула, 300012 Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: volgin@tsu.tula.ru

**e-mail: davydov@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 19.12.2022 г.

Принята к публикации 20.12.2022 г.

Проведен теоретический анализ формирования металлических микроструктур на металлических подложках на примере локального электроосаждения серебра численным моделированием взаимосвязанных электрохимических и гомогенных химических реакций. Показано, что локализация и скорость электроосаждения серебра зависят от соотношения полных концентраций аммиака, серебра и протонов в растворе. Определен диапазон значений относительной концентрации аммиака, обеспечивающей приемлемое сочетание локализации и скорости электроосаждения серебра. С использованием ряда упрощений проведены численные расчеты распределений концентраций участников реакций и плотности тока восстановления ионов серебра при различных концентрациях компонентов раствора и межэлектродных расстояниях. Показано, что степень локализации процесса осаждения металла зависит от распределения концентраций электроактивных катионов серебра и неэлектроактивного комплекса этого металла вблизи анода. Установлено, что скорость осаждения немонотонно зависит от расстояния между электродами, что объясняется затрудненностью доставки реагентов при малых межэлектродных расстояниях и увеличением доли электроактивных ионов серебра, диффундирующих в объем раствора при больших межэлектродных расстояниях.

Ключевые слова: локальное электроосаждение, сканирующая электрохимическая микроскопия, электропроводная подложка, гомогенная химическая реакция, предельный ток, численное моделирование

DOI: 10.31857/S0424857023090116, EDN: MPGYGU

ВВЕДЕНИЕ

Локальное электроосаждение является одним из эффективных методов формирования трехмерных металлических микро- и наноструктур на электропроводных подложках. Оно обладает рядом важных преимуществ: отсутствием механических и тепловых воздействий на обрабатываемую деталь, широкими возможностями управления формой микроструктур путем варьирования режимов обработки, низкой стоимостью электрохимических процессов, хорошей воспроизводимостью результатов [1–5]. Локальное электроосаждение уникально своей способностью создавать осадки с субнанометровым вертикальным разрешением [2].

Используются различные схемы безмаскового локального электроосаждения: струйное осаждение, применение сканирующего зонда или микро/нанопипетки [3]. Локализация процесса осе-

щается как за счет локализации электрического поля, так и за счет локализации источника реагента в непосредственной близости к месту осаждения на подложке. Локализация электрического поля достигается за счет оптимальной геометрии рабочей части электрода-инструмента и использования минимальных межэлектродных расстояний [6], а также за счет ограничения зоны контакта подложки с раствором электролита [7]. Локализация источника ионов осаждаемого металла достигается за счет использования растворимых анодов [8, 9], локальной подачи раствора с высокой концентрацией электроактивных ионов [10–13] и использования химических линз [14–18].

При использовании растворимых анодов [8, 9], изготовленных из того же металла, осадок которого требуется получить на подложке, в результате растворения анода в раствор поступают электроактивные катионы, которые диффунди-

ругую к подложке. На поверхности подложки в непосредственной близости от микроанода концентрация электроактивных ионов существенно превышает их концентрацию в объеме раствора, что позволяет локализовать зону электроосаждения металла. Однако в процессе электроосаждения форма и размеры анода изменяются, что отрицательно сказывается на точности размеров полученного осадка и не позволяет получать осадки с большим аспектным отношением.

При локальной подаче раствора с высокой концентрацией электроактивных ионов применяется специальная конструкция атомного силового микроскопа, в которой кантилевер внутри имеет канал для локальной подачи раствора [10]. Электрохимическая ячейка, в которую погружены кантилевер и подложка, заполнена раствором индифферентного электролита. Здесь же находятся противоэлектрод и электрод сравнения. Кантилевер в данном случае не является электродом. Электролит для осаждения металла под определенным контролируемым давлением подается через кантилевер к месту на подложке, где необходимо формировать микроструктуру. Локализация процесса осаждения металла обеспечивается тем, что осадок формируется на подложке непосредственно напротив отверстия в сопле, куда подается электролит, содержащий катионы металла. Передвижение кантилевера по заданной программе позволяет формировать не только вертикальные столбики, но и различные 3D структуры, например, спирали, стенки из микростолбиков [11].

При использовании так называемых химических линз, локальное повышение концентрации электроактивных катионов достигается за счет смещения равновесия гомогенной химической реакции под действием продуктов электрохимической реакции, протекающей на аноде [14–18]. До начала процесса концентрация электроактивных катионов в растворе очень мала, так как в результате быстрой гомогенной химической реакции образуются неэлектроактивные комплексы, в которые входят катионы осаждаемого металла. В результате электрохимической реакции на аноде образуются ионы, участвующие в реакции комплексообразования. В результате в непосредственной близости от анода равновесие гомогенной химической реакции смещается в сторону образования электроактивных катионов осаждаемого металла, которые восстанавливаются на подложке, образуя локальный осадок, форма и размеры которого зависят как от геометрии анода и межэлектродного расстояния, так и от скорости реакции комплексообразования и транспортных свойств раствора. При этом в ходе процесса форма и размеры анода не изменяются, что позволяет получать осадки с большим аспектным отношением. Основная проблема использования

метода химических линз состоит в необходимости определения для каждого осаждаемого материала состава раствора и условий проведения процесса, при которых будут выполняться следующие условия: (а) в исходном растворе концентрация электроактивных катионов металла мала, так как ионы металла входят в состав неэлектроактивных комплексов; (б) в результате электрохимической реакции на аноде образуются компоненты, смещающие равновесие реакции комплексообразования в сторону увеличения концентрации электроактивных катионов; (в) скорость реакции комплексообразования достаточно велика, что не позволяет электроактивным ионам диффундировать на значительные расстояния от анода.

Экспериментальному исследованию формирования микроструктур на проводящих поверхностях методом сканирующей электрохимической микроскопии при локальном электроосаждении серебра и меди посвящены работы [14, 15, 18], в которых было показано, что возможно получение микроструктур с размерами менее 10 мкм. В работе [17] методом сканирующей зондовой микроскопии с использованием подвижных наноанодов диаметром до 30 нм были получены наноструктуры из серебра с характерным размером 200 нм и менее.

Ввиду сложности процессов переноса, сопровождающихся гомогенными химическими реакциями, исследование закономерностей формирования микроструктур требует многочисленных экспериментов.

Описанный подход к проблеме получения металлических микроструктур с применением электрохимических методов оправдался в успешном экспериментальном осуществлении локального осаждения серебра на металлической подложке в работах [14, 15], но в указанных работах не было проведено какого-либо теоретического анализа массопереноса в практически осуществленном процессе.

Моделирование может помочь понять результаты сложных взаимодействий электрохимических и химических реакций и выбрать условия проведения процессов локального электроосаждения металлов, однако в литературе отсутствуют работы, посвященные теоретическому анализу локального электрохимического осаждения с использованием химических линз.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию закономерностей формирования микроструктур на электропроводящих подложках локальным электроосаждением серебра применительно к методу сканирующей электрохимической микроскопии.

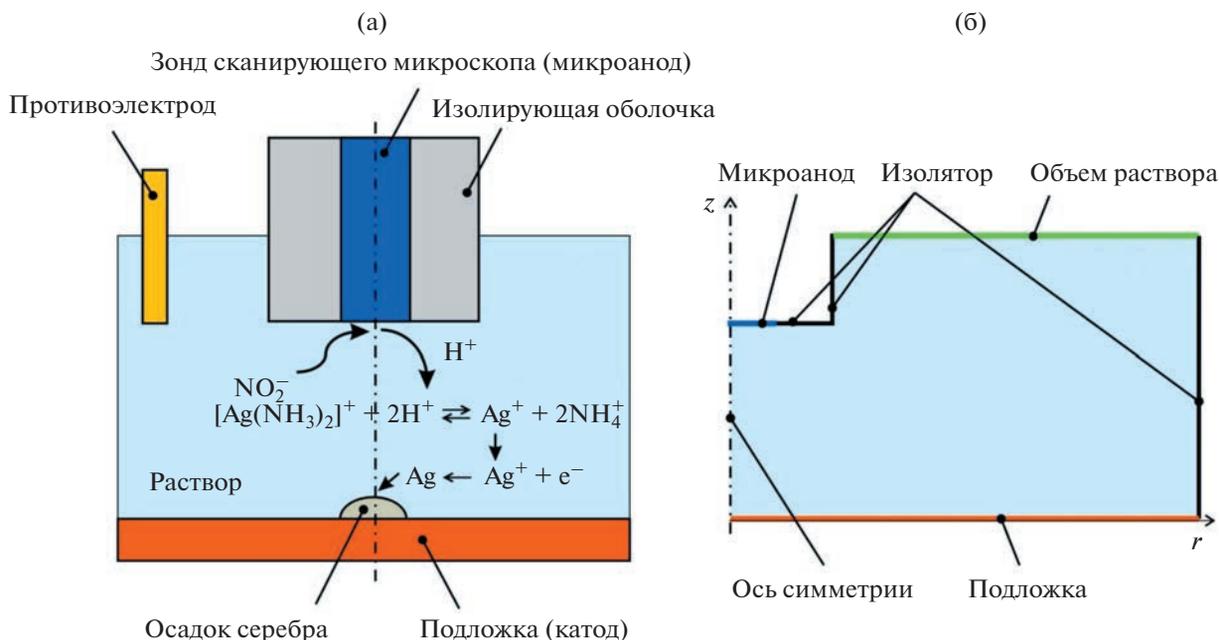


Рис. 1. Схема формирования микроструктур на проводящих поверхностях методом сканирующей электрохимической микроскопии (а) и схема расчетной области для численного моделирования третичного распределения плотности тока (б).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На рис. 1а представлена схема локального электрохимического осаждения серебра на электропроводной подложке методом химических линз с применением сканирующей электрохимической микроскопии

Электрохимическая ячейка включает зонд сканирующего электрохимического микроскопа (микроанод) с диэлектрическим покрытием боковой поверхности, на котором протекает электрохимическая реакция (3); металлическую подложку (катод), на которой протекает электрохимическая реакции восстановления ионов серебра (4) и формируется осадок; объем раствора электролита с малой концентрацией электроактивных катионов серебра и высокой концентрацией неэлектроактивных комплексов серебра.

В соответствии с работой [15], будем считать, что локальное электроосаждение серебра осуществляется из водного раствора, содержащего нитрат серебра $AgNO_3$, аммиак NH_3 , нитрит натрия $NaNO_2$ и нитрат натрия $NaNO_3$. Соли серебра и натрия полностью диссоциируют в растворе с образованием ионов: Ag^+ , Na^+ , NO_3^- и NO_2^- . Аммиак взаимодействует с ионами серебра и протонами с образованием комплексных ионов:

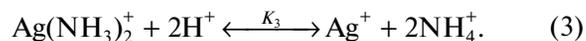


Реакция (1) происходит как до начала пропускания тока, так и во время электролиза. Происходящие при прохождении тока процессы оказывают влияние на равновесие (1) и локальное соотношение концентраций электроактивных катионов серебра и неэлектроактивных комплексов серебра.

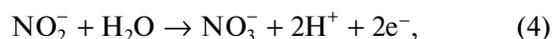
В нейтральном растворе при достаточно больших концентрациях аммиака серебро в растворе в основном присутствует в виде неэлектроактивных комплексов $Ag(NH_3)_2^+$, что препятствует восстановлению электроактивных катионов серебра на подложке.

Реакция (2) происходит с участием протонов, образующихся на микроаноде.

Уравнения (1) и (2) приводят к уравнению, в явном виде показывающему влияние протонов на равновесие между ионами серебра и их комплексом:



Для реализации процесса локального катодного осаждения серебра микроанод и подложка, а также противоэлектрод подключаются к бипотенциостату и на них подаются потенциалы, достаточные для окисления нитрит иона на микроаноде:



и восстановления ионов серебра на подложке:



В результате электрохимической реакции (4), протекающей на микроаноде, образуются протоны, что смещает равновесие гомогенных химических реакций (1) и (2): при увеличении концентрации протонов равновесие реакции (2) смещается вправо, что приводит к уменьшению концентрации аммиака. А это в свою очередь приводит к смещению равновесия реакции (1) влево, что повышает концентрацию электроактивных ионов серебра. Указанные процессы протекают только вблизи микроанода, что обеспечивает высокую локализацию зоны электроосаждения серебра.

При решении поставленной задачи в настоящей работе был принят ряд упрощений:

1. В системе имеют место только две гомогенные химические реакции (1) и (2).
2. Эти реакции протекают с большой скоростью при малых отклонениях от равновесия.
3. В расчетах используются только концентрации (не активности) компонентов системы.
4. Коэффициенты диффузии компонентов электролита не зависят от концентрации раствора.
5. Раствор является неподвижным.
6. Электроосаждение осуществляется из раствора с большой концентрацией индифферентного электролита, так что миграционным переносом ионов можно пренебречь.

При этом процессы переноса при формировании микроструктур на проводящих поверхностях методом сканирующей электрохимической микроскопии можно описать следующей системой уравнений [19]:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \text{div}(D_m \text{grad } c_m) + q_m, \quad (6)$$

где c_m , D_m – концентрация и коэффициент диффузии m -го компонента в растворе соответственно; q_m – источниковый член, учитывающий гомогенные химические реакции (1) и (2) для m -го компонента; t – время.

Всего в растворе присутствует семь сортов ионов ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, Ag^+ , NO_2^- , H^+ , Na^+ , NH_4^+ и NO_3^-) и аммиак (NH_3). Так как ионы Na^+ и NO_3^- не принимают участия ни в электрохимических, ни в гомогенных химических реакциях, то соответствующие им уравнения переноса не были включены в математическую модель (6).

Для источниковых членов, учитывающих гомогенные химические реакции (1) и (2), были приняты следующие соотношения:

$$\begin{aligned} q_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} &= q_1 \\ q_{\text{Ag}^+} &= -q_1 \\ q_{\text{NH}_3} &= -2q_1 - q_2 \\ q_{\text{NH}_4^+} &= q_2 \\ q_{\text{H}^+} &= -q_2, \end{aligned} \quad (7)$$

где q_1 и q_2 – скорости гомогенных реакций (1) и (2) соответственно, которые задаются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} q_1 &= q_{1,0} (K_1 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{NH}_3}^2 - c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}), \\ q_2 &= q_{2,0} (K_2 c_{\text{H}^+} c_{\text{NH}_3} - c_{\text{NH}_4^+}), \end{aligned} \quad (8)$$

где $q_{1,0} > 0$, $q_{2,0} > 0$ – коэффициенты, учитывающие кинетику химических реакций (1) и (2).

В качестве начальных условий были приняты следующие соотношения:

$$\begin{aligned} c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} &= K_1 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{NH}_3}^2, \\ c_{\text{Ag}^+} &= \bar{c}_{\text{AgNO}_3} - c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}, \\ c_{\text{NH}_3} &= \bar{c}_{\text{NH}_3} - 2c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} - c_{\text{NH}_4^+}, \\ c_{\text{NH}_4^+} &= K_2 c_{\text{H}^+} c_{\text{NH}_3}, \\ c_{\text{H}^+} &= K_W^{1/2} - c_{\text{NH}_4^+}, \\ c_{\text{NO}_2^-} &= \bar{c}_{\text{NaNO}_2}, \end{aligned} \quad (9)$$

где K_W ионное произведение воды; \bar{c}_{AgNO_3} , \bar{c}_{NH_3} , \bar{c}_{NaNO_2} концентрации исходных веществ. Иными словами, начальные концентрации всех компонентов определялись по концентрациям исходных веществ AgNO_3 , NH_3 , NaNO_2 с учетом равновесия гомогенных химических реакций (1) и (2).

В качестве граничных условий были приняты следующие соотношения:

на микроаноде

$$c_{\text{NO}_2^-} = 0, \quad (10)$$

$$D_{\text{H}^+} \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial z} = -2D_{\text{NO}_2^-} \frac{\partial c_{\text{NO}_2^-}}{\partial z}, \quad (11)$$

на подложке

$$c_{\text{Ag}^+} = 0, \quad (12)$$

в объеме раствора (внешняя граница расчетной области) принимались значения концентраций, соответствующие начальным условиям (9).

Соотношение (10) соответствует предельной скорости анодного окисления нитрит иона, а соотношение (11) выражает взаимосвязь потоков реагента и продукта в электрохимической реакции (4). Соотношение (12) соответствует предель-

ной скорости электровосстановления катионов серебра на катоде. Соотношения (10) и (12) справедливы при достаточно больших перенапряжениях электрохимических реакций (4) и (5) и соответствуют наибольшей скорости процесса локального осаждения.

Плотность тока восстановления электроактивных катионов серебра на подложке, характеризующая скорость роста осадка, определялась с использованием следующего соотношения:

$$i = FD_{Ag^+} \frac{\partial c_{Ag^+}}{\partial z}. \quad (13)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании литературных данных были приняты следующие значения коэффициентов диффузии и констант равновесия гомогенных химических реакций [20–22]:

$$\begin{aligned} D_{Ag^+} &= 1.65 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, & D_{Ag(NH_3)_2^+} &= 1.70 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \\ D_{H^+} &= 9.34 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, & D_{NH_3} &= 1.70 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \\ D_{NH_4^+} &= 1.97 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, & D_{NO_2^-} &= 1.92 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \\ K_1 &= 10.67 \text{ (м}^3/\text{моль)}^2, & K_2 &= 2.14 \times 10^6 \text{ м}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Численное решение задачи осуществлялось в два этапа:

(1) Определение равновесных концентраций ионов в объеме раствора при различных концентрациях исходных веществ $AgNO_3$ и NH_3 (концентрация $NaNO_2$ не влияет на ионные равновесия) с использованием численных методов решения нелинейных уравнений.

(2) Определение распределений концентраций ионов в расчетной области и плотности тока на подложке с использованием численного решения системы уравнений (6) с соответствующими начальными и граничными условиями методом конечных элементов на неравномерной сетке (рис. 2).

При определении равновесных концентраций ионов в объеме раствора расчеты проводились при различных значениях суммарной концентрации протонов \bar{c}_H , так как в процессе локального осаждения на микроаноде выделяются протоны, участвующие в гомогенных химических реакциях:

$$\begin{aligned} c_{Ag(NH_3)_2^+} &= K_1 c_{Ag^+} c_{NH_3}^2, \\ c_{NH_4^+} &= K_2 c_{H^+} c_{NH_3}, \\ c_{Ag^+} + c_{Ag(NH_3)_2^+} &= \bar{c}_{AgNO_3}, \\ c_{NH_3} + 2c_{Ag(NH_3)_2^+} + c_{NH_4^+} &= \bar{c}_{NH_3}, \\ c_{H^+} + c_{NH_4^+} &= \bar{c}_H, \end{aligned} \quad (14)$$

где \bar{c}_H – суммарная концентрация протонов.

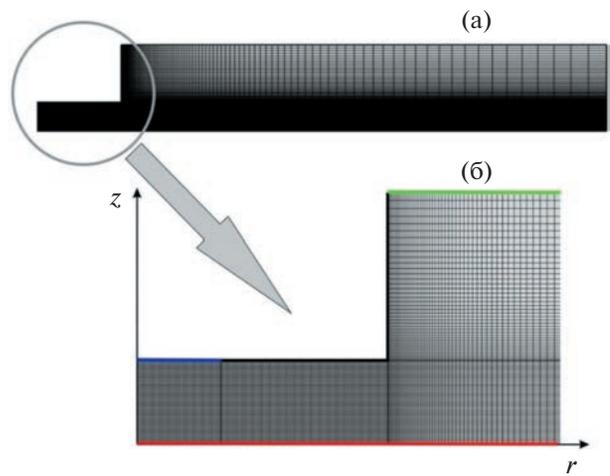


Рис. 2. Схема разбиения расчетной области на конечные элементы (а) и фрагмент расчетной области с обозначением различных типов граничных участков (б). См. также рис. 1б.

Из системы уравнений (14) можно выразить концентрации всех сортов ионов через концентрацию аммиака:

$$\begin{aligned} c_{Ag^+} &= \bar{c}_{AgNO_3} / (1 + K_1 c_{NH_3}^2), \\ c_{Ag(NH_3)_2^+} &= \bar{c}_{AgNO_3} K_1 c_{NH_3}^2 / (1 + K_1 c_{NH_3}^2), \\ c_{H^+} &= \bar{c}_H / (1 + K_2 c_{NH_3}), \\ c_{NH_4^+} &= \bar{c}_H K_2 c_{NH_3} / (1 + K_2 c_{NH_3}). \end{aligned} \quad (15)$$

Подставляя соотношения (15) в четвертое уравнение системы (14), получим следующее нелинейное уравнение для определения концентрации аммиака:

$$\begin{aligned} c_{NH_3} \left[1 + 2\bar{c}_{AgNO_3} K_1 c_{NH_3} / (1 + K_1 c_{NH_3}^2) + \right. \\ \left. + \bar{c}_H K_2 / (1 + K_2 c_{NH_3}) \right] = \bar{c}_{NH_3}. \end{aligned} \quad (16)$$

Численное решение уравнения (16) осуществлялось методом половинного деления до тех пор, пока относительное изменение концентрации аммиака на двух последовательных итерациях $|c_{NH_3, m+1} - c_{NH_3, m}| / \bar{c}_{NH_3}$ не становилось меньше 10^{-10} . В результате численного решения системы нелинейных уравнений (15), (16) были получены зависимости равновесных концентраций всех сортов ионов от относительной концентрации аммиака $\bar{c}_{NH_3} / \bar{c}_{AgNO_3}$ и суммарной концентрации протонов \bar{c}_H . На рис. 3 представлены зависимости концентрации электроактивных катионов серебра от относительной концентрации аммиака.

Из полученных результатов следует, что концентрация ионов серебра монотонно уменьшается при увеличении относительной концентрации аммиака. В исходном нейтральном растворе при

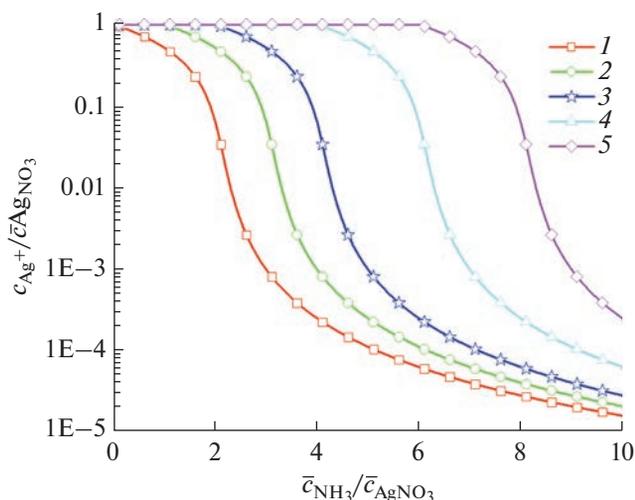


Рис. 3. Зависимости относительной концентрации ионов серебра от относительной общей концентрации аммиака при различной суммарной концентрации протонов \bar{c}_H : (1) $\bar{c}_H = K_W^{1/2} = 10^{-4}$ моль/м³; (2) $\bar{c}_H = 10$ моль/м³; (3) $\bar{c}_H = 20$ моль/м³; (4) $\bar{c}_H = 40$ моль/м³; (5) $\bar{c}_H = 60$ моль/м³.

концентрации аммиака в 10 раз большей, чем концентрация нитрата серебра, концентрация электроактивных катионов серебра в объеме раствора электролита весьма мала и составляет всего 0.000146% от концентрации нитрата серебра (рис. 3, кривая 1). При локальном увеличении суммарной концентрации протонов в растворе (в результате электрохимической реакции (4)) равновесие гомогенной химической реакции (3) смещается в сторону образования электроактивных ионов серебра (рис. 3, кривая 5), что приводит к существенному увеличению концентрации ионов серебра.

Для обеспечения высокой локализации электроосаждения серебра необходимо, чтобы вдали от микроанода концентрация электроактивных катионов серебра была мала, т.е. чтобы при концентрации протонов в объеме раствора \bar{c}_H (рис. 3, кривая 1) значение отношения $c_{Ag^+}/\bar{c}_{AgNO_3}$ было много меньше единицы. Для достижения приемлемой скорости локального осаждения серебра необходимо, чтобы вблизи микроанода концентрация электроактивных ионов серебра была высокой (рис. 3, кривые 2–5), т.е. значение отношения $c_{Ag^+}/\bar{c}_{AgNO_3}$ должно быть достаточно большим.

Таким образом, при малых значениях $\bar{c}_{NH_3}/\bar{c}_{AgNO_3}$ не обеспечивается локализация процесса, а при очень больших значениях $\bar{c}_{NH_3}/\bar{c}_{AgNO_3}$ скорость локального осаждения серебра слишком мала. Исходя из полученных результатов (рис. 3), мож-

но сделать вывод, что при $10 \geq \bar{c}_{NH_3}/\bar{c}_{AgNO_3} \geq 5$ возможно обеспечить достаточно высокую локализацию с приемлемой скоростью процесса электроосаждения. Так как в области, прилегающей к микроаноду, концентрации существенно отличаются от объемных значений, то для оценки степени локализации и скорости локального электроосаждения требуется знание распределений концентраций в межэлектродном пространстве.

На втором этапе методом установления рассчитывались распределения концентраций и плотности тока в расчетной области при следующих концентрациях исходных веществ: 10 моль/м³ AgNO₃, 1–100 моль/м³ NH₃ и 100–500 моль/м³ NaNO₂. В качестве начальных условий принимались значения концентраций ионов в объеме раствора электролита, полученные на первом этапе. Разбиение расчетной области на конечные элементы осуществлялось с использованием неравномерной сетки, состоящей из 2000–20000 конечных элементов прямоугольной формы. В результате тестовых расчетов было установлено, что при количестве конечных элементов, превышающем 10000, полученные результаты практически перестают зависеть от количества конечных элементов. Поэтому в дальнейшем были использованы сетки, содержащие от 12500 до 15500 конечных элементов (рис. 2).

Ввиду нелинейности уравнений (6), описывающих процессы переноса, их численное решение на каждом шаге по времени осуществлялось итерационно до достижения заданной относительной погрешности концентраций и плотности тока. В результате тестовых расчетов было установлено, что при прочих одинаковых условиях, уменьшение допустимой относительной погрешности с 0.1 до 0.01 и 0.001 приводит к значениям максимальной плотности тока, отличающимся менее чем на 0.005 и 0.0005% соответственно. Все дальнейшие расчеты проводились при допустимой относительной погрешности равной 0.001.

Рассматриваемый процесс формирования металлических микроструктур фактически представляет собой задачу с подвижной границей, так как в результате локального осаждения металла и перемещения зонда сканирующего микроскопа формы и размеры расчетной области постоянно изменяются. Однако, учитывая, что скорость роста осадка (примерно 0.005 мкм/с) существенно меньше скорости установления стационарного распределения концентраций без учета изменения геометрии подложки (примерно 0.5 мкм/с), то при рассмотрении процессов ионного переноса можно использовать квазистационарное приближение. На рис. 4 приведены зависимости концентраций в центральной точке на поверхности подложки ($r = 0$) от времени. Приблизительно через 20 с концентрации всех ионов достигают ста-

ционарных значений. За это время будет сформирован осадок серебра толщиной 0.1 мкм, что составляет всего 2% от расстояния между электродами. Это означает, что в первом приближении при анализе процессов ионного переноса можно не учитывать рост осадка, т.е. допустимо использование квазистационарного приближения.

В рамках квазистационарного приближения расчет распределений концентраций осуществляется в области с неподвижной границей до выхода в стационарное состояние. Полученные таким образом распределения концентраций и плотности тока могут быть использованы для определения формы и размеров осадка. Учитывая, что рассматриваемая схема локального электроосаждения металла обычно используется для получения осадков с малым аспектным отношением, то даже исходное распределение плотности тока позволит получить довольно точное приближение относительно геометрии осадка.

Так как точные значения кинетических параметров $q_{1,0}$ и $q_{2,0}$ для гомогенных химических реакций (1) и (2) не удалось найти в литературе, то при расчетах использовались достаточно большие значения $q_{0,1}$ и $q_{0,2}$, чтобы обеспечивалось малое отклонение от равновесия этих реакций. Значения $q_{0,1}$ и $q_{0,2}$ в процессе итерационного численного решения уточнялись таким образом, чтобы выполнялись следующие условия:

$$\begin{cases} |1 - K_1 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{NH}_3}^2 / c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}| < 0.01, \\ |1 - K_2 c_{\text{H}^+} c_{\text{NH}_3} / c_{\text{NH}_4^+}| < 0.01. \end{cases} \quad (17)$$

Для рассматриваемой схемы локального электроосаждения серебра протоны образуются на поверхности зонда (микроанода) в результате электрохимической реакции (4), что приводит к локальному изменению концентраций всех сортов ионов вблизи зонда как в радиальном, так и вертикальном направлениях. На рис. 5 приведены распределения концентраций ионов и аммиака вблизи микроанода радиусом $r_{\text{tip}} = 5$ мкм при межэлектродном расстоянии $S = 5$ мкм в растворе, содержащем 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂. Из полученных результатов следует, что на поверхности зонда концентрация протонов увеличивается до 45 моль/м³, что приводит к локальному увеличению концентрации электроактивных ионов серебра до 1.2 моль/м³, т.е. до 12% от концентрации нитрата серебра в объеме раствора.

Образовавшиеся на поверхности зонда протоны участвуют в гомогенной химической реакции (2) и диффундируют как к поверхности подложки, так и вдоль подложки в объем раствора электролита. При этом вдали от зонда концентрации протонов и электроактивных ионов серебра весьма малы,

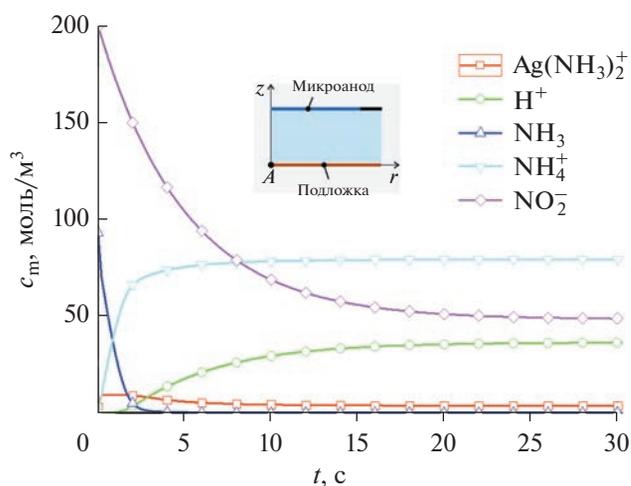


Рис. 4. Установление стационарных значений концентраций в центральной точке подложки А в растворе 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂ при $r_{\text{tip}} = 5$ мкм и $S = 5$ мкм.

что препятствует электроосаждению серебра на подложке на достаточно больших расстояниях от зонда.

Скорость локального осаждения серебра зависит от величины потока протонов к подложке. Величина полного потока протонов определяется скоростью доставки нитрит-ионов к поверхности зонда. В первом приближении, считая, что на внешней границе изолирующей оболочки зонда концентрация нитрит-ионов равна объемной, а при $r = r_{\text{tip}}$ равна нулю, полный поток нитрит-ионов прямо пропорционален величине межэлектродного расстояния S . Очевидно, что доля полного потока протонов, образующихся на микроаноде, диффундирующих к поверхности подложки, тем больше, чем меньше межэлектродное расстояние. Таким образом, величина межэлектродного зазора в зависимости от условий проведения процесса может оказывать разнонаправленное влияние на скорость локального электроосаждения серебра.

Поэтому были проведены расчеты распределений концентраций ионов и плотности тока восстановления ионов серебра на подложке при различных межэлектродных расстояниях (рис. 6–8).

Из полученных результатов следует, что концентрация протонов на поверхности зонда практически не зависит от величины межэлектродного расстояния и составляет 45 моль/м³ (рис. 6). Однако наибольшая концентрация ионов серебра на поверхности зонда заметно увеличивается при увеличении расстояния между зондом и подложкой: наименьшая концентрация Ag⁺, равная 0.25 моль/м³, достигается при $S = 2$ мкм, а наибольшая концентрация Ag⁺, равная 1.6 моль/м³,

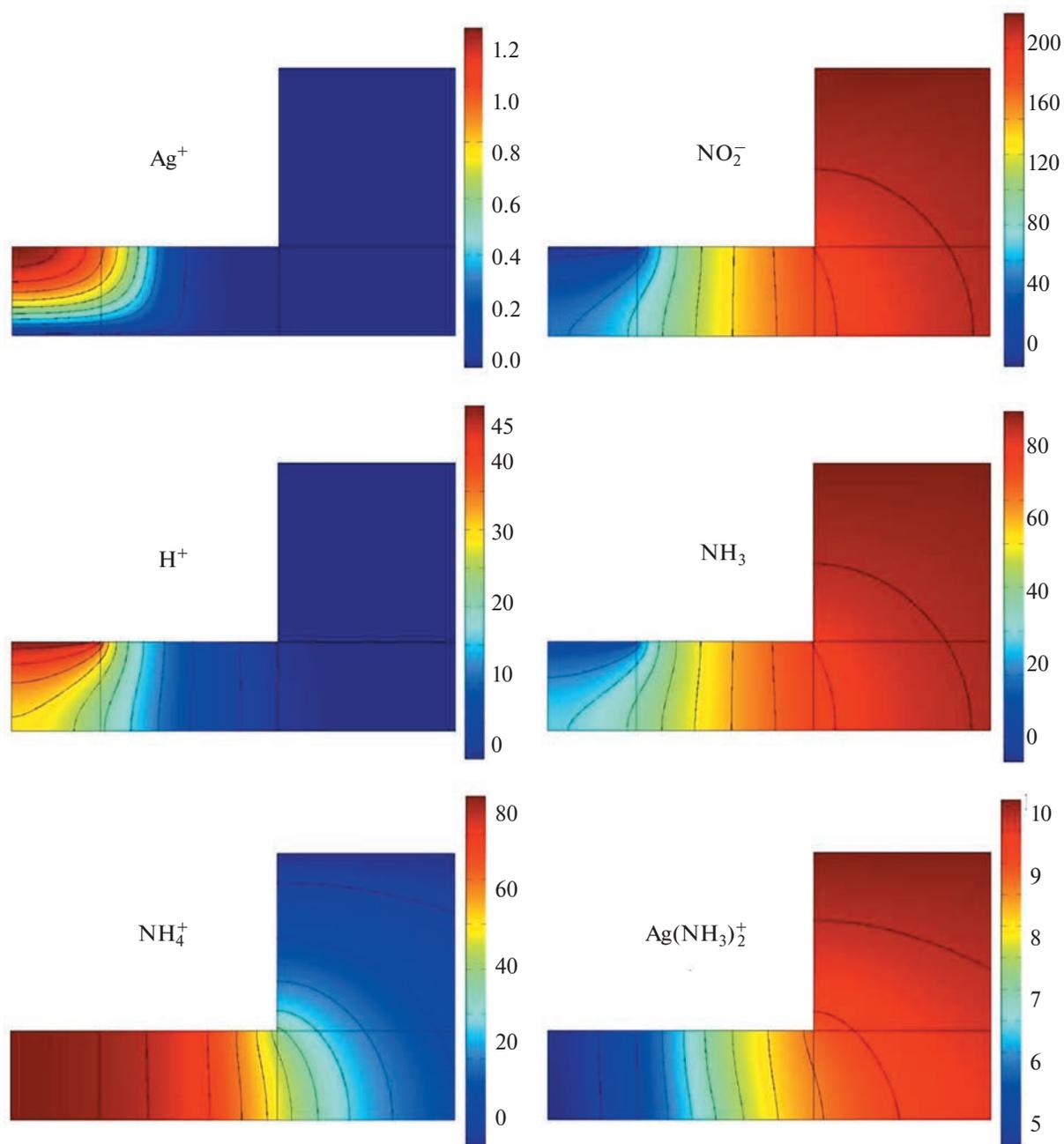


Рис. 5. Распределения концентраций вблизи зонда (микроэлектрода) радиусом $r_{\text{tip}} = 5$ мкм при межэлектродном расстоянии $S = 5$ мкм и следующих концентрациях исходных веществ: 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂. Цифры на вертикальных шкалах дают значения концентраций в моль/м³. См. схему на рис. 1б.

достигается при $S = 10$ мкм (рис. 6). Это объясняется взаимодействием процессов диффузионного переноса реагентов и продуктов электрохимических реакций и гомогенных химических реакций. При малом межэлектродном расстоянии затруднен диффузионный перенос всех сортов ионов, в том числе и нитрит-ионов, к поверхности зонда, что ограничивает скорость электрохимической

реакции (4) и количество протонов, образующихся на зонде.

Увеличение концентрации электроактивных ионов серебра на поверхности зонда обусловлено большими потоками нитрит-ионов и комплекса серебра при увеличении межэлектродного расстояния. При $S = 2$ мкм в межэлектродном пространстве преобладает диффузионный перенос

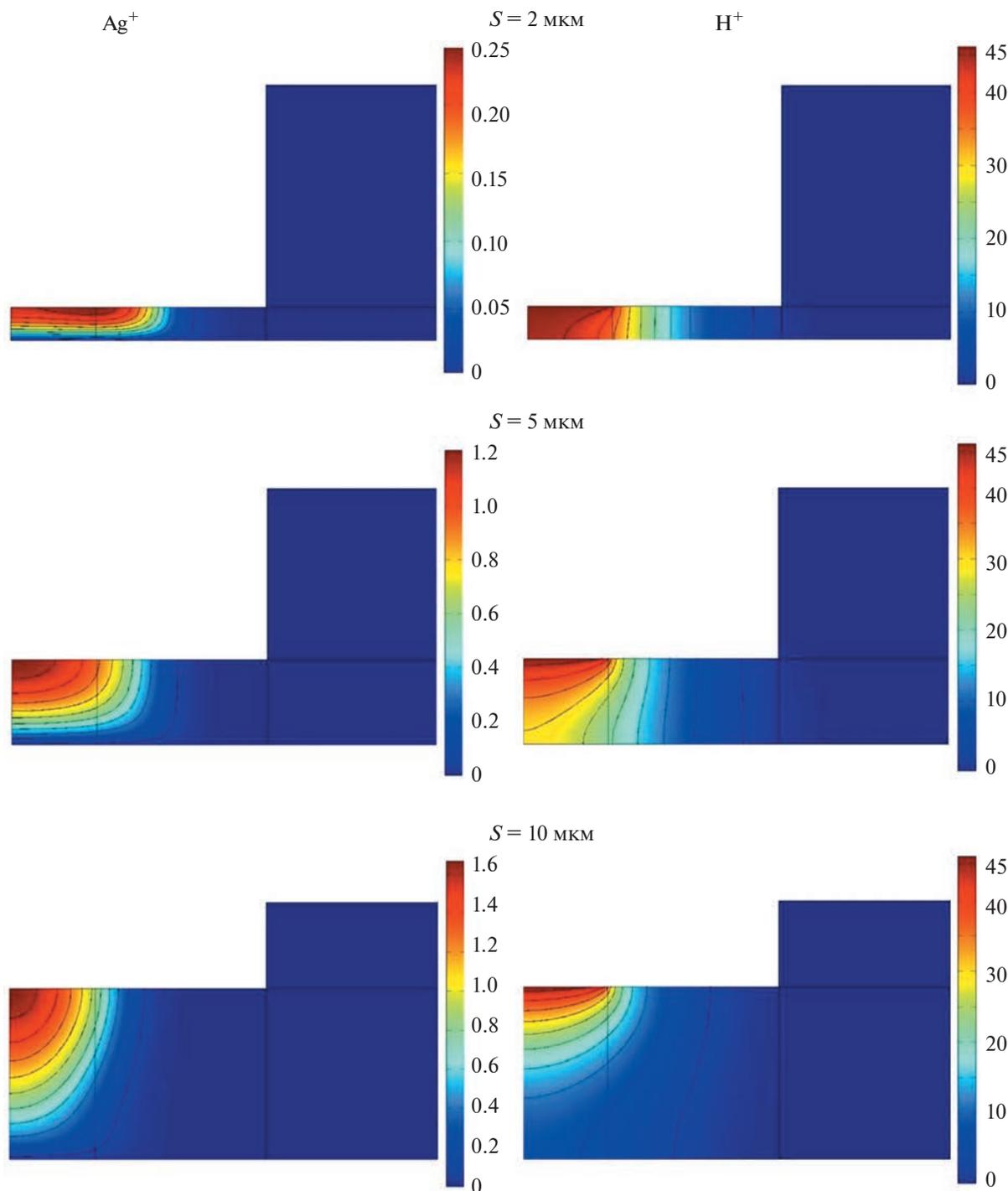


Рис. 6. Распределения концентраций ионов серебра и протонов вблизи зонда (микроанода) радиусом $r_{tip} = 5 \text{ мкм}$ в растворе $10 \text{ моль/м}^3 \text{ AgNO}_3$, $100 \text{ моль/м}^3 \text{ NH}_3$ и $200 \text{ моль/м}^3 \text{ NaNO}_2$ при различных межэлектродных расстояниях S .

NO_2^- в радиальном направлении (рис. 7), в то время как при $S = 10 \text{ мкм}$ имеет место заметный перенос нитрит-ионов и в осевом направлении, в результате которого поток нитрит-ионов к зонду

при $S = 10 \text{ мкм}$ превышает поток этих ионов при $S = 2 \text{ мкм}$ не в 5 раз, а только в 2.5 раза.

Электроактивные ионы серебра, образовавшиеся на зонде, переносятся за счет диффузии

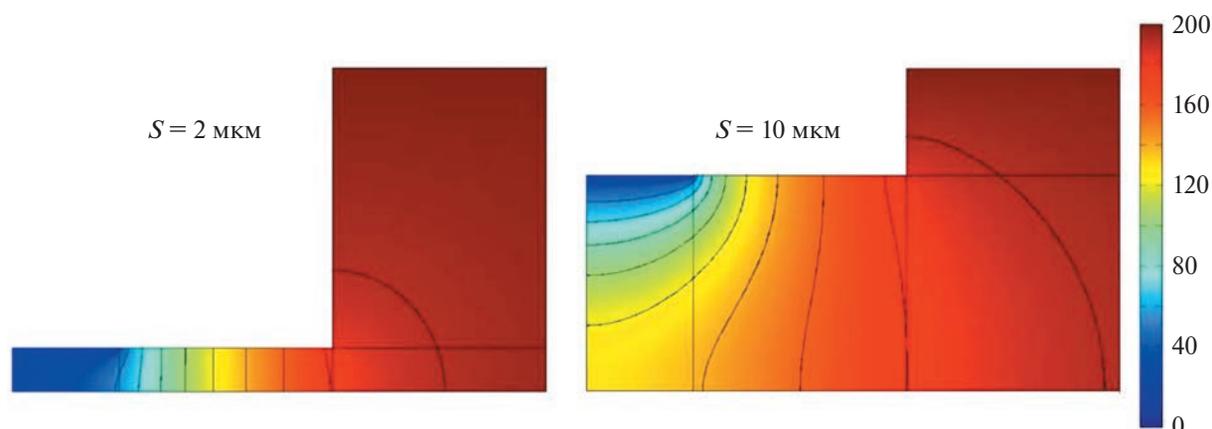


Рис. 7. Распределения концентраций нитрит-ионов вблизи зонда (микроанода) радиусом $r_{\text{tip}} = 5$ мкм в растворе $10 \text{ моль/м}^3 \text{ AgNO}_3$, $100 \text{ моль/м}^3 \text{ NH}_3$ и $200 \text{ моль/м}^3 \text{ NaNO}_2$ при различных межэлектродных расстояниях S .

как к поверхности подложки, так и в радиальном направлении, а также участвуют в гомогенной химической реакции (1). Поток этих ионов на поверхности подложки, определяющий скорость роста осадка серебра, составляет только некоторую часть от их потока на поверхности зонда, которая зависит от расстояния между электродами. Если пренебречь гомогенной химической реакцией (1) и переносом ионов серебра в радиальном направлении, то скорость роста осадка будет пропорциональна отношению $c_{\text{Ag}^+, \text{max}}/S$ (рис. 8, прямые линии). В рамках этого одномерного при-

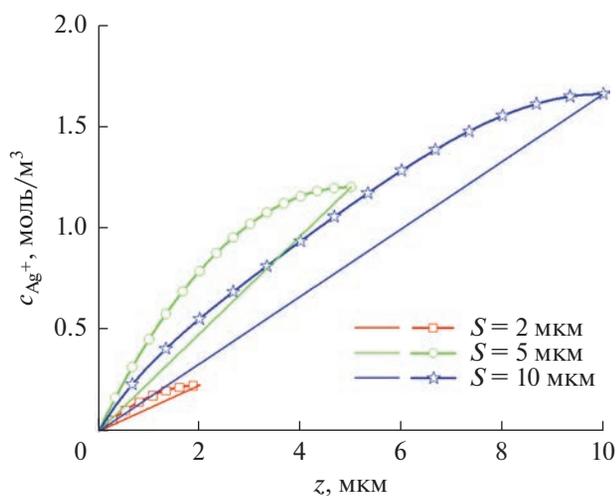


Рис. 8. Распределения концентрации ионов серебра вдоль оси зонда (рис. 1б) радиусом $r_{\text{tip}} = 5$ мкм в растворе $10 \text{ моль/м}^3 \text{ AgNO}_3$, $100 \text{ моль/м}^3 \text{ NH}_3$ и $200 \text{ моль/м}^3 \text{ NaNO}_2$ при различных межэлектродных расстояниях S (прямые линии – без учета химических реакций; кривые с маркерами – с учетом химических реакций).

ближения плотность тока осаждения серебра на подложке будет составлять 20, 38 и 25 А/м^2 при межэлектродном зазоре, равном 2, 5 и 10 мкм соответственно. В результате совокупного действия диффузионного переноса и гомогенных химических реакций в межэлектродном пространстве формируются нелинейные распределения концентраций ионов серебра, что приводит к повышению скорости роста осадка (рис. 8, кривые с маркерами).

Немонотонная зависимость плотности тока электровосстановления ионов серебра на подложке от величины межэлектродного расстояния обусловлена следующими факторами. При малом расстоянии между электродами ($S = 2$ мкм) плотность тока ограничивается скоростью подвода нитрит-ионов к зонду (микроаноду) и комплекса серебра $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, в результате распада которого образуются электроактивные ионы серебра в область, прилегающую к зонду (рис. 9). При большом расстоянии между электродами ($S = 10$ мкм) плотность тока ограничивается переходом от линейной к сферической диффузии, в результате которой существенно возрастает доля протонов, переносимых не к подложке, а в объем раствора.

На рис. 10 представлены распределения предельной плотности тока электровосстановления ионов серебра по радиусу подложки при разных межэлектродных расстояниях. При расстоянии между электродами 2 и 5 мкм преобладает линейная диффузия ионов от зонда к подложке. При этом радиус зоны роста осадка примерно в два раза больше радиуса зонда. На периферии зоны осаждения серебра распределения плотности тока при $S = 2$ и 5 мкм практически совпадают, что свидетельствует о том, что влияние факторов, увеличивающих и уменьшающих плотность тока, компенсируется. Однако при $r/r_{\text{tip}} < 2$ при малом

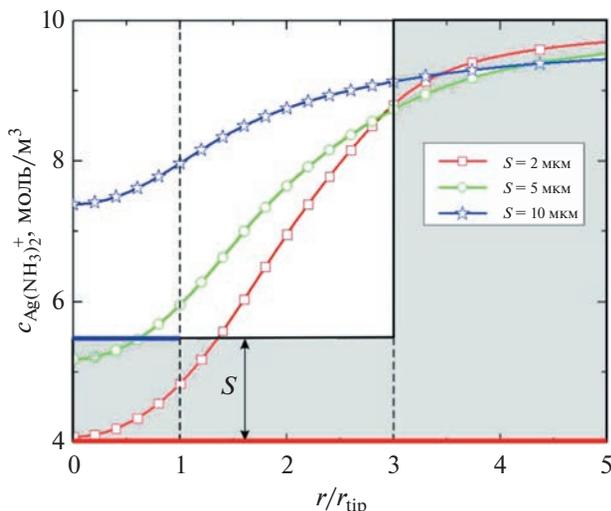


Рис. 9. Распределения концентрации неэлектроактивного комплекса серебра вдоль подложки из раствора 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂ при различных межэлектродных расстояниях *S*. Толстые линии показывают границу микроанода (синяя линия) и изоляции зонда (черная линия), заливка серым соответствует области, заполненной раствором. Пунктирные линии соответствуют радиусу зонда (при $r/r_{tip} = 1$) и внешней границе изоляции (при $r/r_{tip} = 3$). Видно, что при малых *S* затруднена доставка комплекса к зонду (его концентрация вблизи микроанода $r/r_{tip} \leq 1$ заметно меньше, чем вдали от микроэлектрода $r/r_{tip} > 3$).

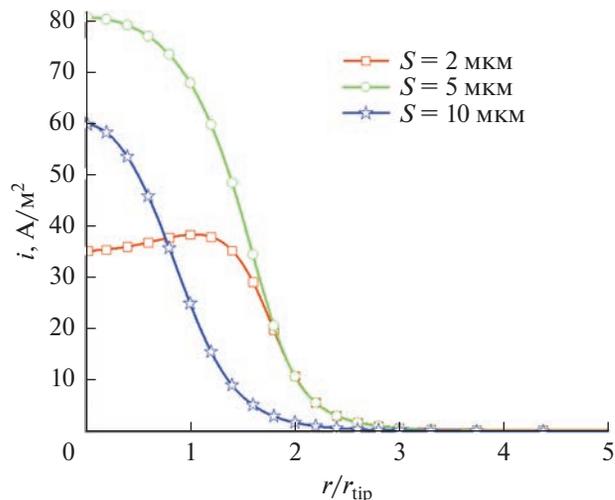


Рис. 10. Распределения плотности тока электроосаждения ионов серебра по радиусу подложки из раствора 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂ при различных межэлектродных расстояниях.

рис. 10 плотности тока приблизительно равны 40, 80 и 60 А/м², что в 2 раза больше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен теоретический анализ формирования металлических микроструктур на проводящих поверхностях применительно к использованию сканирующей электрохимической микроскопии и метода химических линз. Локальное электроосаждение серебра осуществляется из водного раствора, содержащего нитрат серебра AgNO₃, аммиак NH₃, нитрит натрия NaNO₂ и нитрат натрия NaNO₃. В результате численного моделирования процессов диффузионного переноса ионов, сопровождающегося гомогенными химическими реакциями, выявлены важные закономерности процесса. Получены зависимости равновесных концентраций всех сортов ионов, в том числе концентрации электроактивных катионов серебра, от относительной концентрации аммиака $\bar{c}_{NH_3}/\bar{c}_{AgNO_3}$. Для оценки степени локализации и скорости локального электроосаждения серебра найдены распределения концентраций ионов в межэлектродном пространстве и плотности тока восстановления ионов серебра на подложке при различных межэлектродных расстояниях. Показано, что скорость осаждения (плотность тока) немонотонно зависит от расстояния между электродами. Дано объяснение полученным результатам.

Установлен диапазон значений отношения $\bar{c}_{NH_3}/\bar{c}_{AgNO_3}$, позволяющий обеспечить высокую

межэлектродном зазоре начинают преобладать факторы, приводящие к уменьшению плотности тока. В результате затрудненной доставки нитрит-ионов и комплекса серебра при $S = 2$ мкм плотность тока при уменьшении радиуса не только не увеличивается, но даже несколько уменьшается. При $S = 10$ мкм преобладающее влияние оказывает сферическая диффузия, в результате которой приблизительно на 25% уменьшается радиус осадка, а максимальное значение плотности тока, как и при $S = 5$ мкм, достигается на осевой линии (рис. 16).

Максимальные значения плотности тока при разных значениях *S* приблизительно в 2 раза больше соответствующих значений, полученных в рамках одномерного приближения. Это хорошо согласуется с распределениями концентраций, приведенных на рис. 8. Из рис. 8 видно, что наклон кривых около подложки примерно в 2 раза больше, чем наклон прямых, соответствующих одномерному приближению. Значения плотности тока при разных *S* для одномерного приближения равны 20, 38 и 25 А/м²; по результатам

локализацию при достаточной для практического применения скорости процесса электроосаждения металла.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Тульской области в рамках научного проекта № 19-48-710008.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Madden, J.D. and Hunter, I.W., Three-dimensional microfabrication by localized electrochemical deposition, *J. Microelectromech. Syst.*, 1996, vol. 5(1), p. 24.
- Braun, T.M. and Schwartz, D.T., The emerging role of electrodeposition in additive manufacturing, *Electrochem. Soc. Interface*, 2016, vol. 25(1), p. 69.
- Давыдов, А.Д., Волгин, В.М. Электрохимическое локальное безмасковое микро/нано размерное осаждение, растворение и окислирование металлов и полупроводников. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 56. [Davydov, A.D. and Volgin, V.M., Electrochemical local maskless micro/nanoscale deposition, dissolution, and oxidation of metals and semiconductors (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56(1), p. 52.]
- Xinchao, L., Pingmei, M., Sansan, A., and Wei, W., Review of additive electrochemical micro-manufacturing technology, *Int. J. Mach. Tool. Manu.*, 2021, Art. 103848.
- Han, L., Sartin, M.M., Tian, Z.Q., Zhan, D., and Tian, Z.W., Electrochemical nanomachining, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2020, vol. 22, p. 80.
- Volgin, V.M., Kabanova, T.B., and Davydov, A.D., Modeling of local maskless electrochemical deposition of metal microcolumns, *Chem. Eng. Sci.*, 2018, vol. 183, p. 123.
- Morsali, S., Daryadel, S., Zhou, Z., Behroozfar, A., Baniasadi, M., Moreno, S., Qian, D., and Minary-Jolandan, M., Multi-physics simulation of metal printing at micro/nanoscale using meniscus-confined electrodeposition: Effect of nozzle speed and diameter, *J. Appl. Phys.*, 2017, vol. 121(21), p. 214305.
- Meltzer, S. and Mandler, D., Microwriting of gold patterns with the scanning electrochemical microscope, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, p. L82.
- De Abril, O., Mandler, D., and Unwin, P.R., Local cobalt electrodeposition using the scanning electrochemical microscope, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, p. C71.
- Hirt, L., Gruter, R.R., Berthelot, T., Cornut, R., Voros, J., and Zambelli, T., Local surface modification via confined electrochemical deposition with FluidFM, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 84517.
- Hirt, L., Ihle, S., Pan, Z., Dorwling-Carter, L., Reiser, A., Wheeler, J.M., Prolenak, R., Voros, J., and Zambelli, T., Template-free 3D microprinting of metals using a force-controlled nanopipette for layer-by-layer electrodeposition, *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 2311.
- Feng, Z., Xie, Y., and Georgescu, N.S., High-Resolution Nanoprinting Approach through Self-Driven Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166(1), p. D3200.
- Ren, W., Xu, J., Lian, Z., Yu, P., and Yu, H., Modeling and Experimental Study of the Localized Electrochemical Micro Additive Manufacturing Technology Based on the FluidFM, *Materials*, 2020, vol. 13(12), p. 2783.
- Borgwarth, K., Ricken, C., Ebling, D.G., and Heinze, J., Surface characterisation and modification by the scanning electrochemical microscope (SECM), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, p. 1421.
- Borgwarth, K. and Heinze, J., Increasing the resolution of the scanning electrochemical microscope using a chemical lens: Application to silver deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 3285.
- Radtke, V. and Heinze, J., Scanning electrochemical microscopy as a versatile tool for modifying surfaces, *Z. Phys. Chem.*, 2004, vol. 218(1), p. 103.
- Ufheil, J., Hess, C., Borgwarth, K., and Heinze, J., Nanostructuring and nanoanalysis by scanning electrochemical microscopy (SECM), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, vol. 7(17), p. 3185.
- Radtke, V., Hess, C., Souto, R.M., and Heinze, J., Electroless, electrolytic and galvanic copper deposition with the Scanning Electrochemical Microscope (SECM), *Z. Phys. Chem.*, 2006, vol. 220(4), p. 393.
- Ньюмен, Д. *Электрохимические системы*. М.: Мир, 1977.
- Сухотин, А.М. *Справочник по электрохимии*. Л.: Химия, 1981.
- Frank, M.J., Kuipers, J.A., and van Swaaij, W.P., Diffusion coefficients and viscosities of CO₂ + H₂O, CO₂ + CH₃OH, NH₃ + H₂O, and NH₃ + CH₃OH liquid mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, vol. 41(2), p. 297.
- Батлер, Дж.Н. *Ионные равновесия*. Л.: Химия, 1973.