

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING
AND INFORMATION SCIENCE**



**INFORMATION TECHNOLOGY AND
ELECTRICAL ENGINEERING -
DEVICES AND SYSTEMS,
MATERIALS AND TECHNOLOGIES
FOR THE FUTURE**

Startseite / Index:

<http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=12391>

Impressum

- Herausgeber: Der Rektor der Technischen Universität Ilmenau
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Scharff
- Redaktion: Referat Marketing und Studentische
Angelegenheiten
Andrea Schneider
- Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
Susanne Jakob
Dipl.-Ing. Helge Drumm
- Redaktionsschluss: 07. Juli 2006
- Technische Realisierung (CD-Rom-Ausgabe):
Institut für Medientechnik an der TU Ilmenau
Dipl.-Ing. Christian Weigel
Dipl.-Ing. Marco Albrecht
Dipl.-Ing. Helge Drumm
- Technische Realisierung (Online-Ausgabe):
Universitätsbibliothek Ilmenau
[ilmedia](#)
Postfach 10 05 65
98684 Ilmenau
- Verlag:  Verlag ISLE, Betriebsstätte des ISLE e.V.
Werner-von-Siemens-Str. 16
98693 Ilmenau

© Technische Universität Ilmenau (Thür.) 2006

Diese Publikationen und alle in ihr enthaltenen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Mit Ausnahme der gesetzlich zugelassenen Fälle ist eine Verwertung ohne Einwilligung der Redaktion strafbar.

ISBN (Druckausgabe): 3-938843-15-2
ISBN (CD-Rom-Ausgabe): 3-938843-16-0

Startseite / Index:

<http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=12391>

C. Jakob, U. Schmidt, F. Petzoldt

Magneto-hydrodynamic convection in micro-structures with high aspect ratio

7. Electro Processing Technologies

A convective influence of the deposition of different metals in microstructured substrates with a high aspect ratio is not possible by conventional stirring methods. The material transport in the depth of the structure is solely based on diffusion (Fig.1). The thickness of the diffusion layer corresponds approximately with the height of the structure [1]. A high magnetic field applied perpendicular to the ion current induces the Lorentz force F_L , which causes an additional convection in the hydrodynamic layer of the thickness δ_H close to the electrode. For diffusion-limited systems a decreasing thickness of the diffusion layer δ_D and an increasing deposition rate is the consequence. A secondary force, the paramagnetic force F_P , which results from the gradient of paramagnetic ions in the vicinity of the electrode surface, causes micro vortexes [2]. Especially for the co-deposition of nanoscaled particles a convective movement within the microstructure is necessary (Fig. 1).

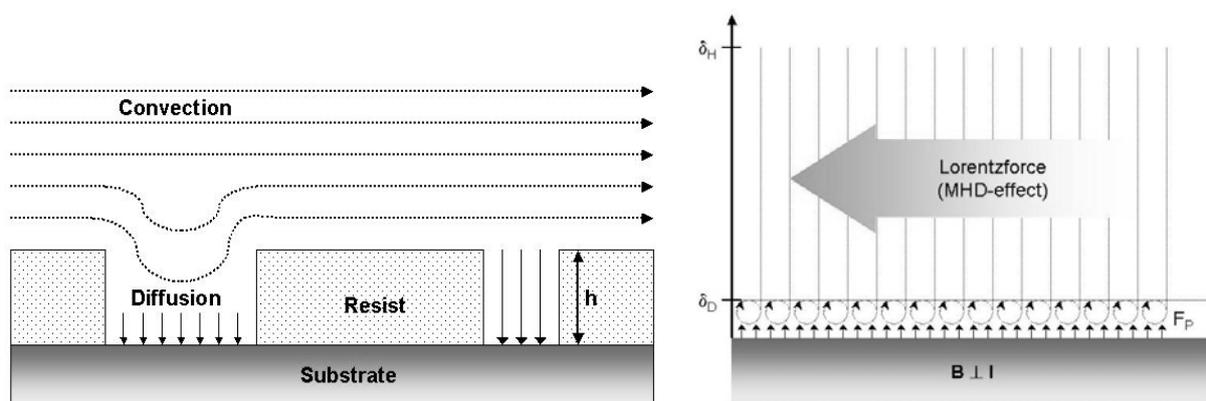


Fig. 1.: Schematic chart of the hydrodynamic conditions within a microstructure and the MHD-effect

The magneto-hydrodynamic effect (MHD) as kind of “micro-convection” was studied with a redox-electrolyte-system to avoid influences from changing electrode surfaces. To analyse the magneto-convection the limiting current density j_L was measured at

several magnetic flux densities B . With an increasing electromagnetic field (from 0T up to 5Tesla) a rising limiting current was examined.

The influence of the magnetic field on the electrochemical deposition of micro-devices was studied. Furthermore first experiments of the MHD-effect on the movement of nanoscaled particles should be presented.

1. Einleitung

Seitdem Fahidy et al. [3] 1973 die Wirkung des magneto-hydrodynamischen (MHD) – Effektes auf die elektrochemische Abscheidung erstmals darlegten, ist es zu einer regen Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der praktischen Anwendung von magnetischen Feldern in elektrochemischen Prozessen gekommen. Beschleunigung des Massetransportes, Beeinflussung des Elektrokristallisationsvorganges und der Korrosionsprozesse sind nur drei der vielzähligen Effekte des Magnetfeldes, die seitdem untersucht wurden [4]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der magneto-hydrodynamischen Konvektion an ebenen und mikrostrukturierten Elektroden mit hohem Aspektverhältnis.

Der MHD – Effekt folgt aus der Wechselwirkung von elektrischem und elektromagnetischen Feld. Zu unterscheiden sind dabei verschiedene Kraftwirkungen: die Lorentzkraft F_L , die paramagnetische Kraft F_P und die Feldgradienten-Kraft $F_{\nabla B}$.

Steht das Magnetfeld senkrecht zum Ionenstrom, so wird die Lorentzkraft

$$F_L = I \times B \quad (1)$$

induziert, welche eine Konvektion in der hydrodynamischen Schicht δ_H nahe der Elektrodenoberfläche erzeugt. Dies hat eine Verringerung der Diffusionsschichtdicke δ_D und damit eine erhöhte Abscheiderate zur Folge. Die Erzeugung einer Konvektion mittels der Lorentzkraft wird auch als klassischer MHD – Effekt bezeichnet.

Im Inneren der Diffusionsschicht führt die magnetische Energie ε_{mag} , zusammengesetzt aus paramagnetischer Kraft und Feldgradienten-Kraft, zu einer sogenannten Magnetokonvektion. Die Paramagnetische Kraft entsteht dabei aus dem Konzentrationsgradienten der paramagnetischen Ionen in der Nähe der Elektrodenoberflächen, woraus ein Gradient der magnetischen Suszeptibilität folgt [5]:

$$F_P = \chi_m \cdot \frac{B^2}{2\mu_0} \cdot \nabla c \quad (2)$$

χ_m – molare magnetische Suszeptibilität B – magnetische Flussdichte

μ_0 – magnetische Feldkonstante ∇c – Konzentrationsgradient

Abgeleitet aus (1) ergibt sich, dass die paramagnetische Kraft F_P Ionen von der Elektrode wegbewegt und somit die Abscheiderate reduziert.

Im inhomogenen Magnetfeld wirkt zusätzlich die Feldgradienten-Kraft auf die Ionen.

$$F_{\nabla B} = \chi_m \cdot \frac{c_0 B}{\mu_0} \cdot \nabla B \quad (3)$$

In homogenen magnetischen Feldern kann diese Kraft vernachlässigt werden.

Aogaki et al. [6] präsentiert in seinem Modell die paramagnetische Kraft als Ursache für die Magnetokonvektion (Fig. 1) in der Diffusionsschicht, welche bisher als konvektionsfrei betrachtet wurde. Unterschiede zwischen der Magnetokonvektion und dem klassischen MHD – Effekt liegen darin, dass die paramagnetische Kraft unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes in Bezug auf das elektrische Feld generiert wird.

In [3] stellt Fahidy einen mathematischen Ansatz vor, um den Magnetfeldeffekt zu modellieren. Für Elektroden aus nichtmagnetischem Material und einem parallel zur Kathodenoberfläche verlaufenden Magnetfeld stellt er folgenden Zusammenhang zwischen Grenzstromdichte j_L und magnetischer Flussdichte B dar:

$$j_L = j_L^0 + a_1 B^{m_1} \quad (4)$$

j_L^0 – Grenzstromdichte ohne überlagertes Magnetfeld

a, m – Konstanten

Durch Vergleiche der experimentellen Ergebnisse von Grenzstromdichten in Abhängigkeit von magnetischen Flussdichten mit verschiedenen Massetransportmodellen schätzte Fahidy die Größe der Diffusionsschicht δ_D ab, und stellte folgende Gleichung auf:

$$\delta_D = \delta^0 - a_2 B^{m_2} \quad (5)$$

δ^0 – hydrodynamische Grenzschichtdicke ohne überlagertes Magnetfeld

Chopart et al. [7] zeigten bei Versuchen der Kupferabscheidung an rotierenden Scheibenelektroden, dass das Magnetfeld einen magnetohydrodynamischen Geschwindigkeitsgradienten γ induziert, welcher übereinstimmt mit:

$$I_L = 0,678 F D^{2/3} c_\infty d^{5/3} \gamma^{1/3} \quad (6)$$

Aaboubi et al. [8] zeigten, dass:

$$\gamma = kBc_{\infty} \quad (7)$$

Folglich ist der Grenzstrom I_L proportional zu $B^{1/3} c_{\infty}^{4/3}$.

Während der klassische MHD – Effekt eine Intensivierung der Hydrodynamik im Bulk verursacht, zeigt die Magnetokonvektion einen Wirkungsbereich in Größenordnungen der Diffusionsschichtdicke besonders interessant für die Metallabscheidung in Mikrostrukturen. Diese erfolgt mit steigendem Aspektverhältnis zunehmend diffusionsgesteuert, wobei die Strukturhöhe weitgehend der Diffusionsschichtdicke entspricht (Fig. 1) [1]. Insbesondere für die Mitabscheidung von nanoskaligen Partikeln wäre eine konvektive Bewegung innerhalb der Struktur wünschenswert.

Zu diesem Zweck wurden nicht nur Grenzstrommessungen an planaren Elektroden sondern auch an Mikrostrukturen durchgeführt. Die durch die Magnetokonvektion erzeugten Mikroverwirbelungen sollten dabei einen Anstieg der Grenzströme in Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis verursachen, in denen trotz äußerlicher Rührverfahren nur ein diffusionsgesteuerter Stofftransport zu erwarten ist.

2. Experimentelles

Die Steigerung der Konvektion im Elektrolyten und der damit verbundenen Abnahme der Diffusionsschicht durch die Überlagerung eines hohen Magnetfeldes wurde mit Hilfe von Grenzstrommessungen im Redoxelektrolyt $0,2 \text{ m K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / 0,2 \text{ m K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bestimmt. Die Konzentration des Leitsalzes NaOH wurde von $0,2 \text{ m}$ bis 2 m variiert, um den Einfluss der Leitfähigkeit des Elektrolyten auf den MHD – Effekt zu bestimmen. Die Arbeitselektrode und die kombinierte Gegenelektrode wurden aus Gold hergestellt, da dieses sich in Vorversuchen als ein geeignetes, nicht ferromagnetisches Elektrodenmaterial erwiesen hat. Die Aufnahme der Stromdichtepotentialkurven zur Bestimmung des Grenzstromes erfolgte mit einem PG300 – Potentiostaten der Firma HEKA Elektronik Dr. Schulze GmbH.

Für die MHD-Untersuchungen wurde die Messzelle in der Mitte der warmen Bohrung des cryogenfreien Hochfeld-Magneten (CFM-System 5T 300H3, CRYOGENIC LIMITED, London) platziert. Der Hochfeldmagnet ist in der Lage, stufenlos ein homogenes Magnetfeld bis zu 5T zu erzeugen.

Für die Messung der Konvektion an zurückgesetzten Elektroden wurden aus mikrostrukturierten Wafern (Strukturhöhe ca 300 µm, laterale Abmessungen 50, 100, 200, 500µm) Elektroden geschnitten und mit einer Messschicht aus galvanischem Gold (Dicke ca 5 µm) gefüllt. Die Stromdichtepotentialkurven wurden dann unter den gleichen Versuchsbedingungen bestimmt, wie an den ebenen Elektroden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen der Grenzströme an den planaren Elektroden bei einem senkrecht zum elektrischen Feld stehenden magnetischen Feld ergaben einen Anstieg der Grenzstromdichte mit wachsenden Flussdichten. Der Anstieg folgt dabei näherungsweise der in der Literatur beschriebenen Abhängigkeit von $B^{1/3}$.

Die Abschätzung der Kraftwirkung durch die Lorentzkraft F_L auf einen Ladungsträger im Elektrolyten durch ein äußeres, senkrecht stehendes Magnetfeld ergibt sich wie folgt:

$$F_L = q \cdot v_i \cdot B \cdot \sin \alpha \quad (8)$$

$$v_i = u_i \cdot E \quad (9)$$

$$E = j \cdot \frac{1}{\kappa} \quad (10)$$

Setzt man die Gleichungen (9) und (10) in Gleichung (8) ein und definiert das Magnetfeld senkrecht zur Ladungsträgerbewegung ergibt sich für die Lorentzkraft auf einen Ladungsträger:

$$F_L = q \cdot u_i \cdot \frac{1}{\kappa} \cdot B \quad (11)$$

q – elektrische Ladung

v_i – Geschwindigkeit eines Ladungsträgers im elektrischen Feld

∇c – Konzentrationsgradient

u_i – Wanderungsgeschwindigkeit

E – elektrische Feldstärke

j – Stromdichte

κ - Leitfähigkeit des Elektrolyten

Wie aus Gleichung (11) ersichtlich ist die Leitfähigkeit des Elektrolyten umgekehrt proportional zur Lorentzkraft, dieser Zusammenhang wird bestätigt durch die

Grenzstrommessungen an planaren Elektroden mit einer Variation der Leitsalzkonzentration NaOH (Bild 3). Daraus ergibt sich, dass der MHD-Effekt für schwach leitfähige Elektrolyte stärker ausfällt als für Elektrolyte mit einer hohen Leitfähigkeit.

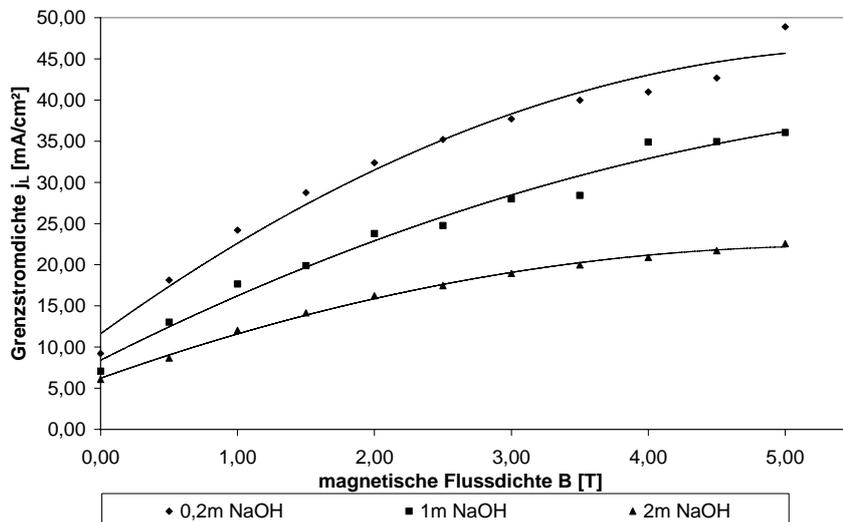


Bild 3: Kathodische Grenzstromdichten in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte bei verschiedenen Leitsalzkonzentrationen

Messungen mit einem senkrecht zum elektrischen Feld und einem parallel zum elektrischen Feld stehenden Magnetfeld ergaben, dass unabhängig von der Richtung des Feldes eine Konvektion erzeugt wird (Bild 4). Ursächlich dafür ist die paramagnetische Kraft, die unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes wirkt. Die Stärke der paramagnetischen Kraft wird maßgeblich durch die magnetische Suszeptibilität der Elektrolytionen mitbestimmt. Je höher diese ist, desto größer ist der Anteil der Magnetokonvektion an der Gesamt-MHD-konvektion.

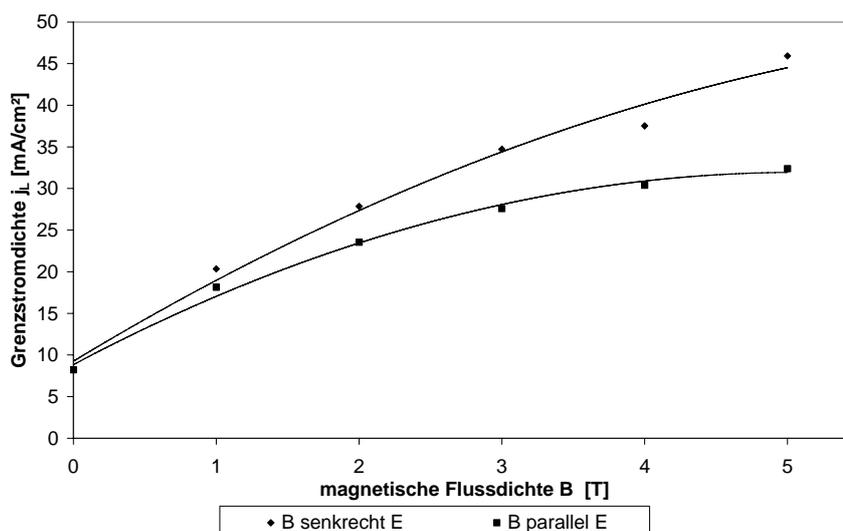


Bild 4: Kathodische Grenzstromdichten in Abhängigkeit von der Richtung und Stärke des Magnetfeldes

Die zweite Kurve in Bild 4 (B senkrecht E) zeigt die Gesamt-MHD-Konvektion aus klassischem MHD – Effekt und paramagnetischer Magnetokonvektion die entsteht, wenn das Magnetfeld senkrecht zum elektrischen Feld steht.

Ob die Gesamt-MHD-Konvektion additiv aus beiden Konvektionsarten zusammengesetzt ist, kann nach derzeitigem Stand der Arbeiten noch nicht beurteilt werden. Es ist anzunehmen, dass es zu einer Überlagerung beider Konvektionsarten kommt, da die Richtungen der erzeugten Konvektionen nicht übereinstimmen. In der Literatur [2] wird dazu beschrieben, dass der Anteil der paramagnetischen Magnetokonvektion aufgrund sehr hoher Suszeptibilitäten der Co^{2+} -Ionen im Kobaltelektrolyten so hoch ausfallen kann, dass der Anteil des klassischen MHD-Effekts vernachlässigbar klein wird.

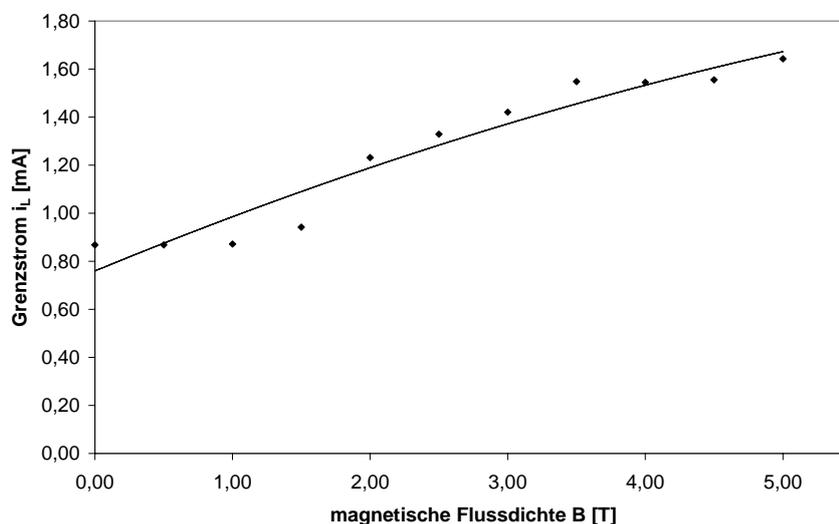


Bild 5: Kathodischer Grenzstrom gemessen in einer quadratischen Mikrostruktur ($d=500\mu\text{m}$)

Die Grenzstrommessungen an einer Mikrostruktur (Quadrat $a=500\mu\text{m}$, Tiefe $300\mu\text{m}$) ergaben auch hier einen Anstieg des Grenzstromes mit ansteigenden magnetischen Flussdichten. Der Anstieg des Grenzstromes war geringer als an nicht strukturierten Elektroden, da der klassische MHD-Effekt mit seiner Wirkung im gesamten Elektrolytvolumen einen geringeren Einfluss auf die hydrodynamischen Bedingungen hat. Der Konzentrationsgradient über der Gasamthöhe der Mikrostruktur entspricht dem der Diffusionsschichtdicke an der planaren Elektrode. Es ist anzunehmen, dass die Steigerung des Grenzstromes auf die Magnetokonvektion, die im Bereich der Diffusionsschicht wirkt, zurückzuführen ist. Um den Einfluss der beiden Konvektionsarten zu bestimmen, sind Messungen an Mikrostrukturen geplant, deren Geometrie für diese Aufgabenstellung speziell ausgewählt ist.

Zusammenfassung

Bei Untersuchungen an planaren Elektroden konnte neben dem klassischen MHD – Effekt auch eine Magnetokonvektion in der Diffusionsschicht nachgewiesen werden. Die Steigerung des Grenzstromes und damit verbunden auch des Stofftransportes konnte bei ersten Versuchen in Mikrostrukturen bestätigt werden.

Spezielle Mikrostrukturen mit definierter Geometrie und hohen Aspektverhältnissen werden gefertigt, um exaktere Messungen zur Klärung des Einflusses eines starken Magnetfeldes mit den verschiedenen Kräften auf die hydrodynamischen Bedingungen in der Struktur zu klären. Diese beeinflussen insbesondere den Einbau nanoskaliger Partikel, so dass die Wirkung auf Einbaumenge und Verteilung untersucht werden kann.

References:

- [1] K. Leydendecker, W. Bacher, K. Bade, W. Stark, Untersuchungen zum Stofftransport bei der Galvanoformung von LIGA-Mikrostrukturen, Forschungszentrum Karlsruhe, Forschungsbericht FZKA 5594 (1995) and Galvanotechnik 89 (1998) 2
- [2] A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, The 15th RIGA and 6th PAMIR Conference on fundamental and applied MHD 2005, 131
- [3] T. Z. Fahidy, Electrochimica Acta, 18 (1973), 607
- [4] R. A. Tacken, L. J. J. Janssen, Journal of applied electrochemistry 25 (1995) 1
- [5] R. O'Brien, K. Santhanam, Journal of applied Electrochemistry, 20 (1990), 427
- [6] R. Aogaki, 4th PAMIR Conference on MagnetoHydroDynamic at Dawn of third Millenium 2000, 321
- [7] J. P. Chopart, J. Douglade, P. Fricoteaux, A. Olivier, Electrochimica Acta 36 (1991) 459
- [8] O. Aaboubi, J. P. Chopart, J. Douglade, A. Olivier, C. Gabrielli, B. Tribollet, Journal of the Electrochemical Society 137 (1990) 1796

Authors:

Title first name surname	Prof. Jakob, C. Dr. Schmidt, U. Petzoldt, F.
Company, street, P.O.B.	TU-Ilmenau, Gustav-Kirchhoff-Straße 6 (Werkstoffe 1)
Zip code, city	98693, Ilmenau
Phone:	03677/693106
Fax:	03677/693104
E-mail:	christine.jakob@tu-ilmenau.de udo.schmidt@tu-ilmenau.de franziska.petzoldt@web.de