

3. Христенсен И.И., Изатт Р.М. Термохимия растворов неорганических соединений // Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. М.: Мир, 1970. 416 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. и др. Практикум по электрохимии: Учеб. пособие для хим. спец. вузов / Под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: Высш. шк., 1991. 288 с.
5. Волкова Л.А., Ермакова Н.А. Исследование и аналитическое применение гетероядерных цитратных комплексов висмута (III) и меди (II) // Вестник ТюмГУ. 2001. № 3. С. 187-192.
6. Ермакова Н.А., Волкова Л.А., Стешенцева Л.В. Термодинамические исследования образования полигетероядерных комплексов в системах Cu-Co-ЭДТА и Cu-Bi-ЭДТА // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. № 5. С. 113-115.
7. Волкова Л.А., Ермакова Н.А. Об изменении структуры комплексонатов металлов в смешанных растворах // Вестник ТюмГУ. 2003. № 2. С. 254-257.
8. Вишневецкая Г.П., Шапник М.С., Сафин Р.Ш. Исследование комплексов меди (II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой и этилендиамином методом ЭПР // Журн. неорг. химии. 1981. Т. 26. Вып. 10. С. 2781-2785.
9. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979. 268 с.
10. Порай-Кошиц М.А., Анцышкина А.С., Школьникова Л.М., Садиков Г.Г., Давидович Р.Л. Кристаллическая и молекулярная структура тригидратов бис-[(μ-этилендиаминтетраацетат) висмутата(1-)] гексааквокобальтата (II) и -никеля (II) состава $[M(H_2O)_6][Bi(\mu-Edta)]_2 \cdot 3H_2O$ // Коорд. хим. 1995. Т. 21. № 4. С. 311-317.
11. Логинов А.А., Медков М.А., Карасев В.Е., Давидович Р.Л. Соединения висмута (III) и двухвалентных металлов с комплексонами // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 11. С. 1134-1138.

Наталья Владимировна ЛАРИНА —
доцент кафедры неорганической
и физической химии,
кандидат химических наук
larina_nat@mail.ru

Вячеслав Иванович БАКАНОВ —
профессор кафедры неорганической
и физической химии,
доктор химических наук

Эльвира Талхатовна ТЕЛЕГИНА —
магистр первого года обучения
химического факультета

Тюменский государственный университет

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИНДИЯ И СЕРЕБРА С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

ELECTRODEPOSITION OF THIN FILMS OF INDIA AND SILVER WITH NANOCRYSTALLINE STRUCTURE

АННОТАЦИЯ. В работе изучен характер взаимодействия элементов в тонкодисперсной системе Ag-In. Исследована морфология поверхности полученных тонких пленок Ag, In, Ag-In. Данные пленки имеют нанокристаллическую структуру.

SUMMARY. The interaction of the elements in the finely dispersed system Ag-In was studied, as well as the morphology of the surface of thin films Ag, In, Ag-In. It was found out that these films have nanocrystalline structure.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Электроосаждение, тонкодисперсные осадки, тонкие пленки, нанокристаллическая структура.

KEY WORDS. Electrodeposition, finely dispersed deposits, thin films, nanocrystalline structure.

Современные научные исследования направлены на разработку технологий получения наночастиц, ультрадисперсных структур и нанокристаллических пленок.

Электрохимические методы осаждения металлов позволяют получить покрытия различной толщины (от долей микрона до нескольких микрон) на металлических и неметаллических изделиях, а также дают возможность контролировать состав и качество получаемых пленок [1], [2], [3]. Регулируя параметры осаждения можно получать не только пленки нанометровой толщины, но и пленки, имеющие наноструктуру.

Для исследования процессов зарождения новых фаз, являющихся основой получения пленочных покрытий и гальванических осадков с заданными свойствами, находит широкое применение метод инверсионной вольтамперометрии. Данный метод может быть использован при изучении формирования тонких слоев осадков, обнаружения и идентификации фаз, интерметаллических и химических соединений [4], [5].

Работа посвящена изучению формирования тонкодисперсных систем при электроосаждении серебра и индия и исследованию поверхностной структуры полученных тонких пленок Ag, In, Ag-In.

Сплавы серебра с индием нечувствительны к воздействию сероводорода и служат для создания высококачественных зеркальных поверхностей. Увеличение содержания индия в покрытиях приводит к значительному улучшению антифрикционных свойств [6].

Для получения блестящих покрытий необходимо создать условия формирования зерен сферической формы, что связано с малым размером первоначально образующихся кристаллитов.

Поскольку условия электроосаждения оказывают влияние на свойства получаемого осадка, большое значение имеет выбор электролита и условий осаждения.

Изучение электроосаждения Ag, In и системы Ag-In проводили из кислых и щелочных растворов.

Экспериментальная часть. Исследования выполнены на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в комплекте с электронным самописцем «Графит-2».

В работе использована трехэлектродная электрохимическая ячейка. Рабочий электрод — стеклоуглеродный (СУ); вспомогательный электрод — платиновая пластинка 2×1 см. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Определение оптимальных условий электроосаждения металлов и изучение их взаимодействия при совместном электроосаждении проводили методом инверсионной вольтамперометрии.

В качестве электролитов использовали: 1 моль/дм³ ацетатный раствор роданида калия (рН=3,4) и цитратно-аммиачный раствор состава 0,3 моль/дм³ (NH₄)₃Cit+NH₄OH (рН=10,5).

Электроосаждение тонких пленок Ag, In и Ag-In проводили на полированную медную подложку при постоянном токе. В раствор электролита была введена поверхностно-активная добавка — ПА1, что привело к изменению качества пленок, их поверхность стала блестящей.

Поверхностная структура пленок была исследована методом атомно-силовой микроскопии с использованием сканирующего зондового микроскопа «NTEGRA-AURA».

Результаты и обсуждение. Анализ зависимостей токов растворения и количества электричества, эквивалентного количеству осадка, показал, что совместное осаждение индия и серебра из кислых растворов возможно при потенциале $-0,86$ В.

Для изучения взаимовлияния элементов были сняты инверсионные вольт-амперные кривые растворения индия при различных концентрациях ионов серебра в растворе ($E_s = -0,86$ В). Серия кривых приведена на рис. 1.

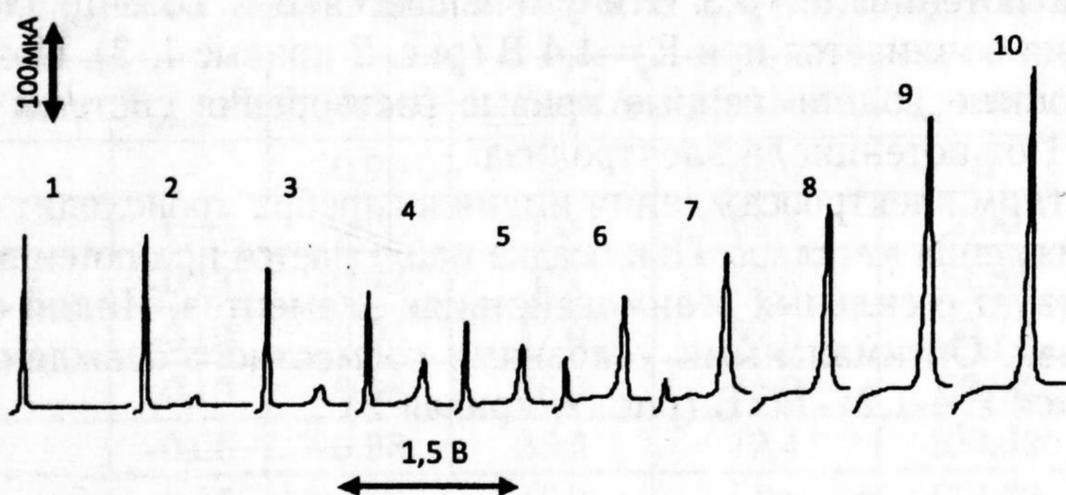


Рис. 1. Инверсионные вольтамперные кривые растворения, полученные при совместном осаждении серебра и индия из раствора роданида калия. $C_{\text{In(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $C_{\text{Ag(I)}}$, моль/дм³: 1) 0; 2) $1 \cdot 10^{-4}$; 3) $2 \cdot 10^{-4}$; 4) $3 \cdot 10^{-4}$; 5) $5 \cdot 10^{-4}$; 6) $1 \cdot 10^{-3}$; 7) $2 \cdot 10^{-3}$; 8) $3 \cdot 10^{-3}$; 9) $4 \cdot 10^{-3}$; 10) $5 \cdot 10^{-3}$

Введение в раствор ионов серебра приводит к регистрации пика при потенциале, положительнее потенциала растворения индия и отрицательнее потенциала растворения серебра. Данный пик соответствует растворению новой фазы, состоящей из индия и серебра. Увеличение концентрации серебра в растворе приводит к уменьшению пика растворения индия и росту пика растворения осадка индий-серебро. При соотношении концентраций $C_{\text{In(III)}} : C_{\text{Ag(I)}} = 1:4$ пик, соответствующий растворению индия исчезает, пик бинарного осадка при дальнейшем увеличении концентрации серебра растет. Следовательно, происходит образование твердого раствора на основе серебра.

Данные изучения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние серебра на ход растворения индия с поверхности СУ-электрода
 $C_{\text{In(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $W = 0,05$ В/с, $t_s = 20$ с, $E_s = -0,86$ В

$C_{\text{Ag(I)}}$, моль/дм ³	$E_n(\text{In})$, В	$E_{n(\text{ос.})}$, В	$I_n(\text{In})$, мкА	$I_{n(\text{ос.})}$, мкА	$Q_{\text{ос.}}$, мкКл	$Q(\text{In})$, мкКл
	-0,68	—	213,0	0	0	162,42
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,68	-0,23	195,0	8,0	11,57	150,46
$2 \cdot 10^{-4}$	-0,68	-0,22	156,4	22,8	31,83	124,42
$3 \cdot 10^{-4}$	-0,68	-0,22	117,6	48,8	71,89	83,66

Окончание табл. 1

$5 \cdot 10^{-4}$	-0,68	-0,21	100,0	65,2	83,66	57,52
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,68	-0,20	60,8	110,0	146,41	41,83
$2 \cdot 10^{-3}$	-0,68	-0,19	38,0	158,0	245,49	20,46
$3 \cdot 10^{-3}$	-0,68	-0,19	15,0	207,0	364,16	9,81
$4 \cdot 10^{-3}$	—	-0,18	0	299,0	403,0	0
$5 \cdot 10^{-3}$	—	-0,18	0	356,0	423,57	0
$6 \cdot 10^{-3}$	—	-0,17	0	370,0	445,81	0

Дальнейшие исследования были направлены на изучение взаимодействий элементов в тонкодисперсной бинарной системе Ag-In, электроосажденной из щелочного электролита.

Зависимость количества электричества, эквивалентного количеству осадка индия и серебра, от потенциала электролиза показала, что осаждение серебра начинается при потенциале -0,3 В и уменьшается при потенциале -1,4 В, а осаждение индия начинается при $E_3 = -1,4$ В (рис. 2 кривые 1, 3). Поэтому были сняты инверсионные вольтамперные кривые растворения системы Ag-In при соотношении 1:1 от потенциала электролиза.

При совместном электроосаждении индия и серебра происходит сближение потенциалов осаждения металлов. Пик осадка наблюдается при потенциале -0,6 В, что свидетельствует о сильных взаимодействиях элементов. Индий осаждается с деполяризацией. Оптимальными условиями совместного осаждения серебра и индия являются $E_3 = -1,2 \div -1,5$ В (рис. 2, кривая 2).

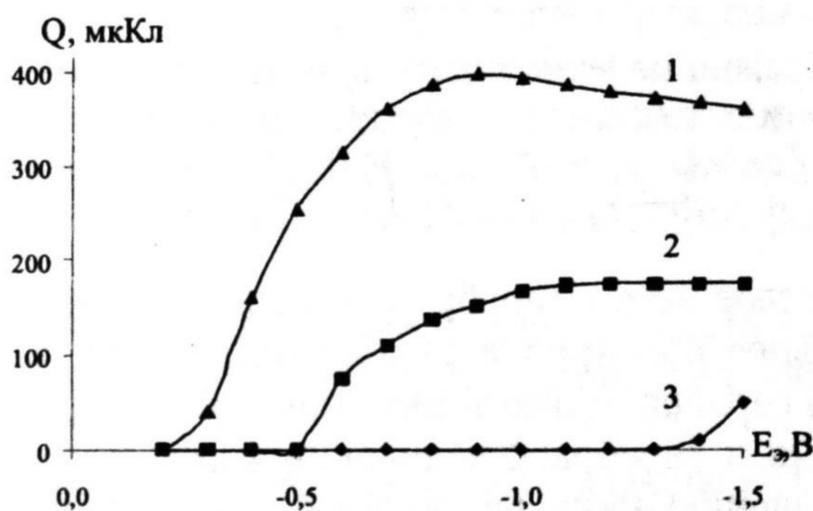


Рис. 2. Зависимость количества электричества, эквивалентного количеству осадка серебра (1), индия (3), серебра и индия при соотношении концентраций 1:1 (2) на электроде от потенциала электролиза

Первоначально было изучено образование бинарного осадка на основе серебра. Для этого регистрировали инверсионные вольтамперные кривые растворения при постоянной концентрации серебра и изменяющейся концентрации индия. Результаты представлены в табл. 2.

Добавление в раствор, содержащий ионы серебра, небольшого количества индия приводит к росту пика серебра и сдвигу потенциала его растворения в отрицательную область. Данный пик соответствует растворению осадка серебро-индий. При соотношении концентраций $C_{Ag(I)} : C_{In(III)} = 2:1$ пик осадка останавливается в росте и при дальнейших добавках индия появляется пик растворения индия, не вошедшего в новую фазу. Это свидетельствует об образовании интерметаллического соединения.

Методика изучения формирования системы In-Ag ничем не отличалась от вышеописанной. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Таблица 2

Влияние индия на ход растворения серебра с поверхности СУ-электрода
 $C_{Ag(I)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $W = 0,05$ В/с, $t_s = 20$ с, $E_s = -1,2$ В

$C_{In(III)}$, моль/дм ³	$E_{n(oc.)}$, В	$E_n(In)$, В	$E_n(Ag)$, В	$I_{n(oc.)}$, мкА	$I_n(Ag)$, мкА	$I_n(In)$, мкА
0	—	—	0,005	0	71,0	0
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,03	—	—	86,8	0	0
$2 \cdot 10^{-4}$	-0,05	—	—	88,8	0	0
$3 \cdot 10^{-4}$	-0,05	—	—	98,4	0	0
$5 \cdot 10^{-4}$	-0,05	—	—	120,2	0	0
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,05	-0,98	—	121,4	0	9,0

Таблица 3

Влияние серебра на ход растворения индия с поверхности СУ-электрода
 $C_{In(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $W = 0,05$ В/с, $t_s = 20$ с, $E_s = -1,5$ В

$C_{Ag(I)}$, моль/дм ³	$E_{n(oc.)}$, В	$E_n(In)$, В	$I_{n(oc.)}$, мкА	$I_n(In)$, мкА	$Q_{oc.}$, мкКл	$Q(In)$, мкКл
0	-	-0,98	0	43,6	0	50,41
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,14	-0,98	1,0	64,4	2,00	71,07
$2 \cdot 10^{-4}$	-0,13	-0,98	7,6	59,4	14,88	68,60
$3 \cdot 10^{-4}$	-0,10	-0,98	17,0	52,0	30,77	59,62
$5 \cdot 10^{-4}$	-0,10	-0,98	26,0	48,0	60,58	44,23
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,06	-0,98	36,2	12,4	109,62	14,42
$2 \cdot 10^{-3}$	-0,05	—	46,0	0	176,79	0
$3 \cdot 10^{-3}$	-0,05	—	46,2	0	180,20	0

На основании полученных данных построили кривые зависимости количества электричества от соотношения концентраций индия и серебра (рис. 3). Количество электричества, эквивалентное количеству осадка индия, увеличивается после первой добавки серебра, так как серебро создает дополнительные центры кристаллизации для индия, а затем уменьшается в связи с образованием осадка индий-серебро (кривая 2). Количество электричества, эквивалентное количеству осадка In-Ag увеличивается с ростом концентрации серебра в растворе, затем при соотношении концентраций $C_{In(III)}:C_{Ag(I)} = 1:2$ выходит на постоянную величину (кривая 1). Следовательно, при данном соотношении происходит образование фазы интерметаллического соединения.

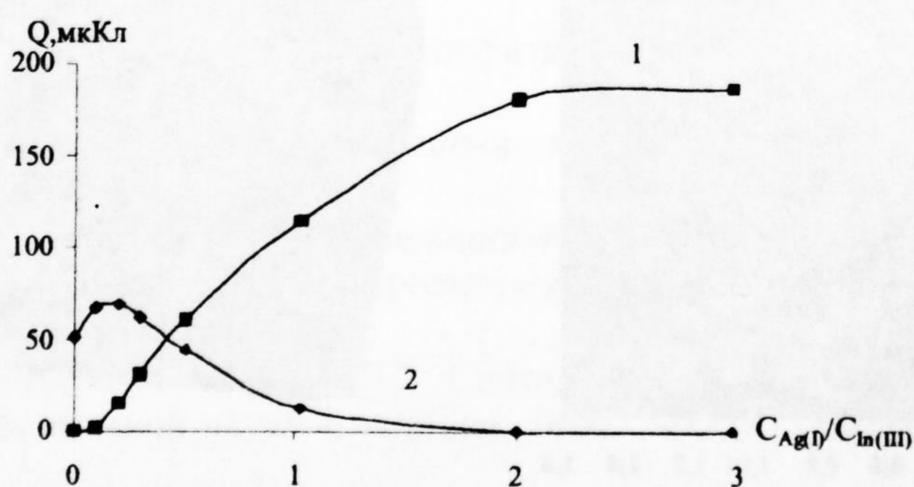


Рис. 3. Зависимость количества электричества, эквивалентного количеству осадка серебро-индий (1), индия (2) на электроде от соотношения концентраций серебра и индия в растворе; $C_{In(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Для проведения исследований микроструктуры поверхности были получены тонкие пленки Ag, In и Ag-In электроосаждением из цитратно-аммиачного электролита с добавкой 0,1 моль/дм³ ПА 1.

Плотность тока 5 мА/см², время осаждения 20 мин. Толщина пленок не превышала 1 мкм.

На поверхности пленки серебра (рис. 4) можно выделить образования в виде фигур роста с различным диаметром основания и сросшиеся зерна размерами от 45 до 100 нм. Высота фигур роста над поверхностью пленки колеблется в диапазоне от 20 до 80 нм.

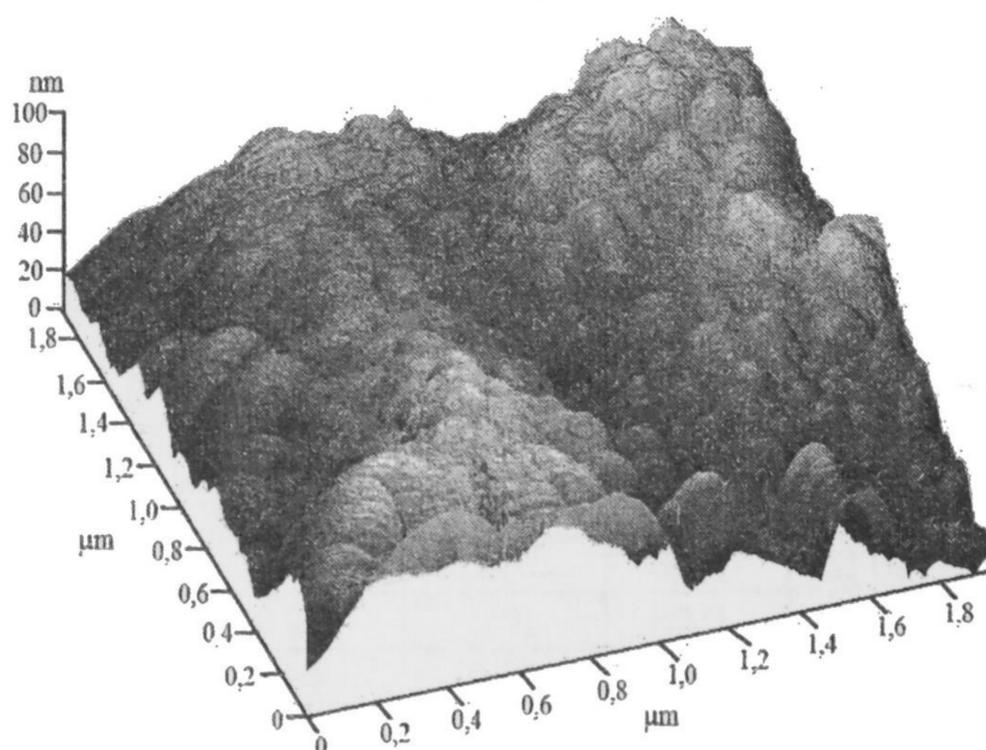


Рис. 4. Морфология поверхности пленки серебра; $C_{Ag(I)}=0,01$ моль/дм³; поле сканирования 1,8×1,8 мкм

Анализируя фотографии тонких пленок индия (рис. 5), можно отметить, что наблюдаются зерна округлой формы, примерно одинакового размера от 50-100 нм, они начинают срастаться и образуют фигуры роста.

Важным фактором, действующим в тонкопленочных материалах, является склонность к появлению кластеров. Облегчение миграции кластеров вдоль поверхности и по границам раздела, а также наличие сил притяжения между ними, часто приводят к процессам самоорганизации кластерных структур [7]. Возможно, именно кластерный механизм лежит в основе фигур роста.

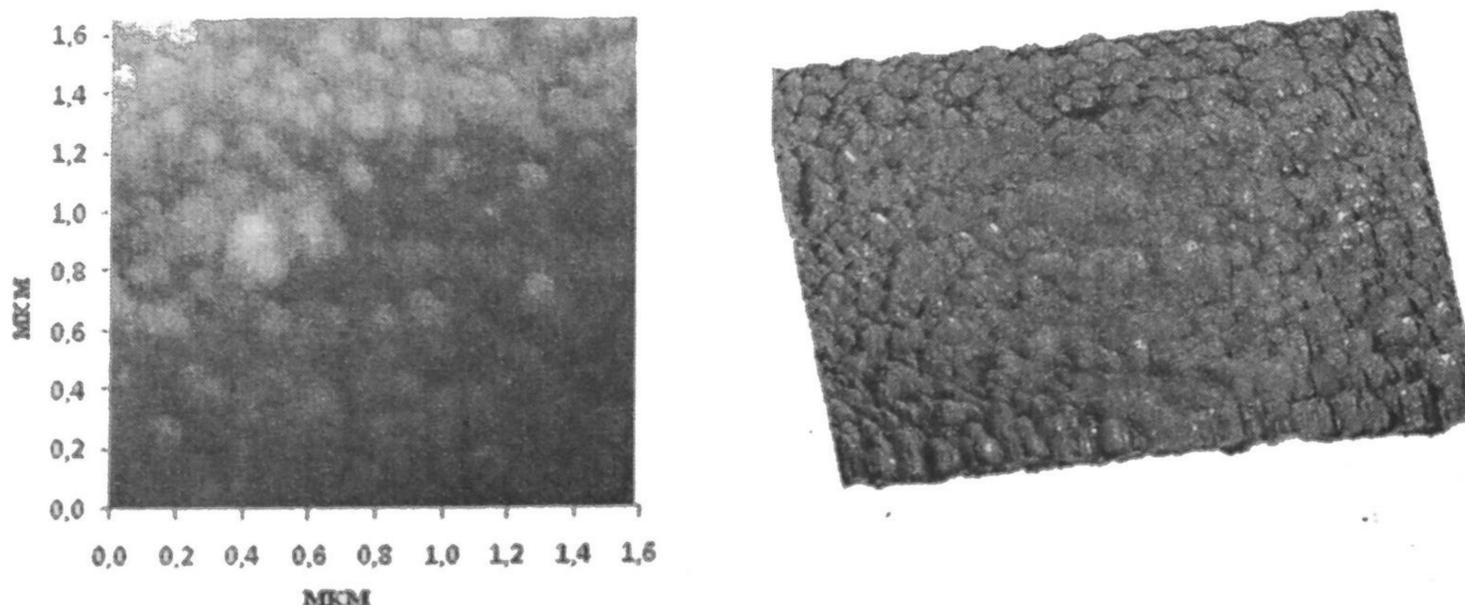


Рис. 5. Морфология поверхности пленки индия; $C_{In(III)}=0,01$ моль/дм³ поле сканирования 1,6×1,6 мкм

Изучение микроструктуры совместного осаждения Ag-In (рис. 6) показало, что на поверхности можно выделить два типа структурной неоднородности: зерна неправильной формы размером от 22 нм и кристаллиты размером 103 нм×182 нм. Межзеренные границы четко выражены.

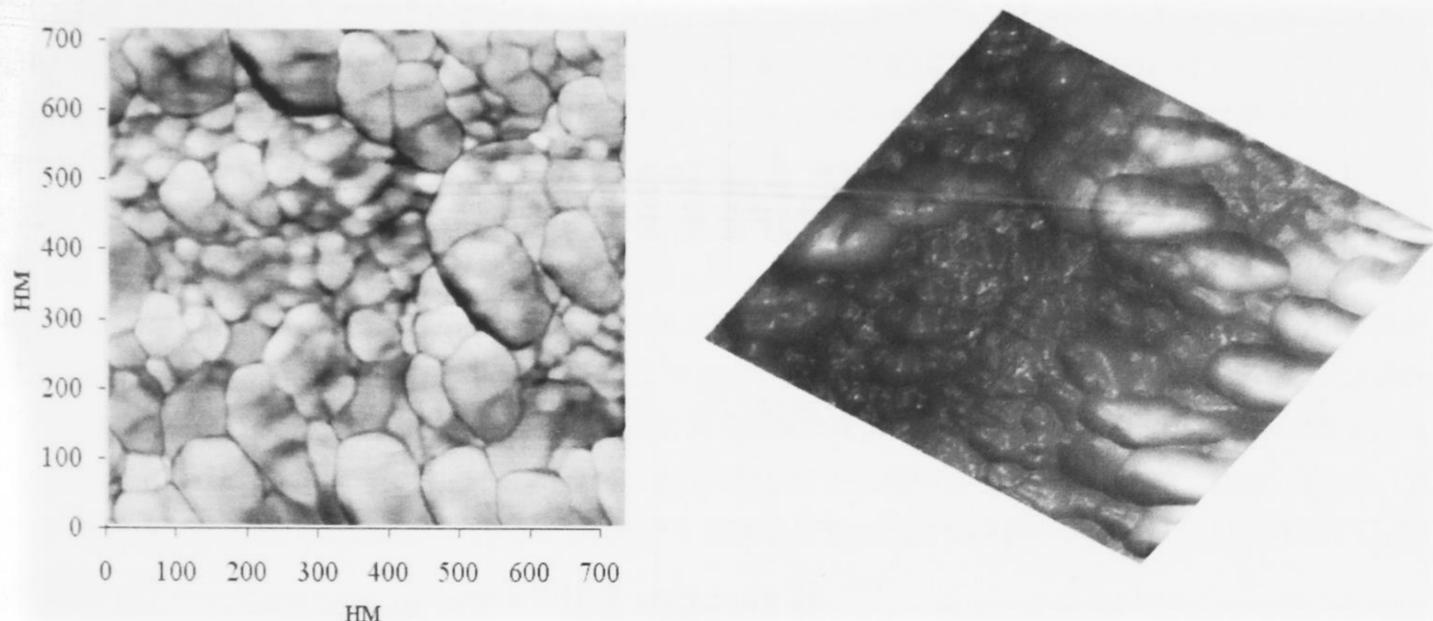


Рис. 6. Морфология поверхности пленки индий-серебро; $C_{Ag(I)}:C_{In(III)}=2:1$; поле сканирования 700×700 нм

Выводы

1. Изучен характер взаимодействия элементов в тонкодисперсной системе, полученной при совместном осаждении серебра и индия. Показано, что при электроосаждении металлов из ацетатного раствора роданида калия образуется твердый раствор на основе серебра, а из цитратно-аммиачного раствора — интерметаллическое соединение.

2. Проведены исследования поверхностей пленок электролитически осажденных серебра, индия и сплава серебро-индий. Показано, что формируются блестящие пленки с нанокристаллической структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 915-933.
2. Solomun, T., Kautek, W. Electrodeposition of Bi and Ag phases in nanometric-sized zero-dimensional STM-formed cavities on gold (111) // Electrochim. Acta. 2001. V. 47. P. 679-687.
3. Milchev, A., Heerman, L. Electrochemical nucleation and growth of nano- and microparticles: some theoretical and experimental aspects // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. P. 2903-2913.
4. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982. 245 с.
5. Вольтамперометрия и электроосаждение металлов: М-лы межвуз. научн. конф. Тюмень, 2005. 97 с.
6. Доброволска Ц., Крастев И., Циелонка А. Электроосаждение сплава серебро-индий из цианидно-гидроксидных электролитов // Электрохимия. 2008. Том 44. № 6. С. 730-737.
7. Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий // Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 2. С. 119-130.