

19.10.2009

Электроосаждение и химическое осаждение металлов,
неорганических полупроводников и полимеров на подложки из растворов.

Темплатируемое осаждение упорядоченных ансамблей
наноразмерных объектов.

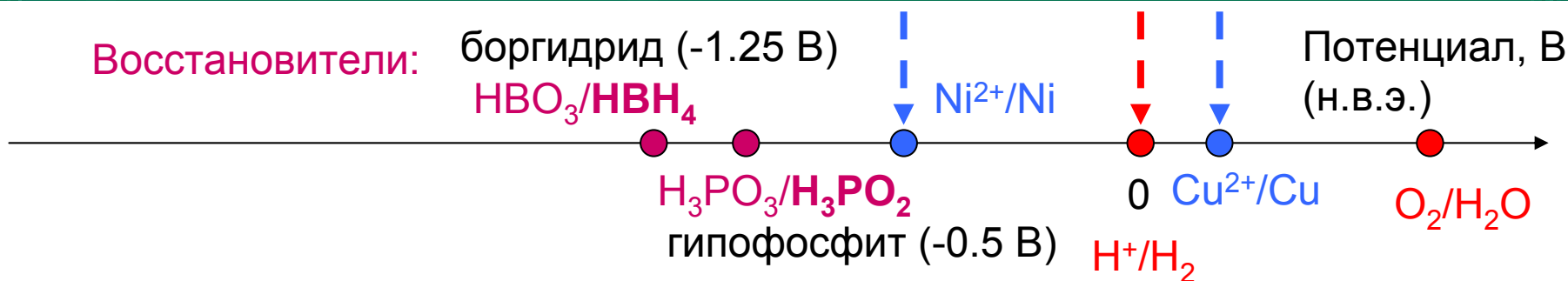
Кулонометрический мониторинг.

«Химическое» (бестоковое) осаждение – electroless deposition

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,35	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,50
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

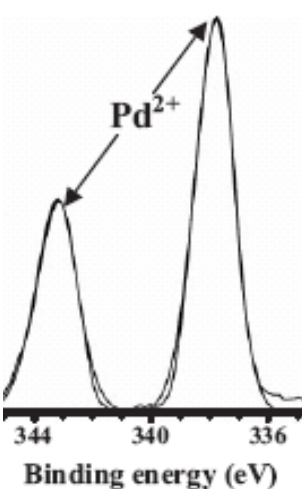
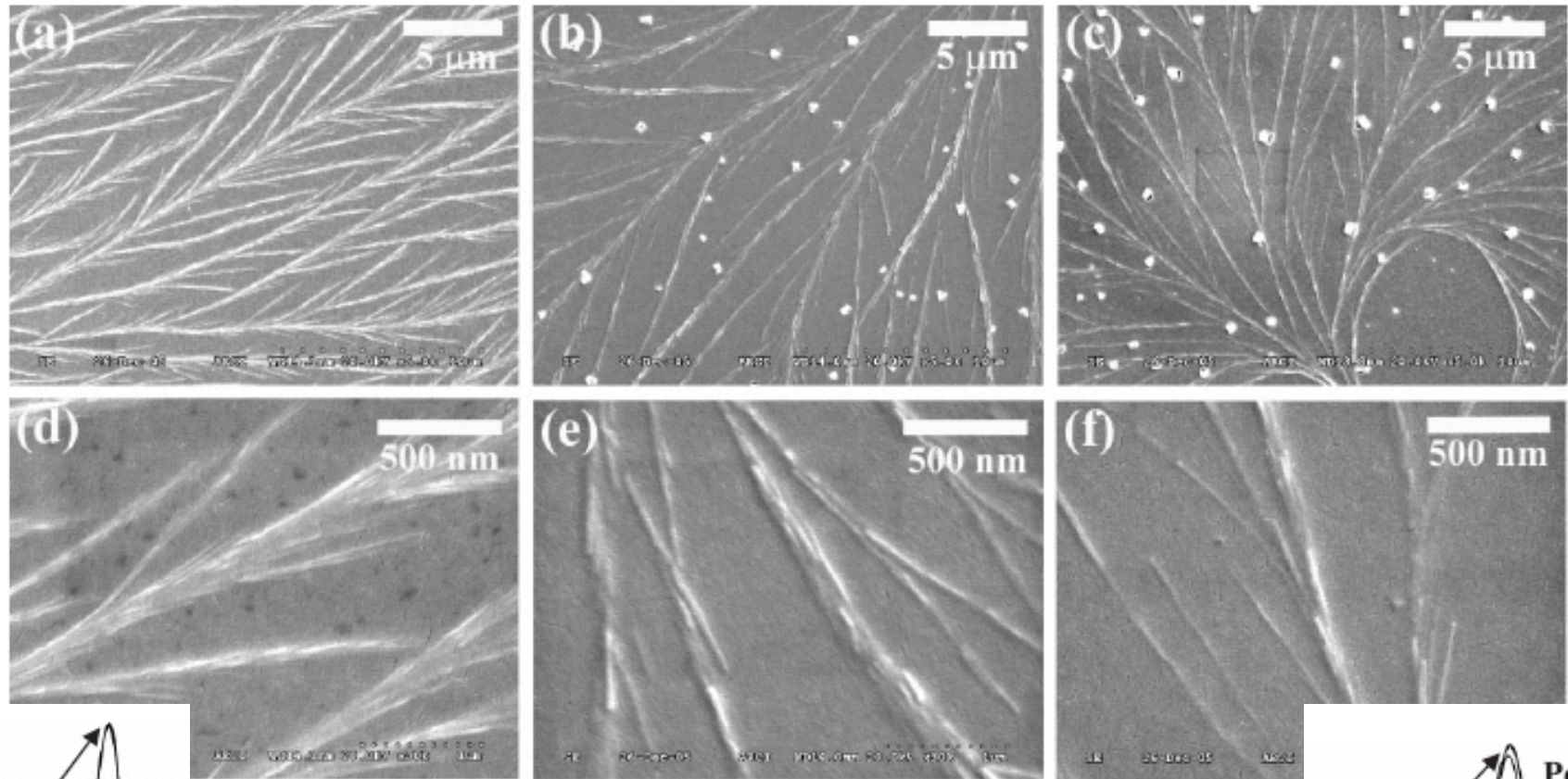
Восстановительная активность металлов (способность отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (способность присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.



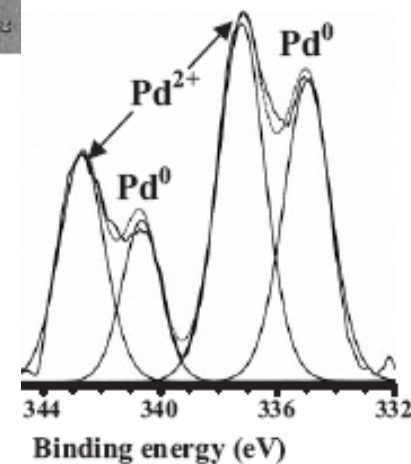
Управление: температура, природа восстановителя, концентрации

Проблемы: не единственный твердый продукт; низкая контролируемость

Химическое осаждение – восстановление полимерной матрицы



Контроль: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)

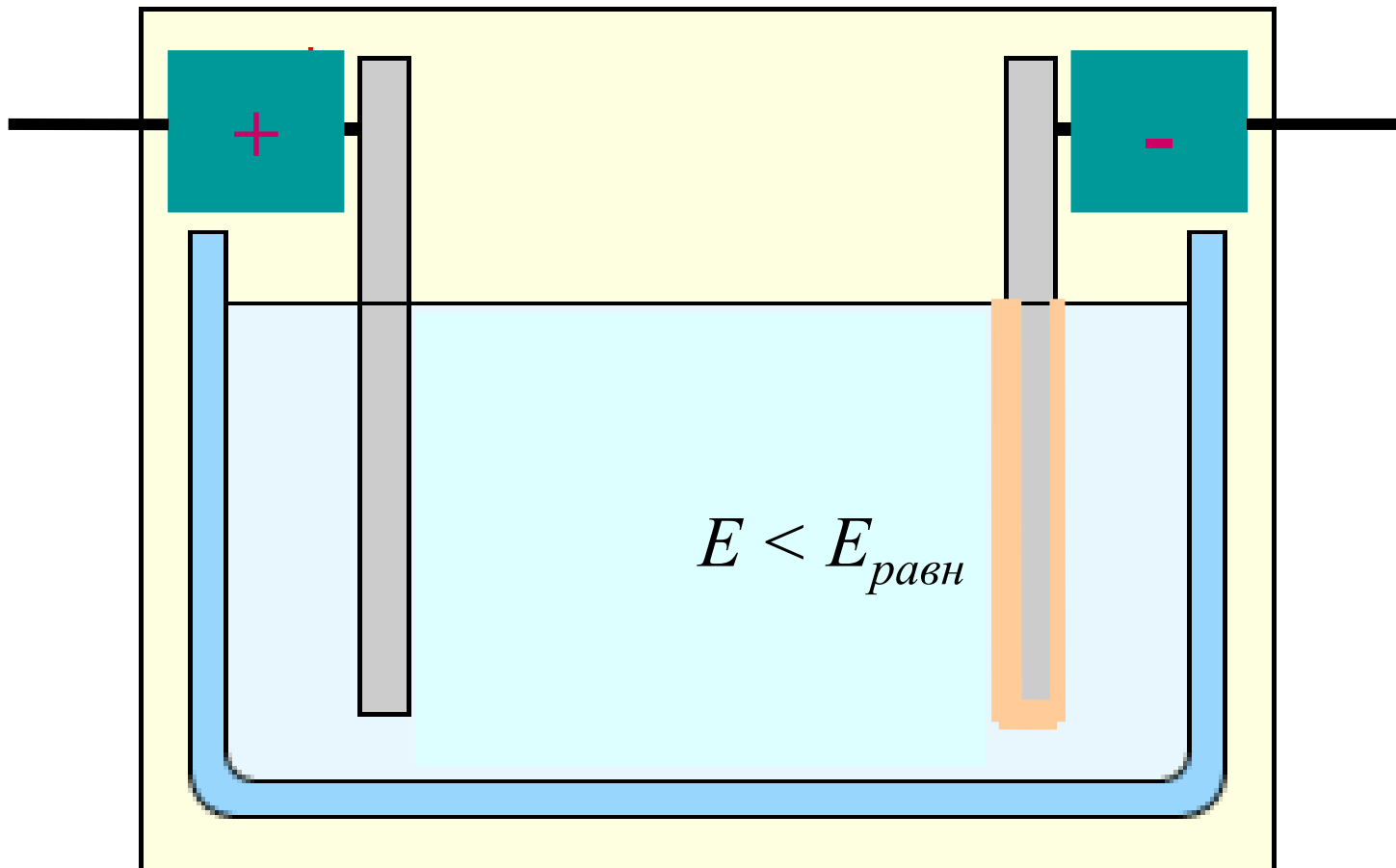


Фарадей: законы электролиза, 1833-1834

$$Q = n \cdot F \cdot M \quad (F = 96485.309 \pm 0.029 \text{ Кл/Г-ЭКВ})$$

Нернст: зависимость равновесного потенциала от состава раствора, 1889

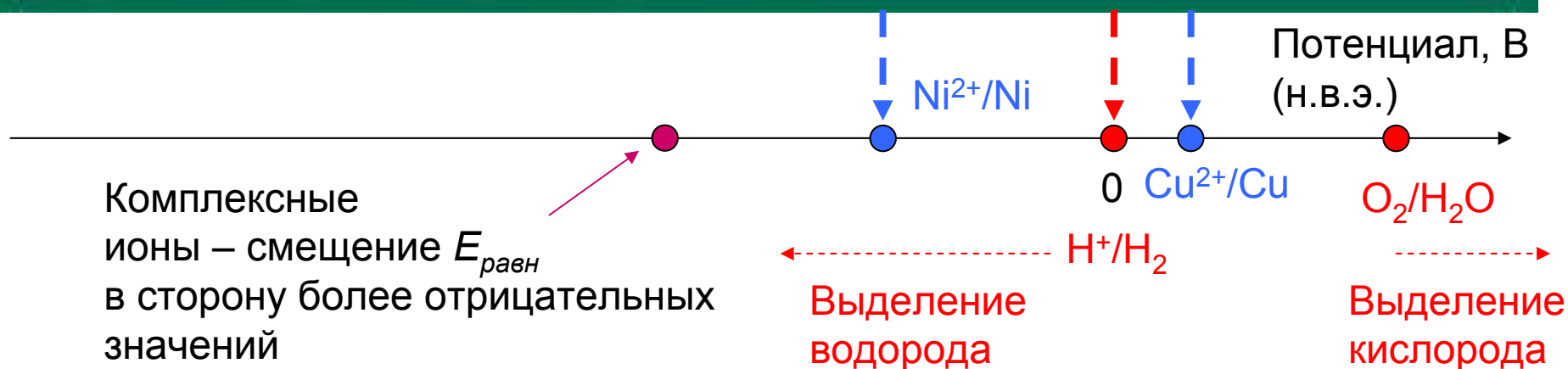
$$M^{z+} + z\bar{e} = M; \quad E_{\text{равн}} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^z}$$



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,50
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.

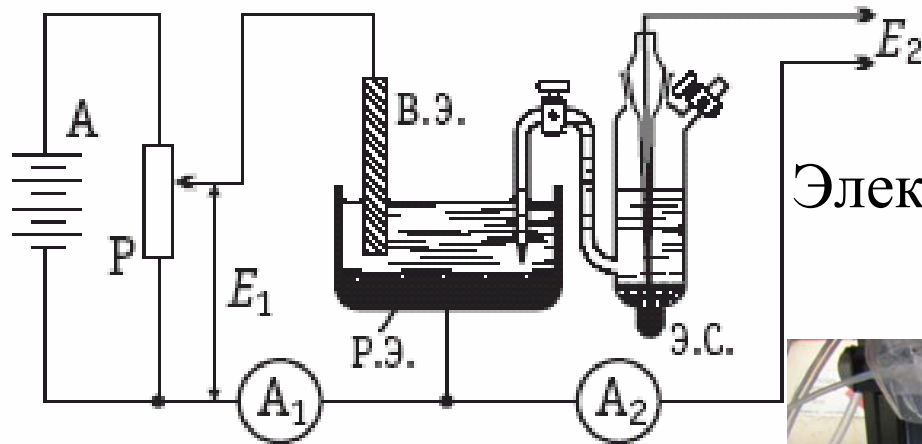


1. Электролиты на основе простых солей.
2. Электролиты на основе комплексных соединений.
3. Электролиты с блескообразующими добавками.

Электролиты на основе неводных растворителей и низкотемпературных расплавов

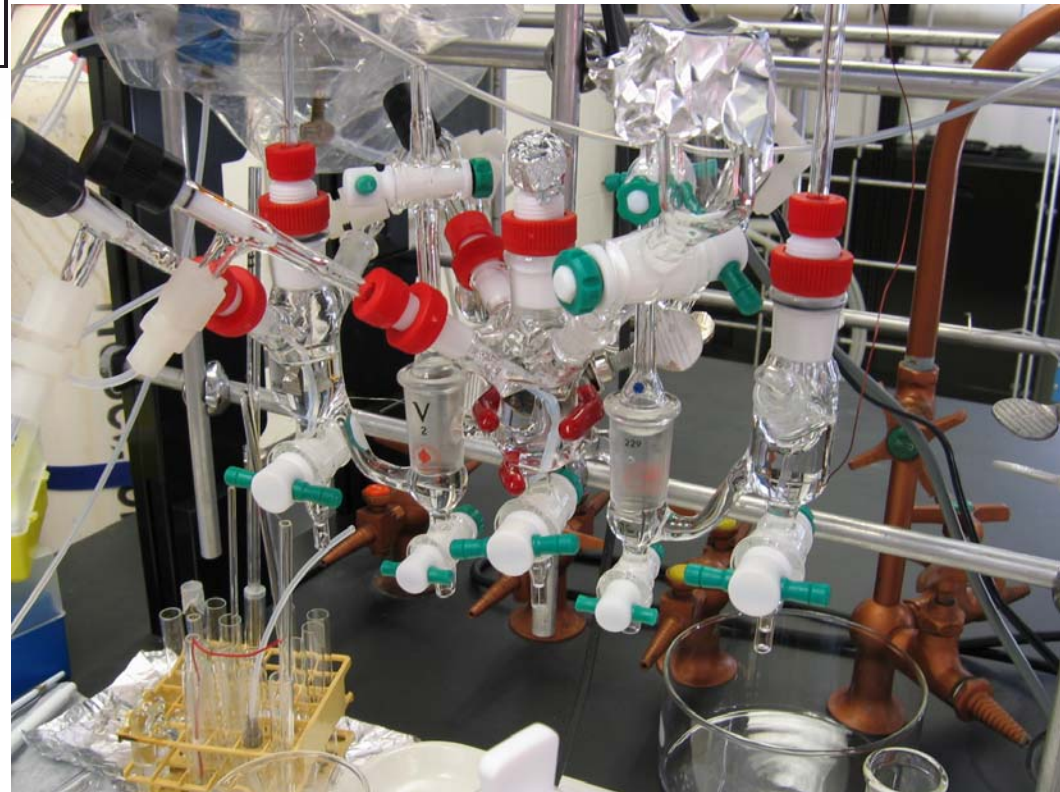
Трехэлектродная электрохимическая ячейка

Вспомогательный электрод (Counter, CE, or Auxiliary, AE)



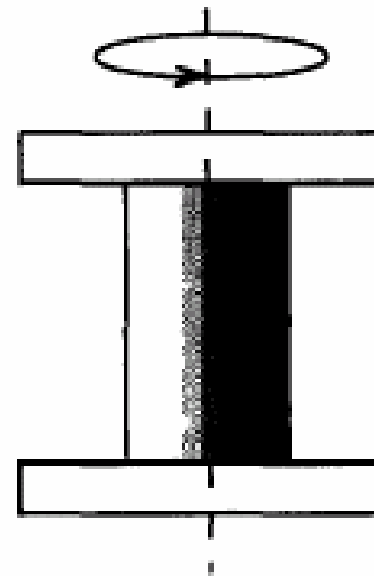
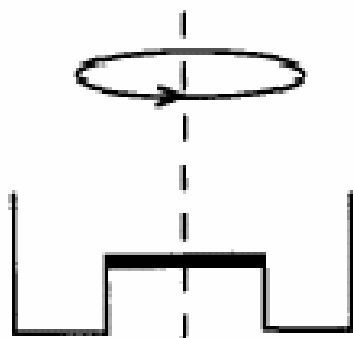
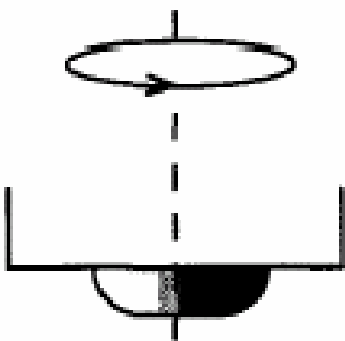
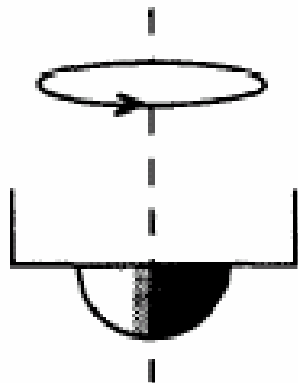
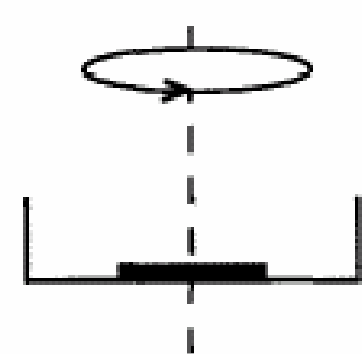
Электрод сравнения (Reference, RE)

Рабочий электрод
(Working, WE)



$$U = E(WE) - E(CE) - IR$$

Конфигурации рабочих электродов для равномерного осаждения

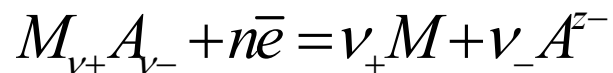


Альтернатива –

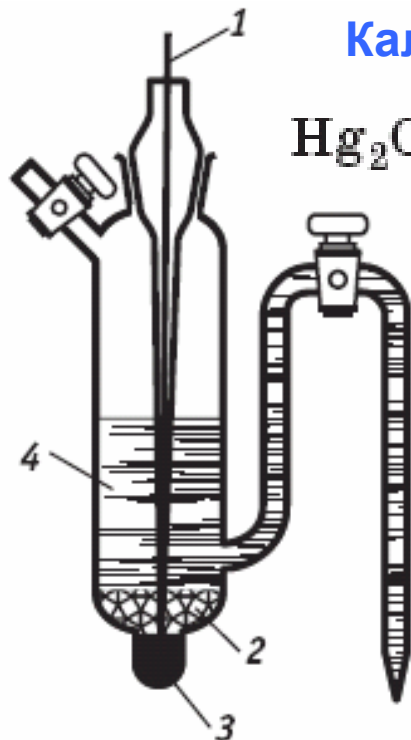
- симметричный вспомогательный электрод большей площади

Электроды сравнения

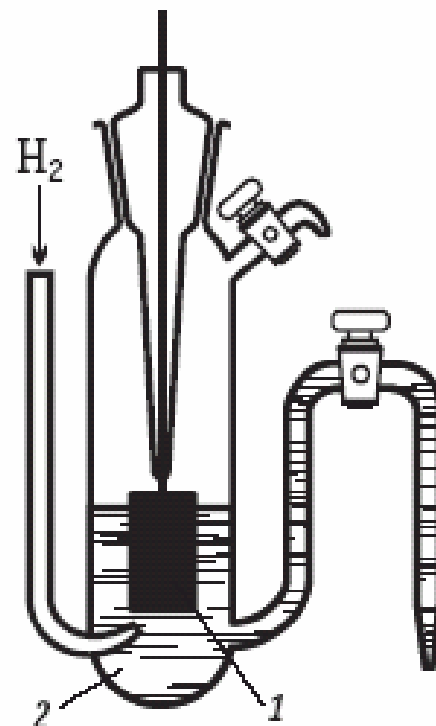
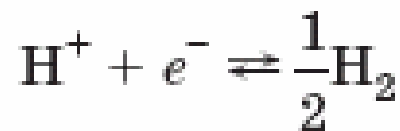
Каломельный электрод



$$E = E^\circ - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^{z-}}$$



Водородный электрод



СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

M.Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963

R.Parsons, *Redox Potentials in Aqueous Solutions: a Selective and Critical Source Book*, Marcel Dekker, New York, 1985;

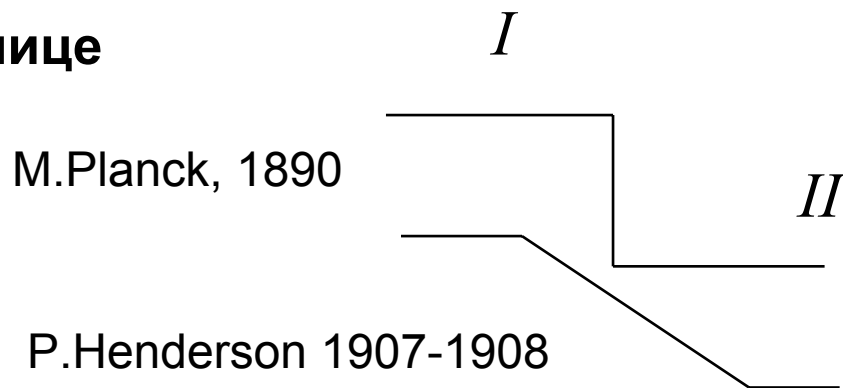
A.J.Bard, R.Parsons, J.Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1985.

электроды сравнения

Reference electrode	Potential versus SHE, V (aqueous systems, recommended values for 25°C)	Analogues	Media
<u>Стандартный водородный</u>			
<u>Каломельный</u>	Calomel electrodes	Mercurous bromide,	aqueous
насыщенный	saturated (SCE)	iodide, iodate, acetate,	and mixed (with
нормальный	normal (NCE)	oxalate electrodes	alcohols or dioxane)
децинормальный	decinormal		
<u>Хлорсеребряный</u>	Silver-chloride electrode (saturated KCl)	Silver cyanide, oxide, bromate, iodate, perchlorate;	aqueous, mixed, abs. alcoholic
<u>Ртутносульфатный</u>	Mercury-mercurous sulphate electrode	nitrate	aprotic
	Mercury-mercuric oxide electrode	Ag/Ag ₂ SO ₄ , Pb/Pb ₂ SO ₄	aqueous, mixed
<u>Оксиднортутный</u>			aqueous, mixed
<u>Хингидронный</u>	Quinhydrone electrode	chloranil, 1,4-naphthoquinhydrone	any with sufficient solubility of components
	0.01 M HCl		
	0.1 M HCl		

Диффузионный потенциал на границе двух растворов

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = -\frac{RT}{F} \int_I^{\text{II}} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$



1-ый закон Фика

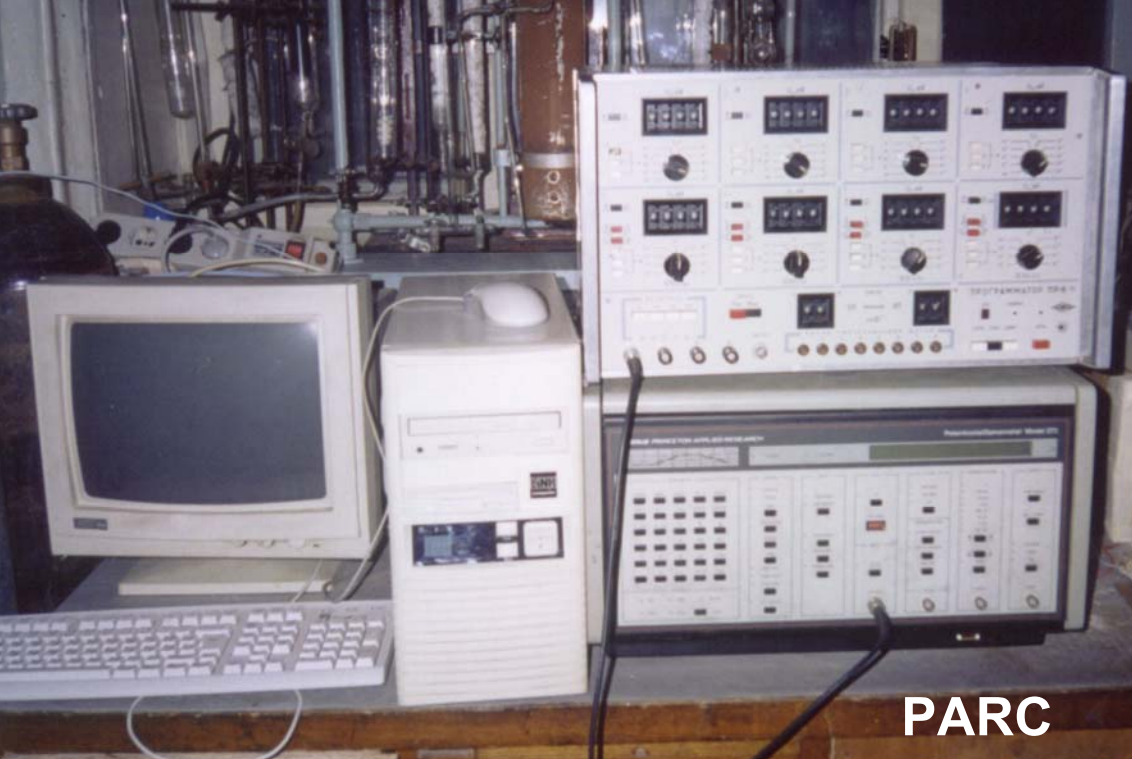
$$\frac{j_+}{c_+} = \frac{j_-}{c_-}; j_i = \underbrace{-D_i \text{grad} c_i}_{\text{диффузия}} - \underbrace{\frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad} \varphi}_{\text{миграция}; \quad \boxed{D_i \approx \frac{RT}{|z_i| F} u_i}}$$

число переноса $\rightarrow t_i = \frac{u_i}{\sum_i u_i}$ ← электрическая подвижность

Уравнение Нернста-Эйнштейна

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} \approx \frac{RT}{F} \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \ln \frac{c_{\text{II}}}{c_I} = -\frac{RT}{F} \left(\frac{t_-}{z_-} + \frac{t_+}{z_+} \right) \ln \frac{c_{\text{II}}}{c_I}$$

Элиминирование диффузионного потенциала: солевой мостик с электролитом, для которого $t_i \sim 0.5$



Autolab



Потенциостат: задает и измеряет ток и потенциал

Характерные размеры фрагментов и элементов электрохимических систем

Elements	Size intervals /m	Components
Electrodes for practical applications	0.1 – 10	metals, semiconductors, composition materials
for research	$10^{-3} - 10^{-2}$	
microelectrodes	$10^{-5} - 10^{-4}$	
ultramicroelectrodes	$10^{-8} - 10^{-6}$	
thin-film electrodes	$< 10^{-8}$	
Electrolyte layers		solutions, melts, solid electrolytes
electrolysers	0.1 – 10	
research cells	$10^{-3} - 0.1$	
thin-layer cells	$10^{-6} - 10^{-5}$	
microcells	$10^{-7} - 10^{-6}$	
Membranes	$10^{-7} - 10^{-2}$	polymers, porous inorganic materials
Diffusion layers	$10^{-6} - 10^{-4}$	all electrolyte components
Chemisorption layers	$10^{-10} - 10^{-9}$	the same
'Electronic tails' and near-surface layers in semiconductors	$< 10^{-11}$	electrons and other charge carriers

Пересыщение → Образование зародыша (nucleus)

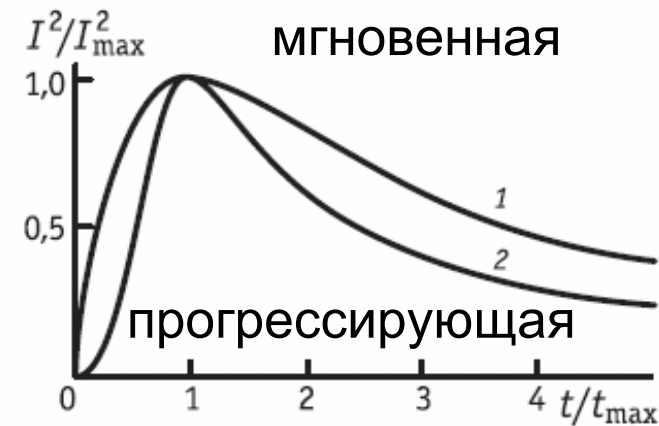
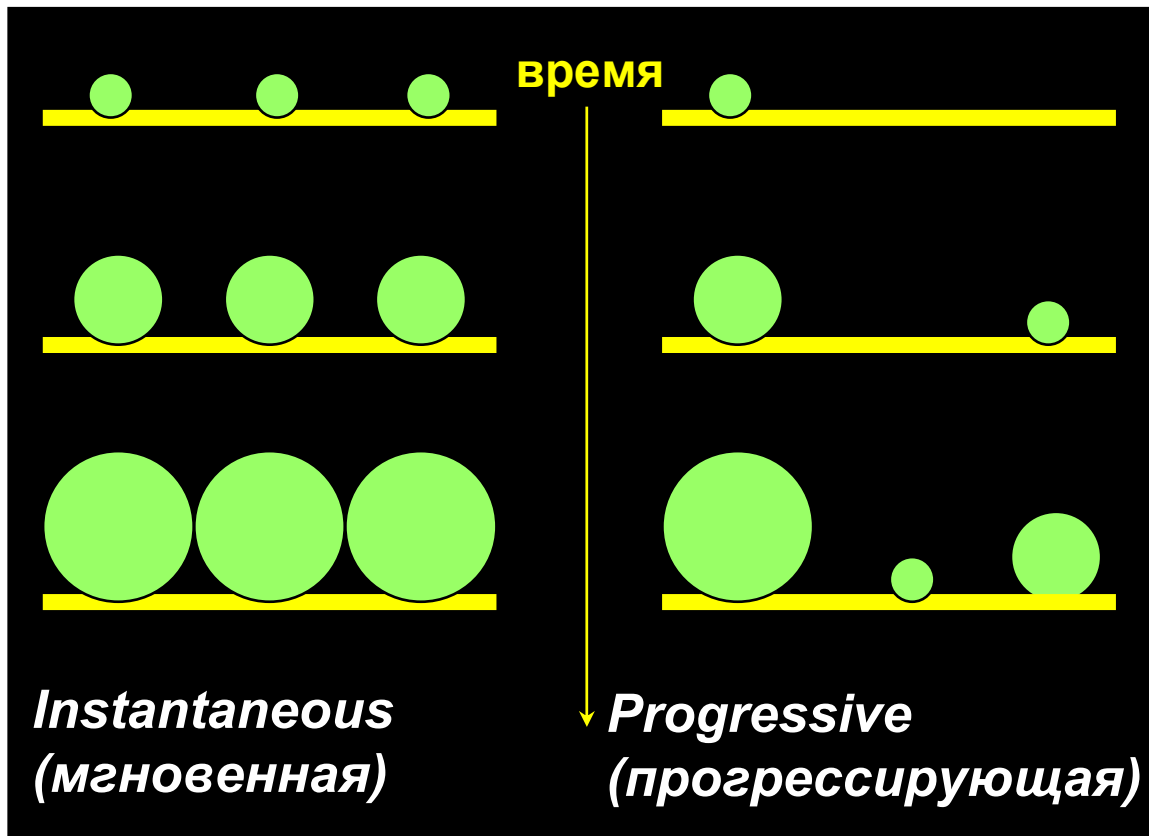
Активные центры

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)]$$

$$I = nFkS(t)$$

Перекрывание

$$I = \text{const} \cdot t^n \exp(-\text{const}' \cdot t^m)$$



Зависимость от потенциала E



Замедлена стадия
переноса электрона

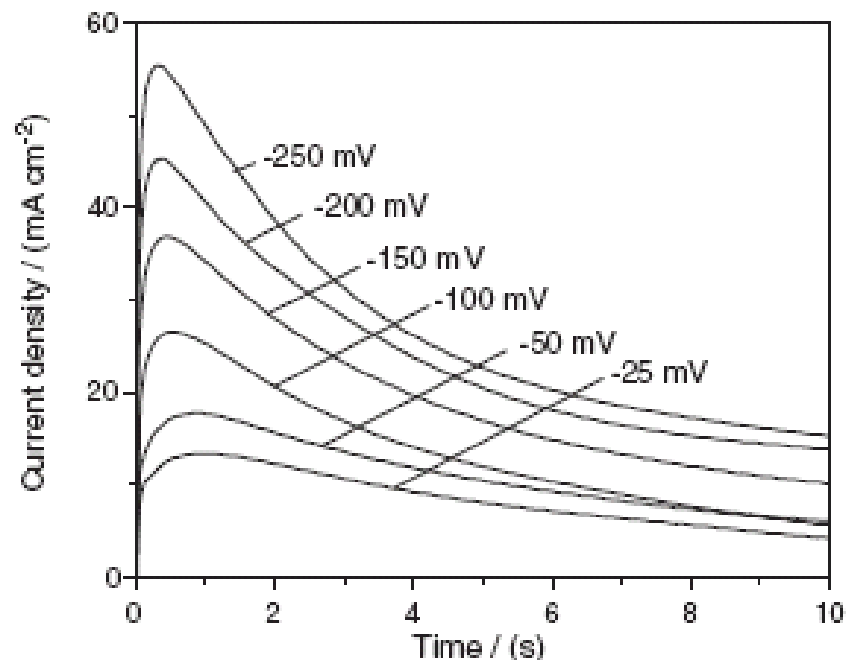
Замедлена стадия
подвода реагента

$$E = a + b \log i$$

$$i = i_{dif}(c_{local})$$

Скорость процесса
(плотность тока)

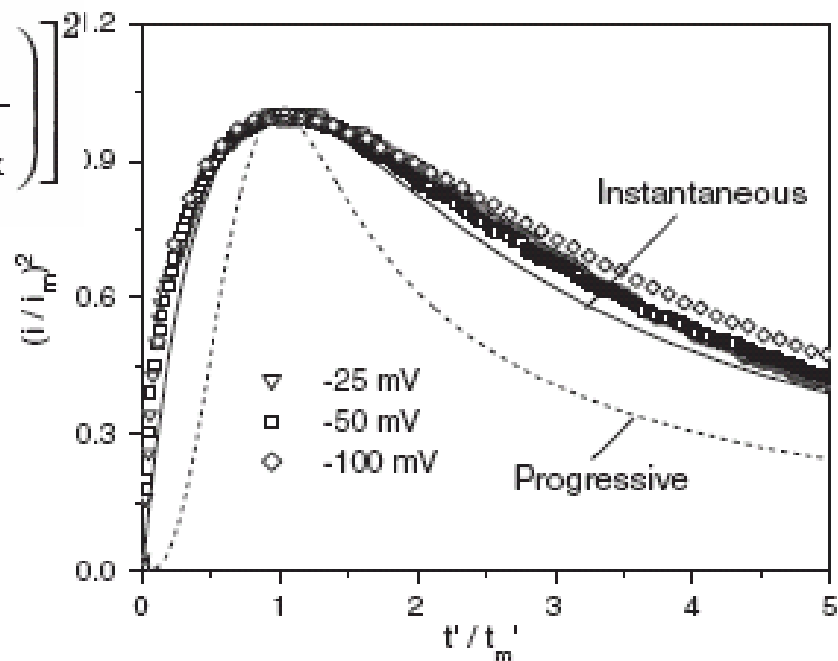
$$i = I/S$$



$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = 1,9542 \frac{t_{max}}{t} \cdot \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{max}}\right)\right]^{21.2}$$

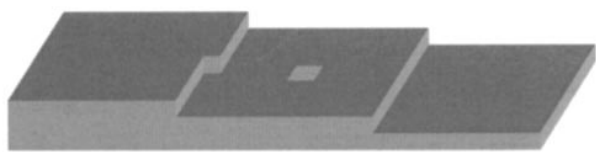
Вид приведенного транзientа
зависит от

- природы медленной стадии
- геометрии зародыша
- геометрии роста

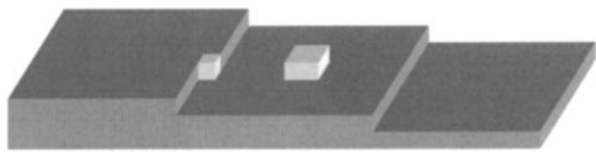


Electrode Potential E

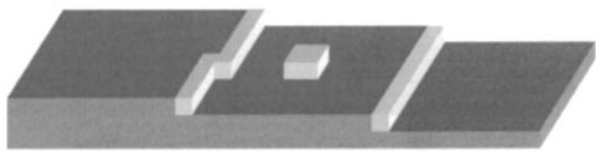
Bare stepped substrate



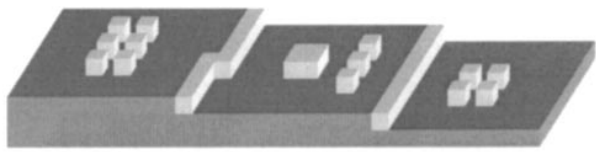
E_{0D} system
Decoration of point defects by 0D Systems



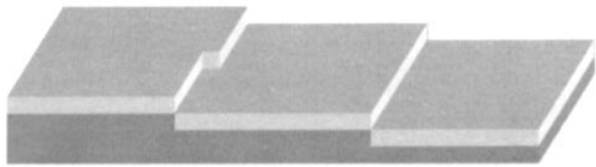
E_{1D} system
Decoration of monatomic steps by 1D Systems



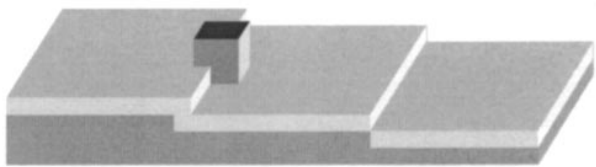
Formation of expanded gas-like 2D Systems



E_{2D} system
Formation of condensed 2D Systems



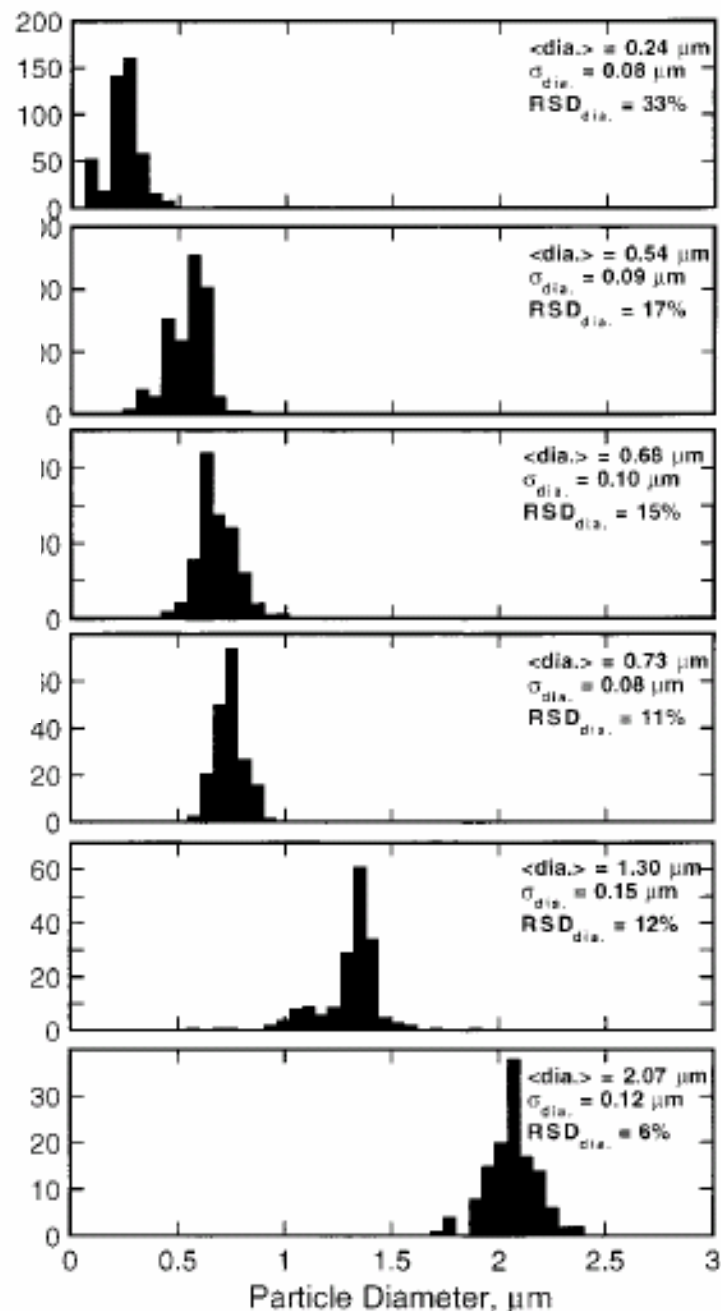
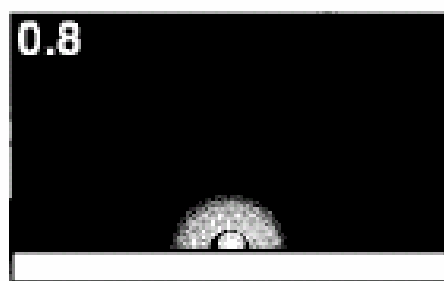
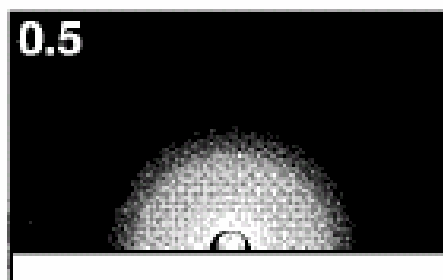
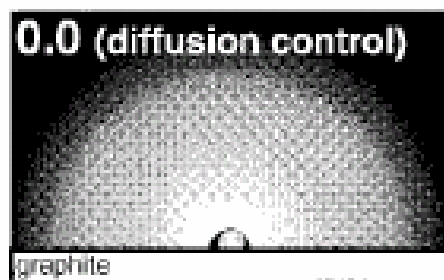
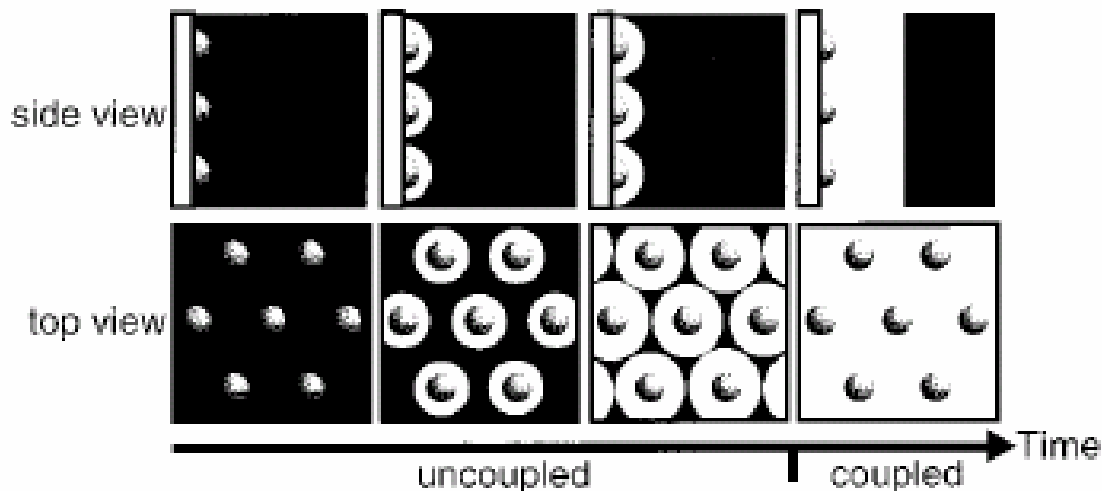
E_{3D} system
Formation of 3D Systems

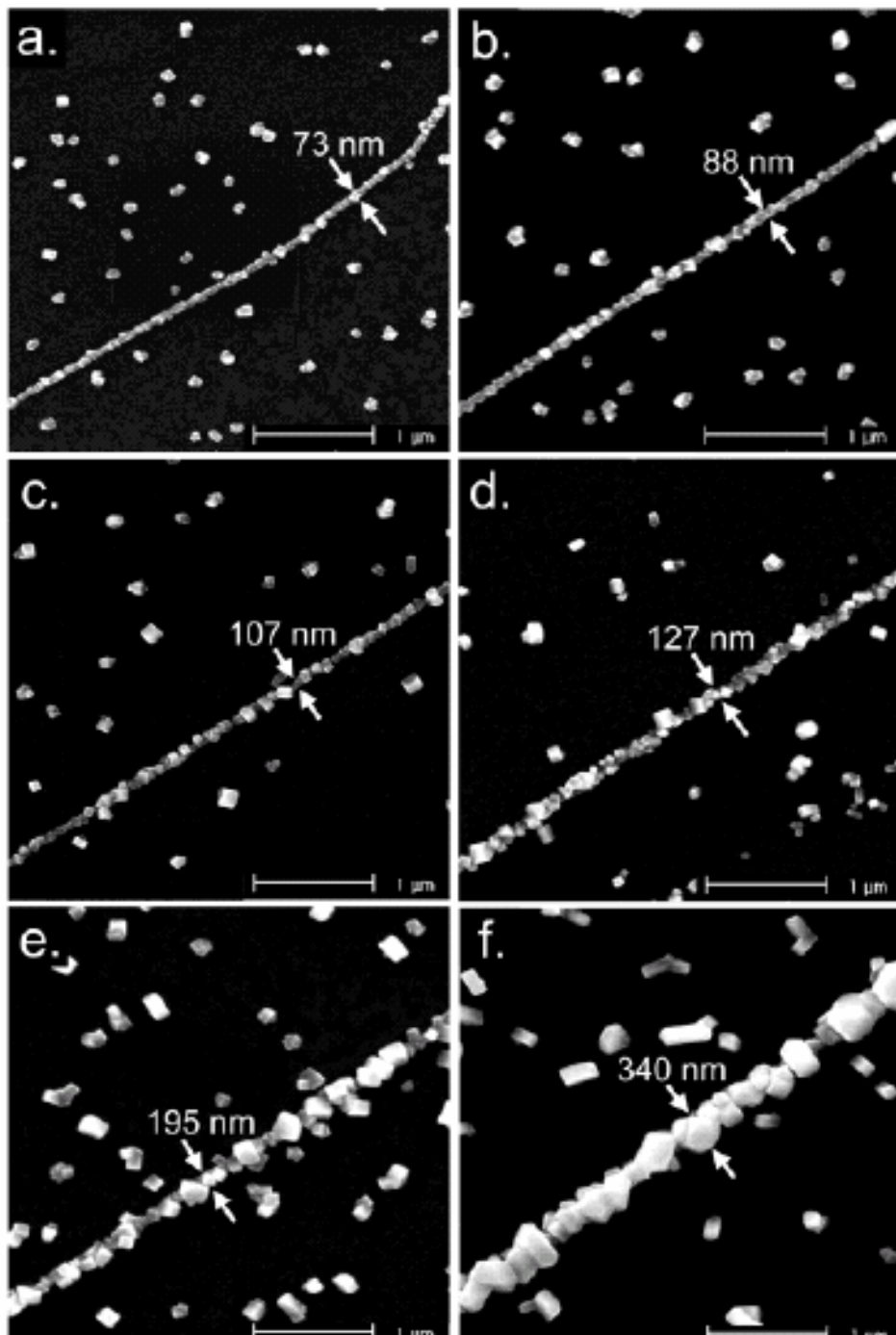


«дофазовое»
осаждение
(underpotential
deposition, UPD)

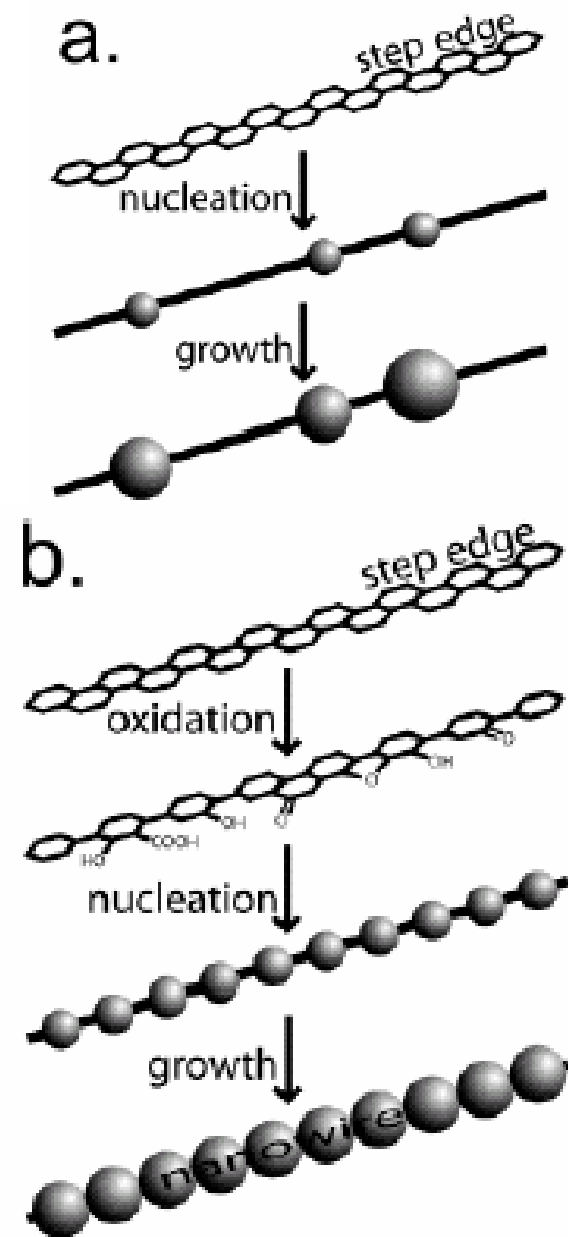
Фазовое осаждение

Контроль размера частиц

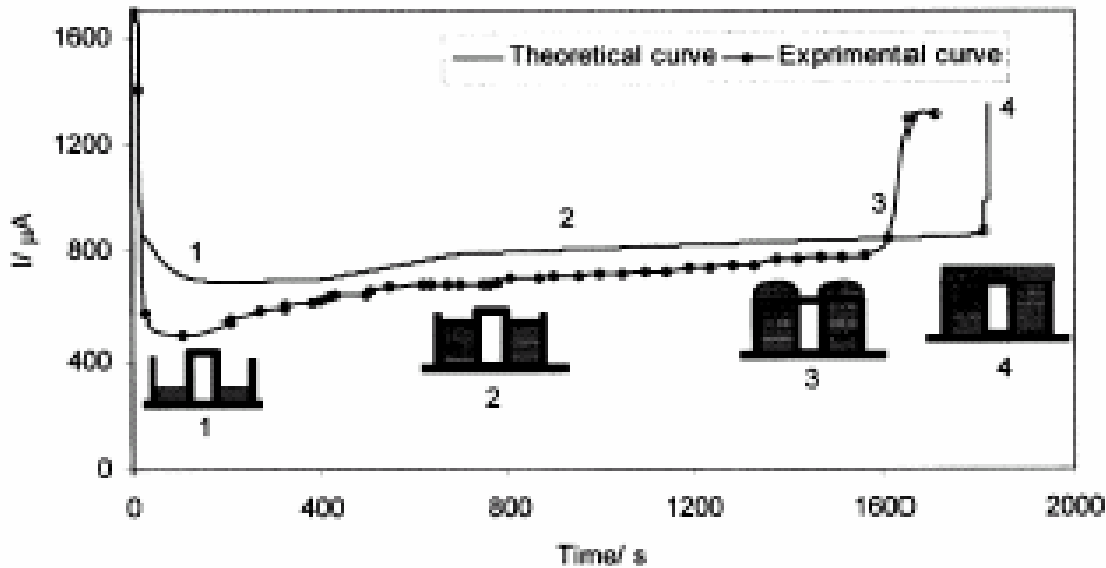
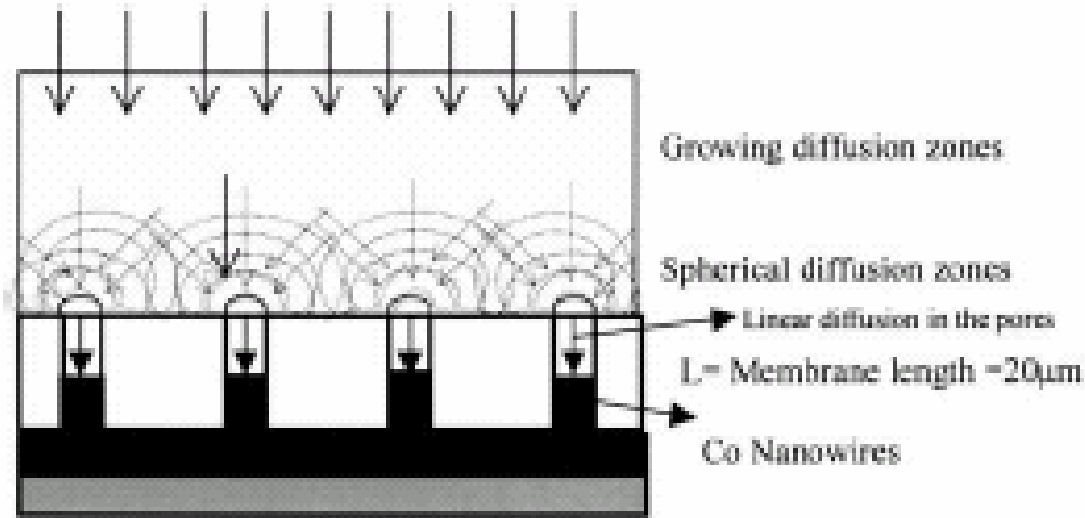




«Step decoration»

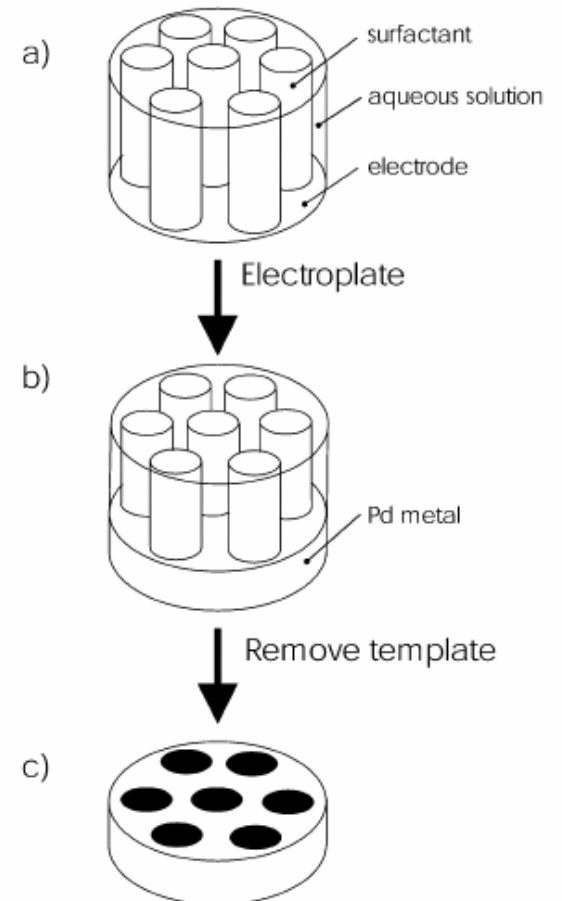


Темплейтное осаждение



Матрицы:

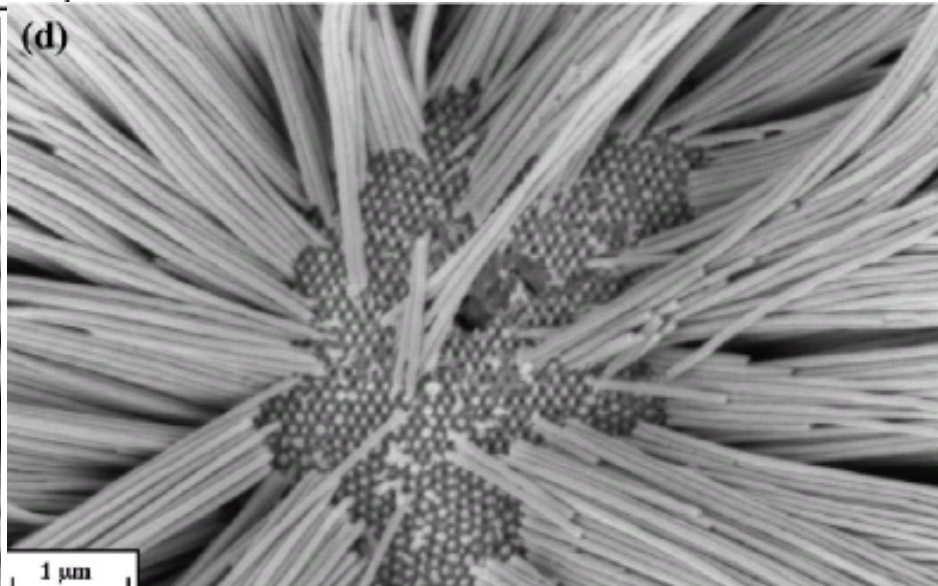
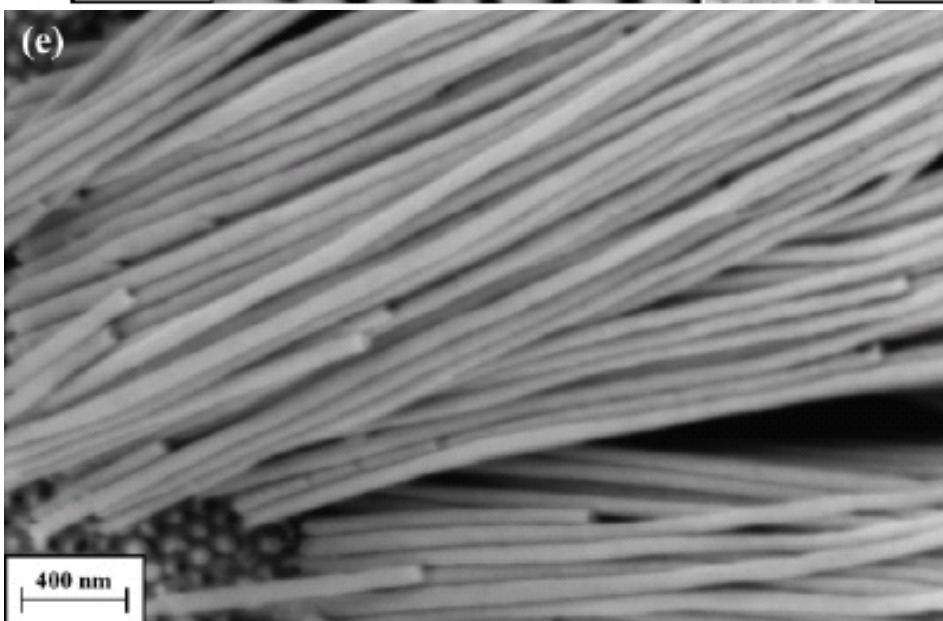
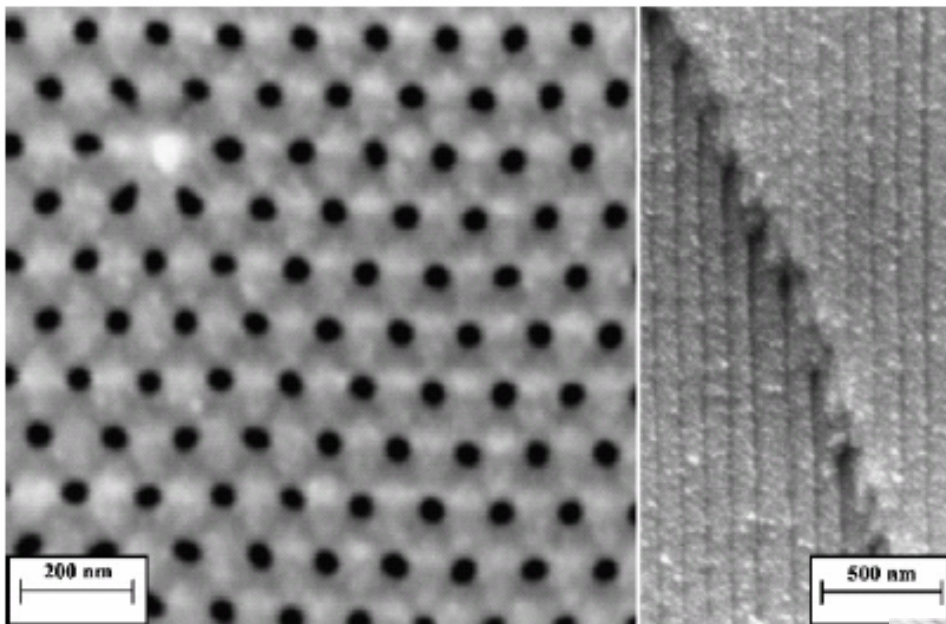
- твердые неорганические
- полимерные
- жидкие кристаллы



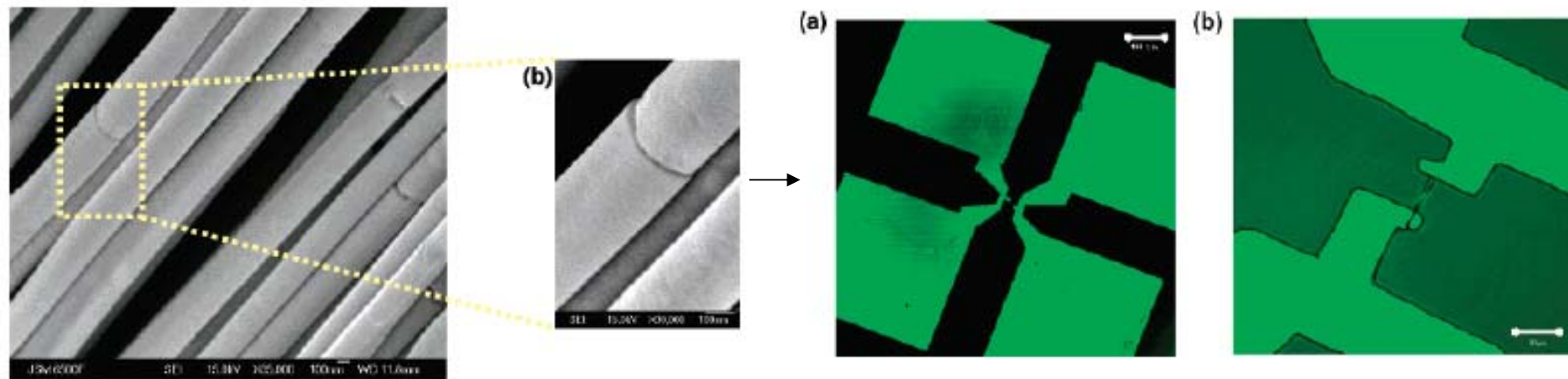
«Анодный» оксид алюминия

Поры 15 – 150 нм

Толщины – до 100 -200 мкм

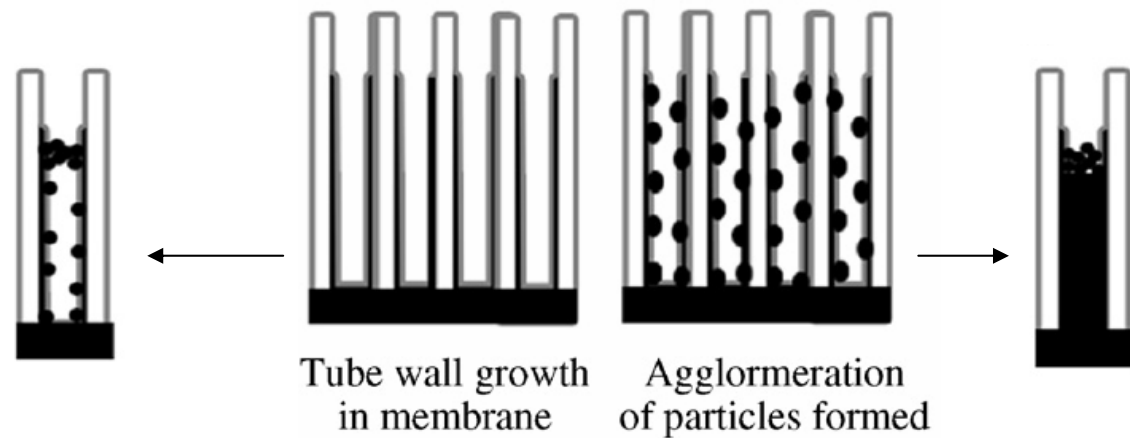
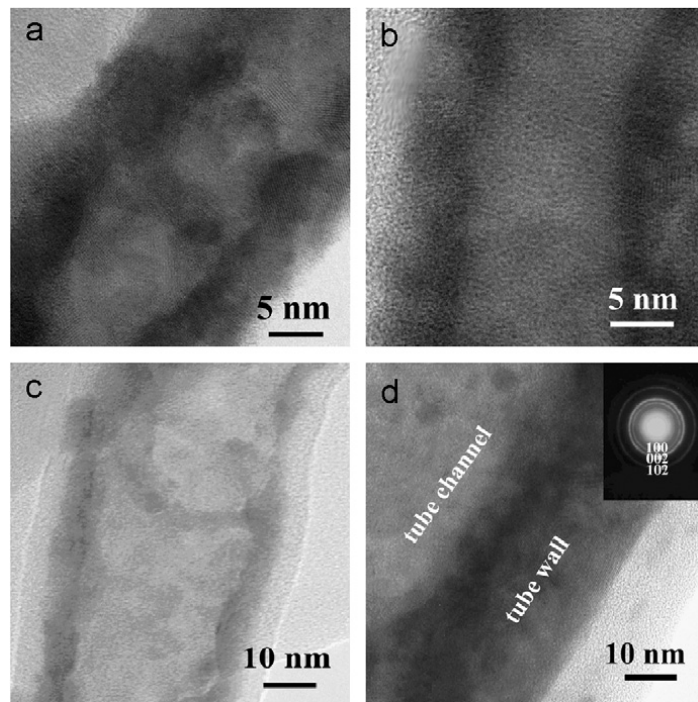


Золото в оксидно-алюминиевых матрицах

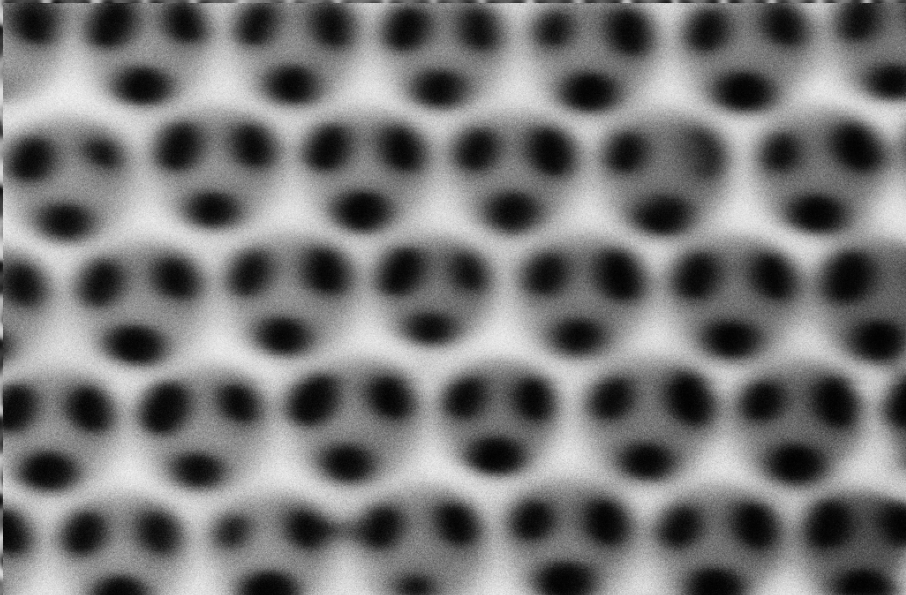
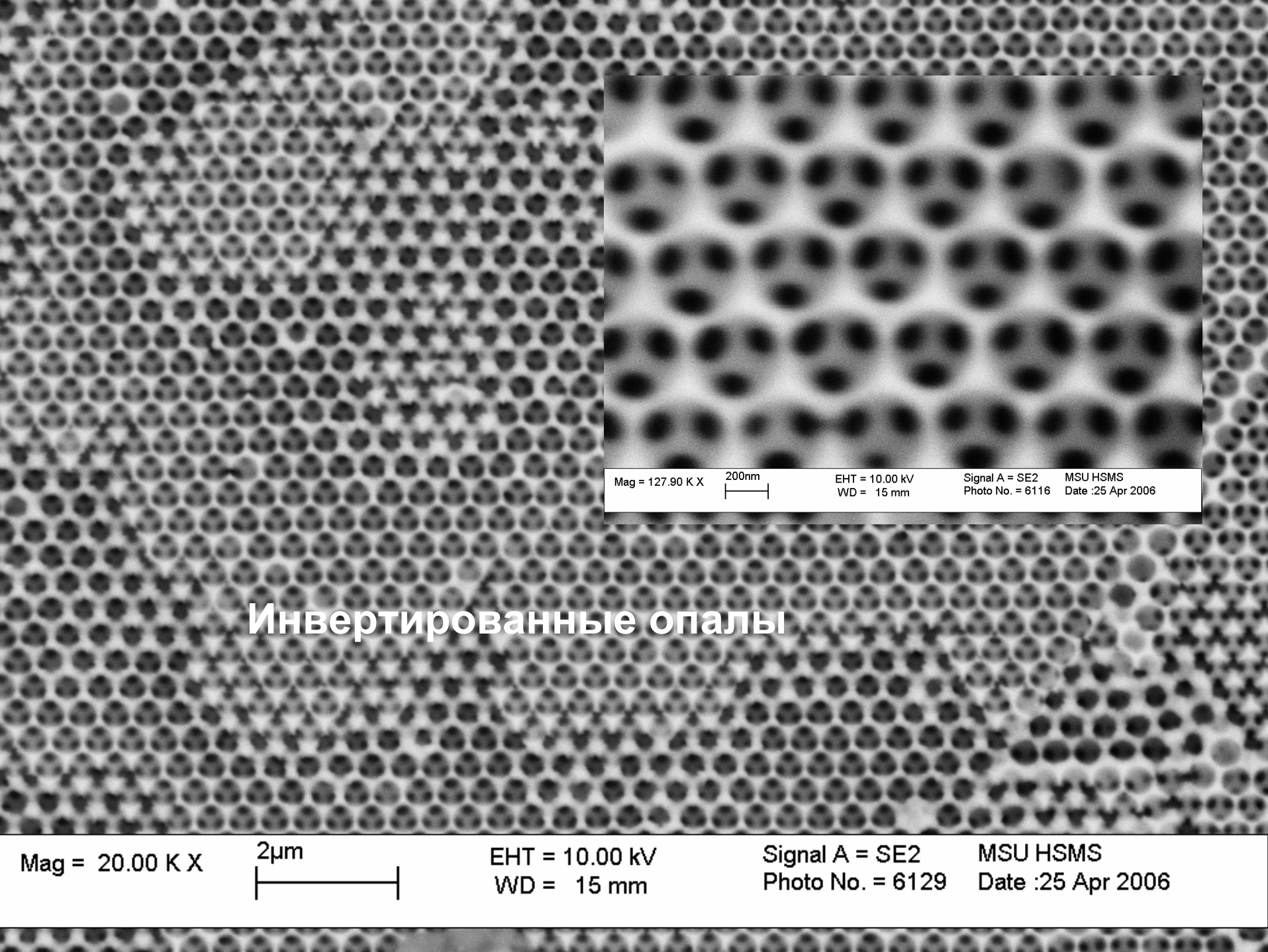


Anal. Chem. 78 (2006) 951

CdS в трековых мембранах



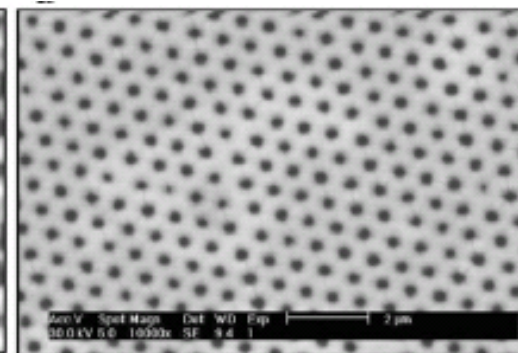
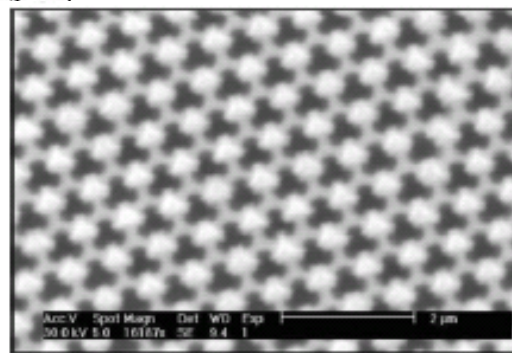
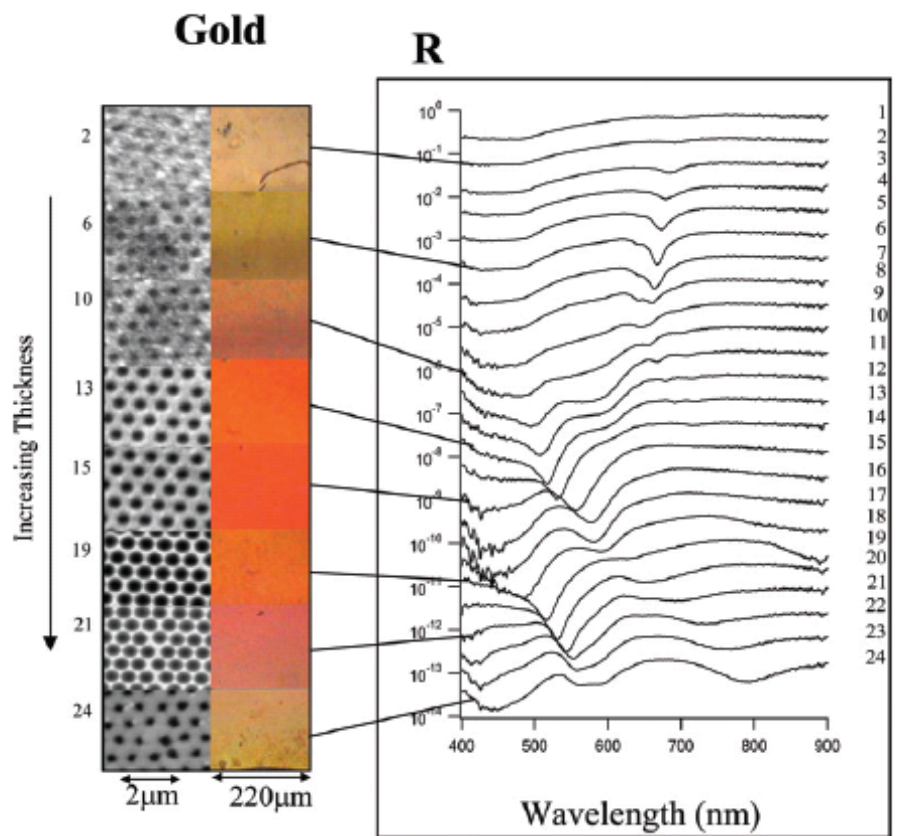
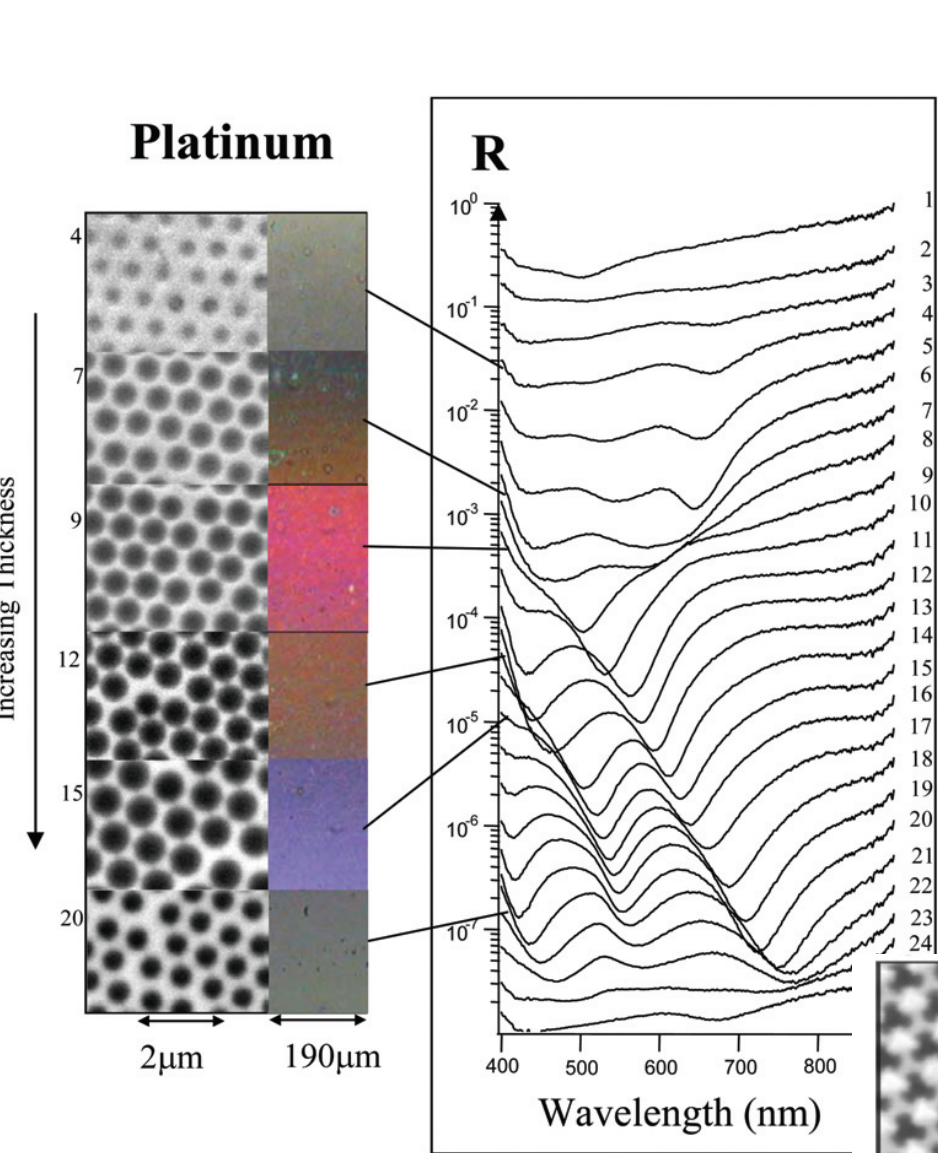
J. Crystal Growth 310 (2008) 612

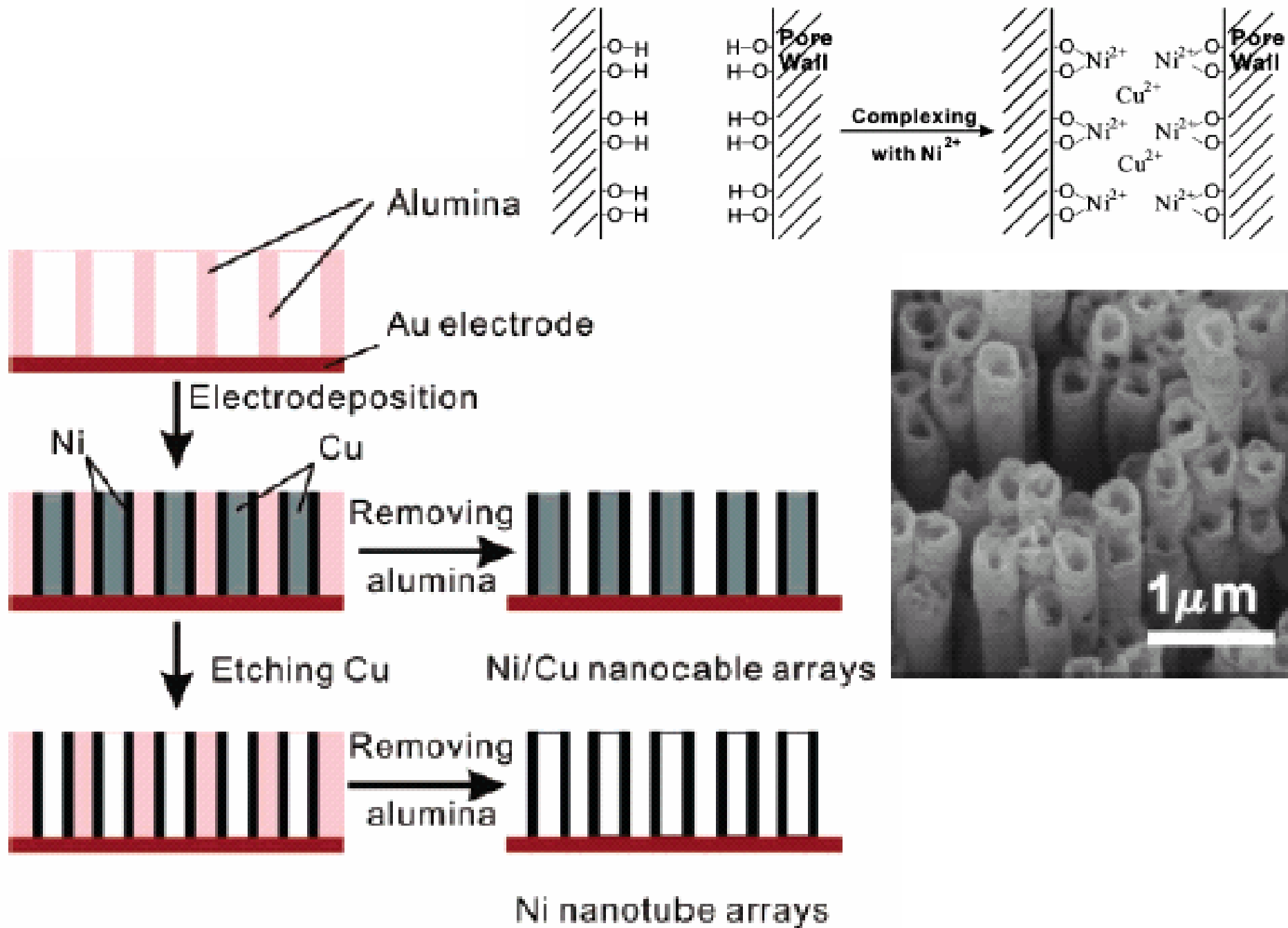


Mag = 127.90 K X 200nm
EHT = 10.00 kV Signal A = SE2 MSU HSMS
WD = 15 mm Photo No. = 6116 Date :25 Apr 2006

Инвертированные опалы

Mag = 20.00 K X 2µm
EHT = 10.00 kV Signal A = SE2 MSU HSMS
WD = 15 mm Photo No. = 6129 Date :25 Apr 2006

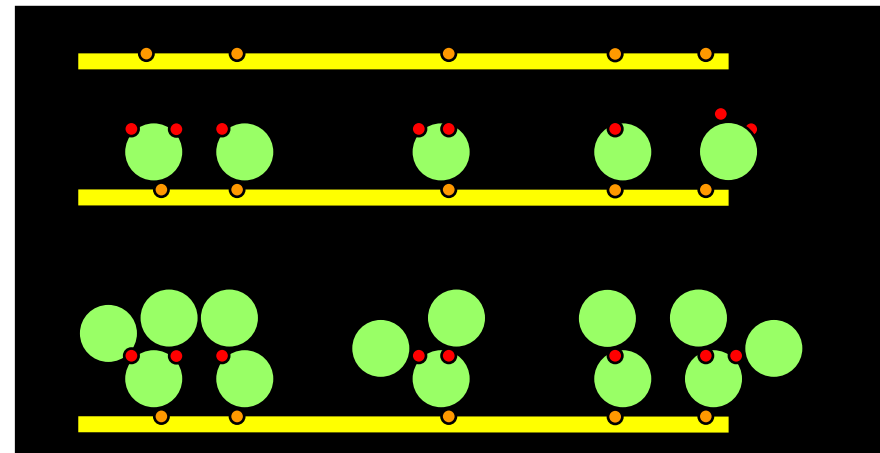
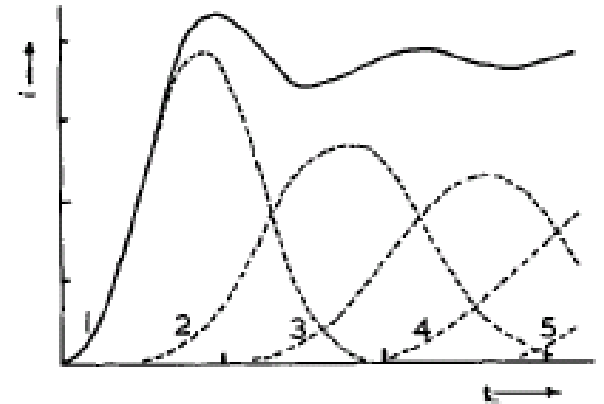
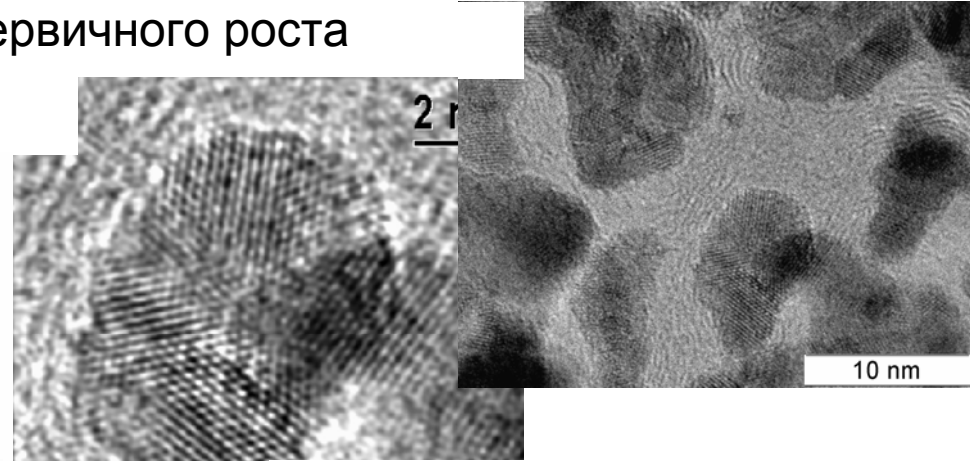
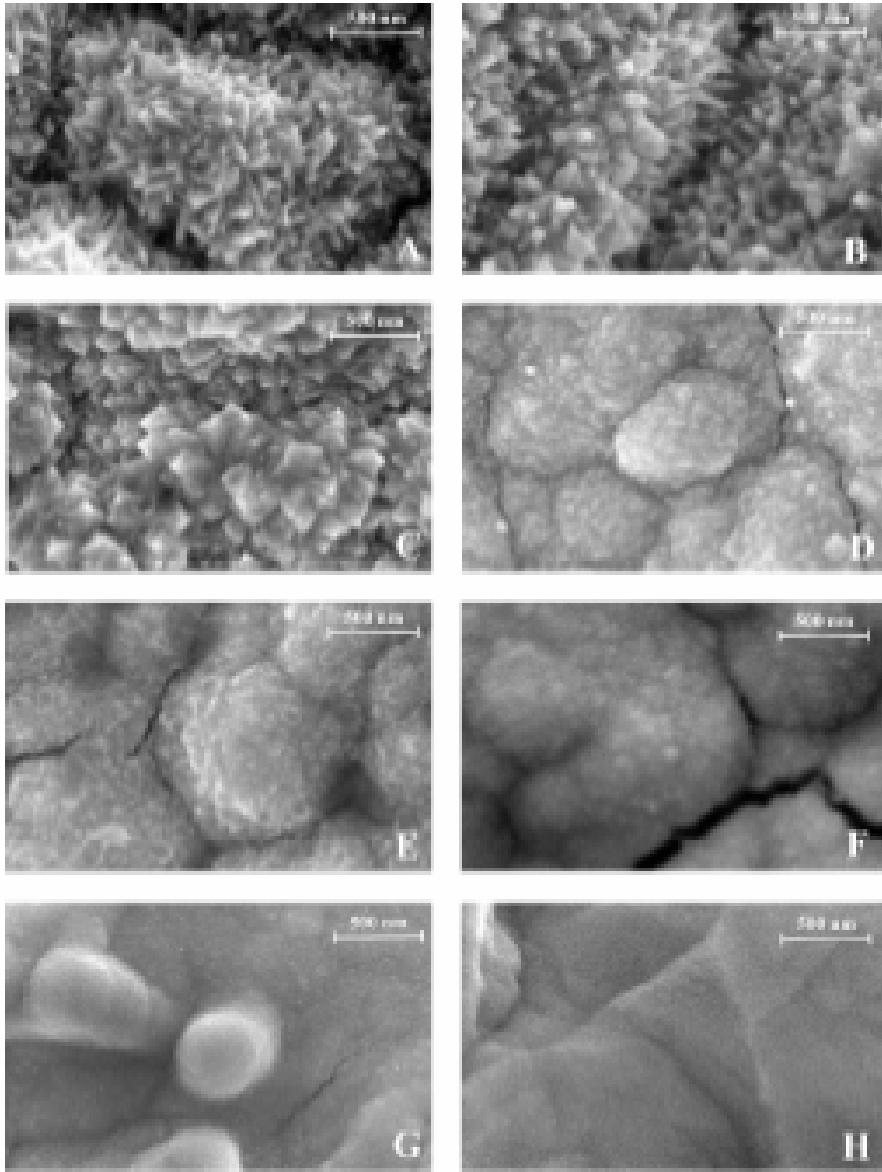




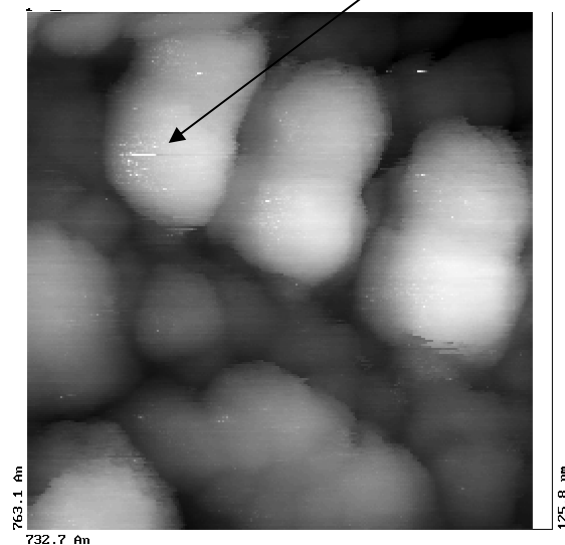
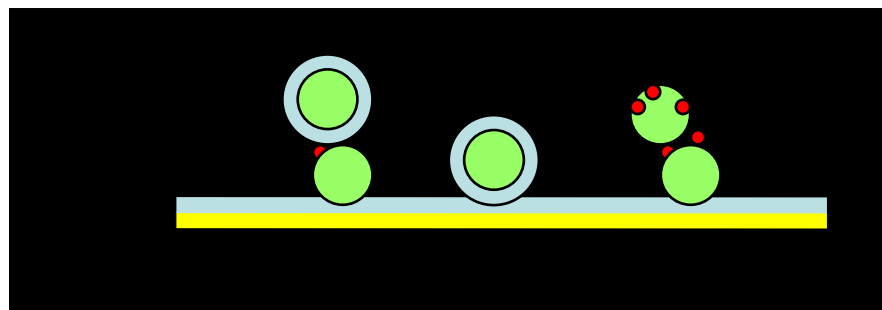
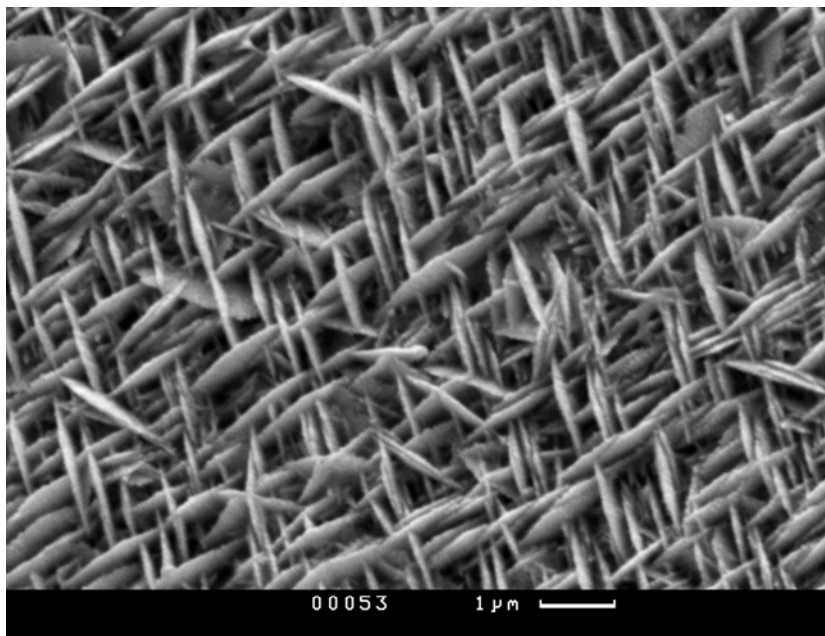
Электродиспергирование

Вторичная нуклеация при ингибировании
первичного роста

E



Квазиплатирование: палладий - полиэтиленгликоль



Осаждение бинарных и многокомпонентных фаз

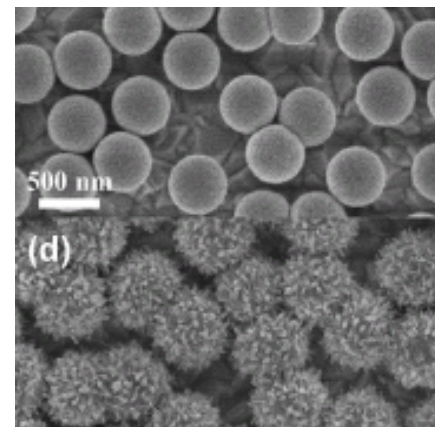
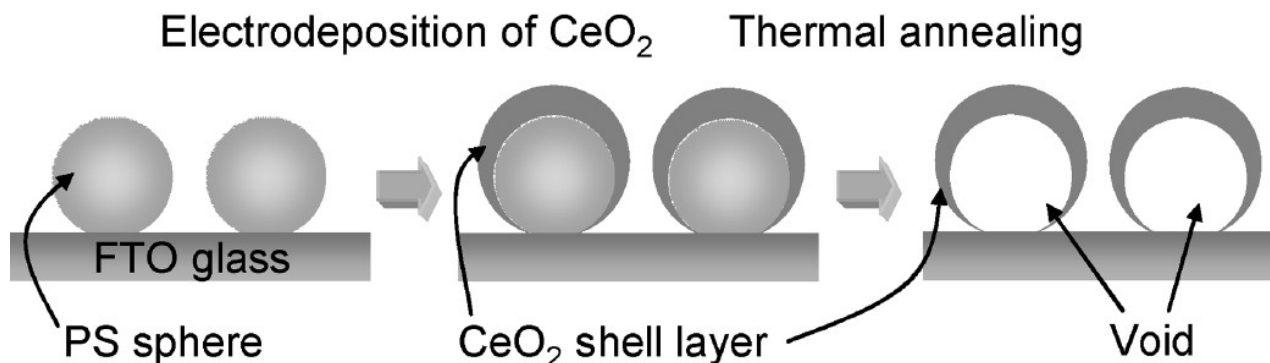


Катодная
электрокристаллизация



Анодная электро-
кристаллизация

Различие растворимостей окисленной и восстановленной форм



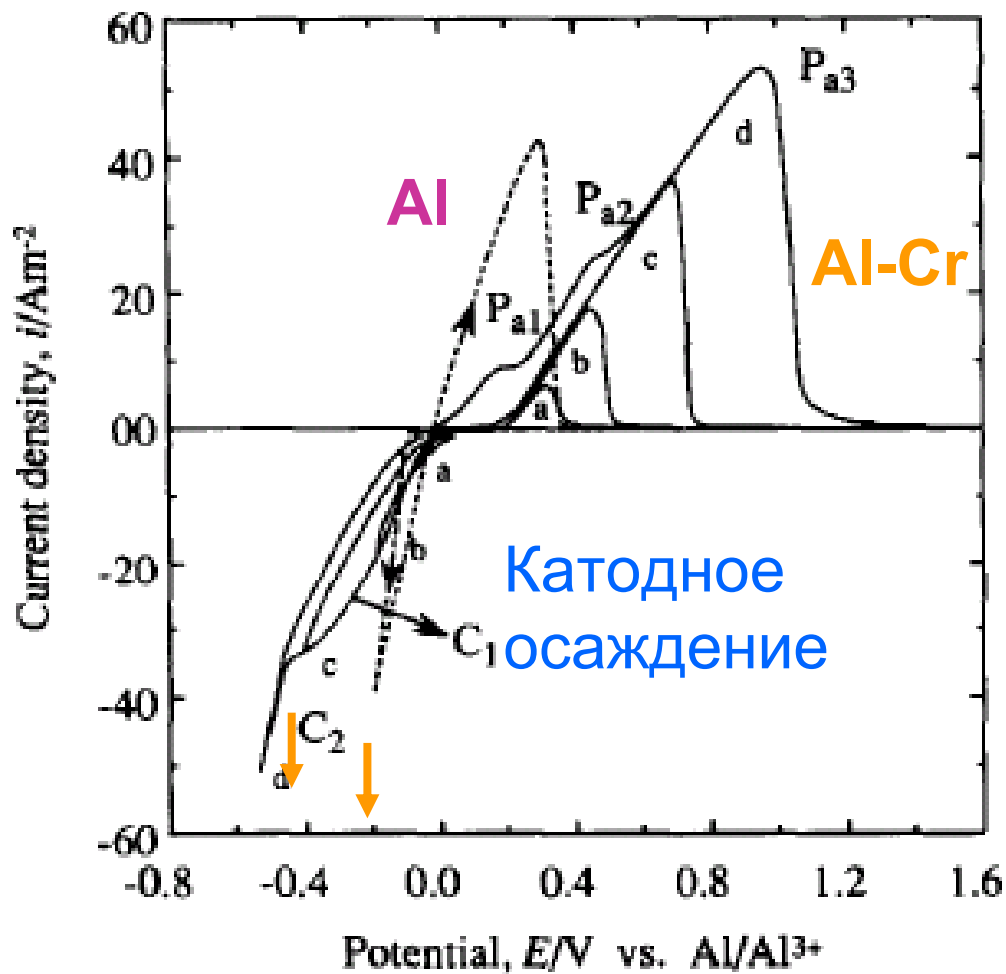


Fig. 1. Cyclic voltammogram recorded at a Pt electrode in 2:1 AlCl_3 -BPC melt: (—) melt containing 0.31 mol dm^{-3} CrCl_2 ; (---) melt without CrCl_2 . Switching potential (a) -0.09 , (b) -0.18 , (c) -0.35 , and (d) -0.50 V; sweep rate, 10 mV s^{-1} .

Осаждение бинарных фаз - «диагностика»:

- разделение катодных волн

- появление новых анодных пиков

«Инструменты»:

- ан/кат пределы потенциала

- скорость развертки

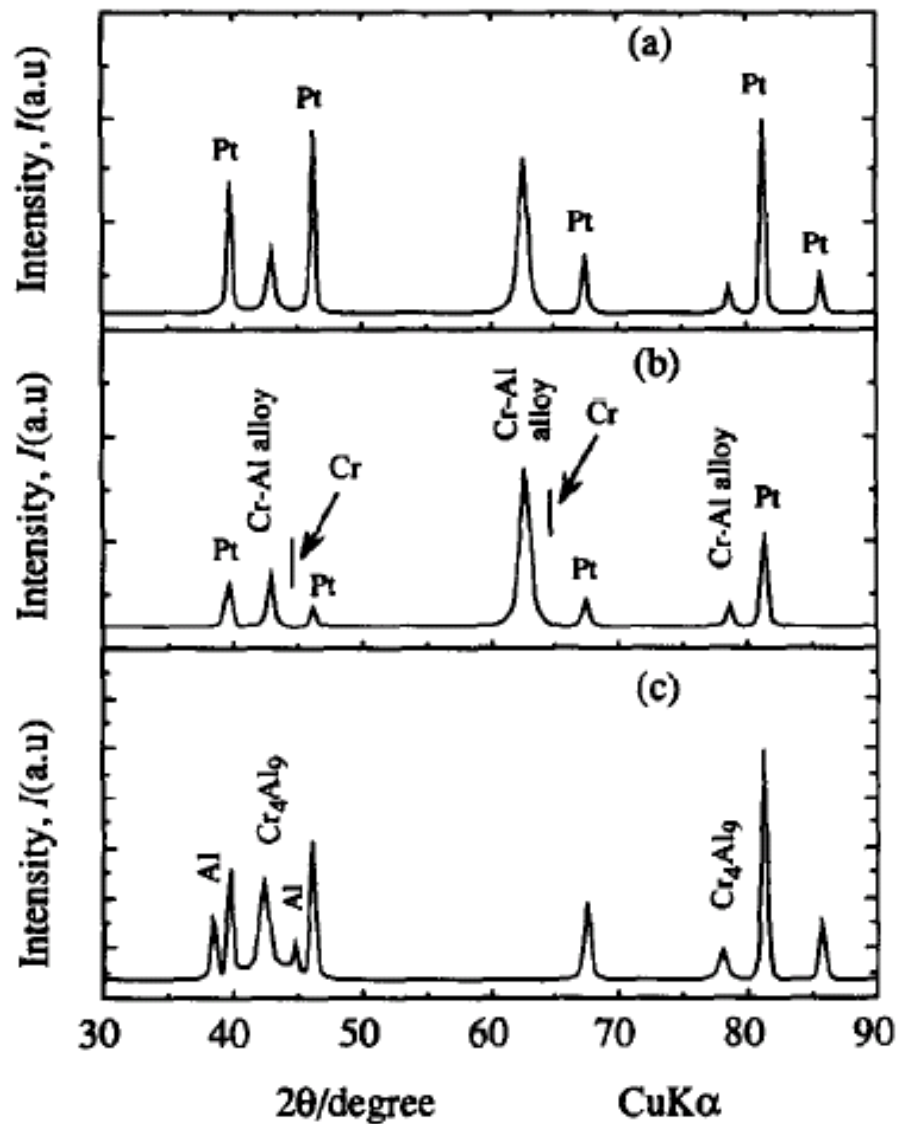
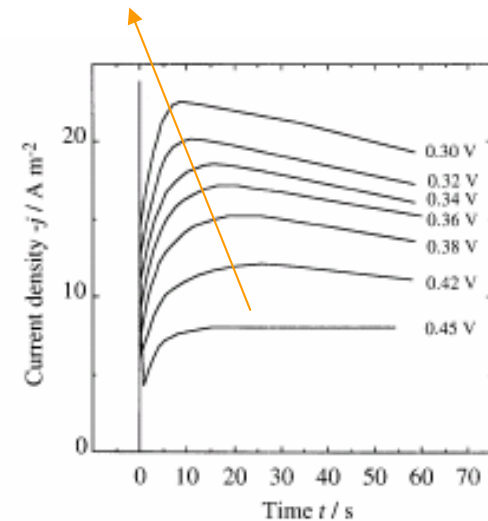


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the electrodeposited Al-Cr alloy. Deposition applied potential (a) -0.20 , (b) -0.26 and (c) -0.42 V; atomic ratio of Cr and Al in deposits (a) 63:37, (b) 55:45, and (c) 24:76; duration of deposit, 8 h.

Препаративный эксперимент (потенциостатическое осаждение + XRD)

ТОК



время

Fig. 3. Potentiostatic current-time transients for the deposition of pure nickel from 2:1 $AlCl_3$ -BPC melt saturated with $NiCl_2$ at different applied potentials.

Препаративный эксперимент (потенциостатический и гальваностатический)

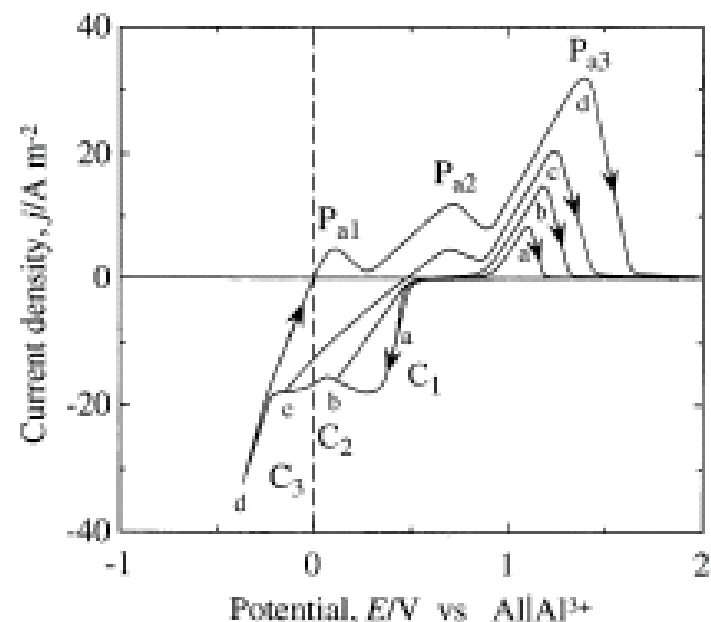
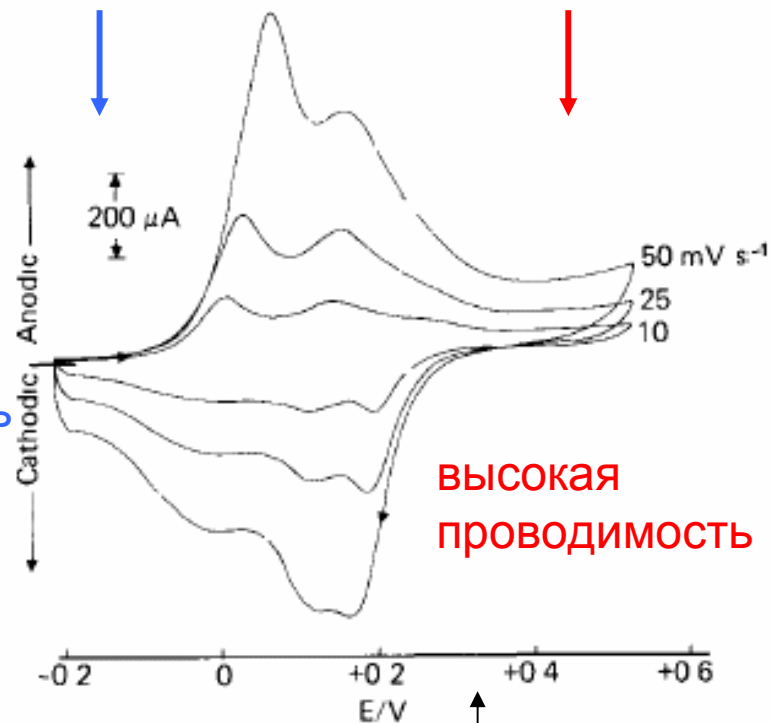
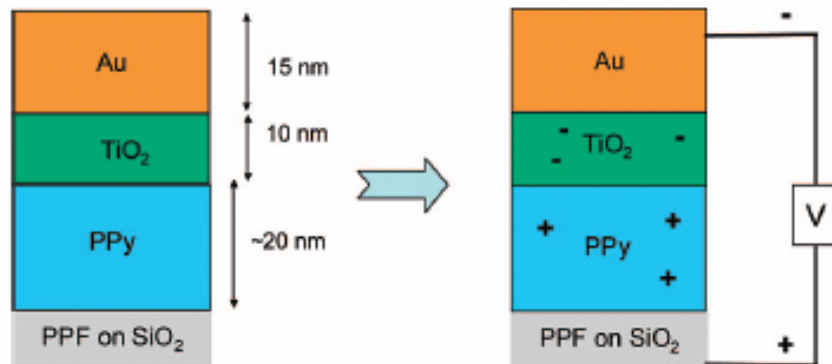
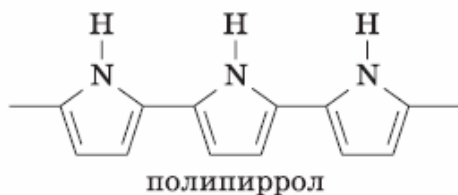
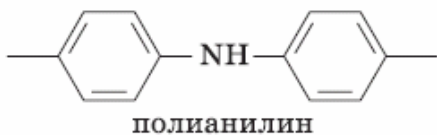


Table 1

Deposition conditions and X-ray diffraction results of the electrodeposited Al-Ni alloy in controlled-current and controlled-potential plating

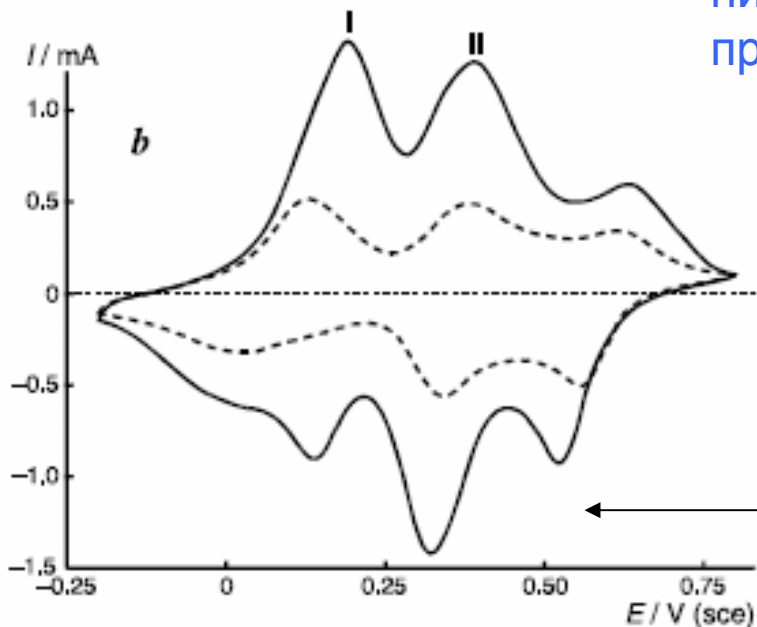
Run no.	Deposition conditions		XRD results of the deposited layer
	Deposition current density, $j/\text{A m}^{-2}$	Deposition potential $E/\text{V vs. Al} \text{Al}^{3+}$	
1	-5		Ni
2	-10		Ni
3	-13		Ni
4	-20		Ni, Ni ₃ Al, Al
5	-25		Ni, Ni ₃ Al, Al
6	-35		Ni, NiAl, Al
7		0.30	Ni
8		0.20	Ni
9		-0.20	Ni, Ni ₃ Al, Al
10		-0.35	Ni, Ni ₃ Al, NiAl, Al
11		-0.50	Ni, NiAl, Al

Осаждение полимеров (анодное)



низкая
проводимость

высокая
проводимость

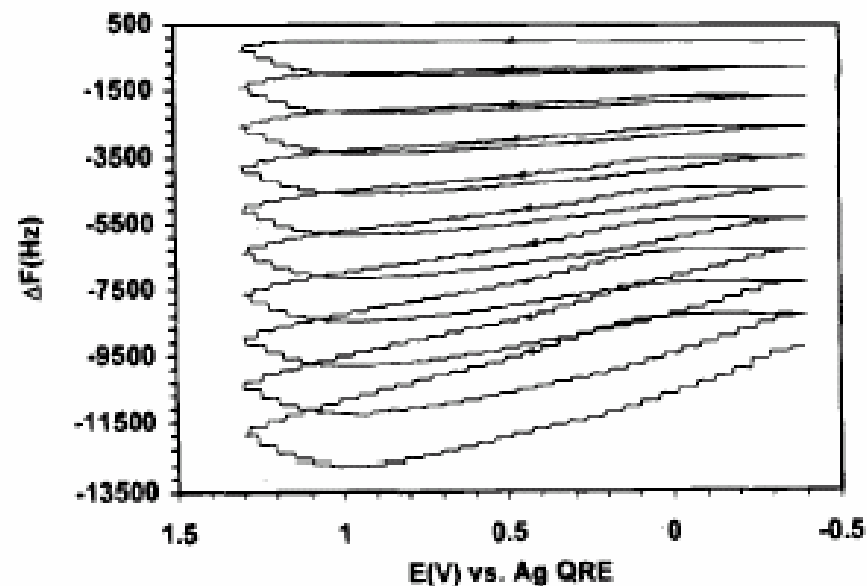
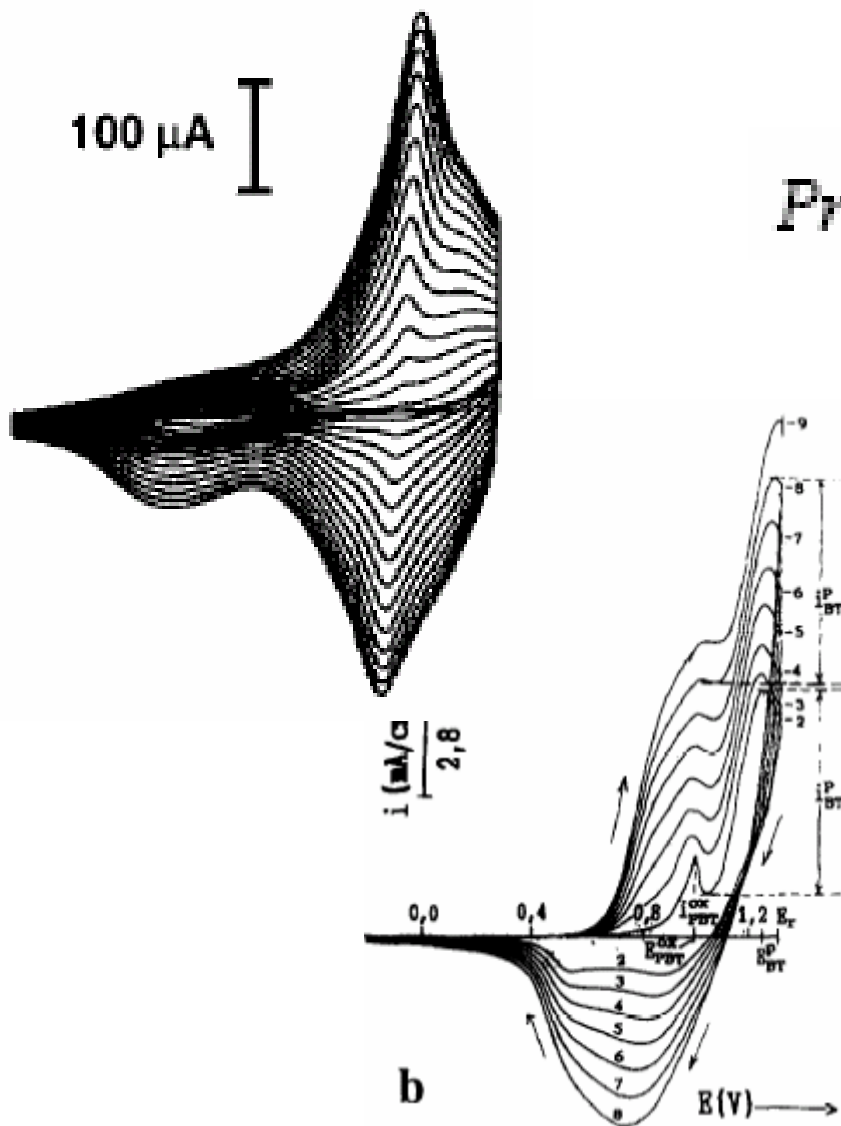


перезарядка
полимеров и олигомеров

Рост перезаряжаемых пленок в режиме циклической
 вольтамперометрии:
 полимеры; берлинские лазури

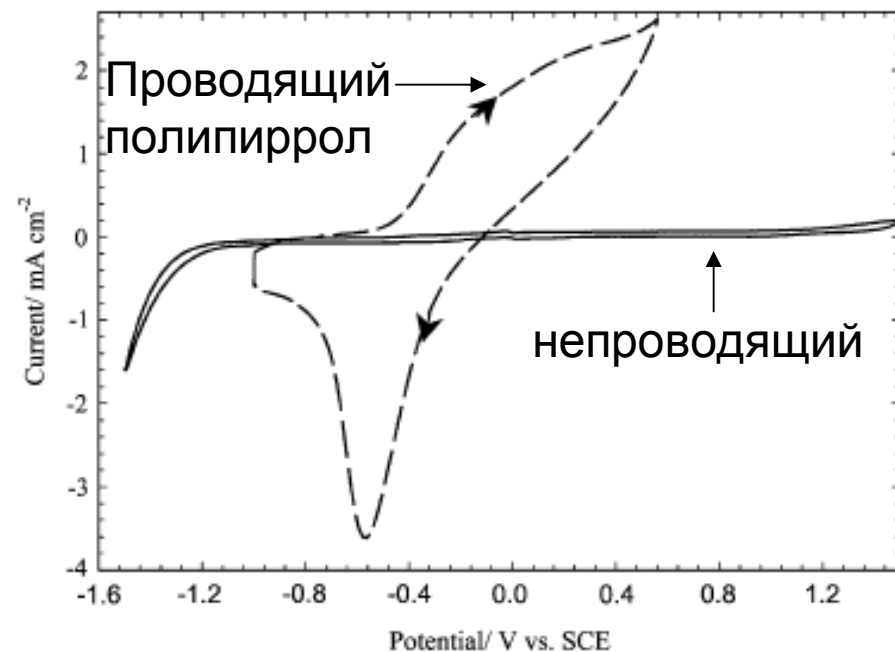
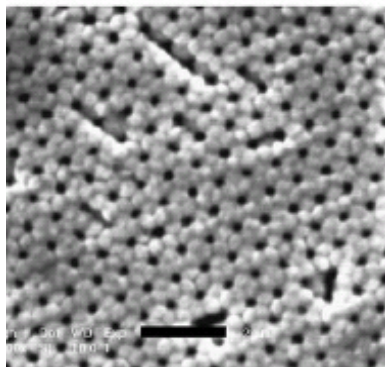
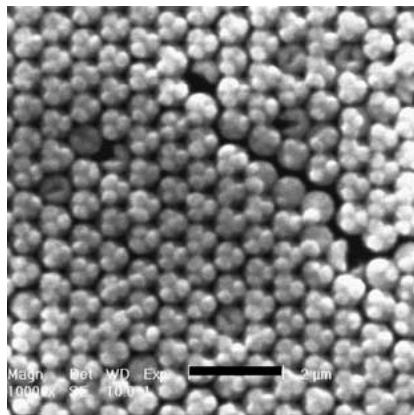
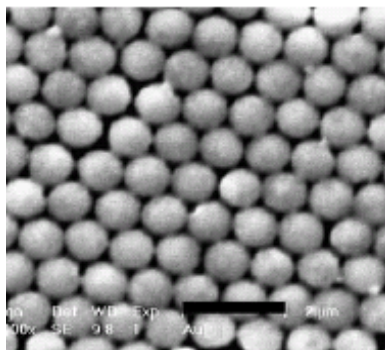
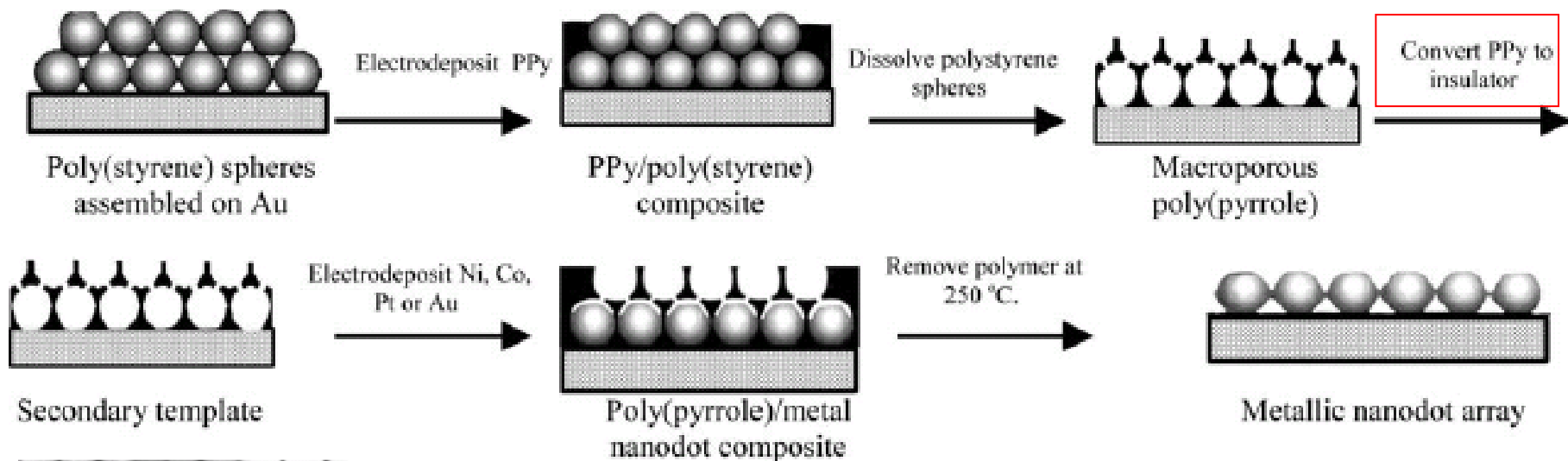


(Ni, Co, Cr, Mn, In ...)



EQCM – Electrochemical
 quartz crystal microbalance

Инвертирование матрицы





<http://www.galvanicworld.com/consultforum/>

«Покрyтия металлические и неметаллические
неорганические. Операции технологических
процессов получения покpытий»

ГОСТ 9.305 - 84