

УДК 669.587

## О МЕХАНИЗМЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ КВАЗИПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО РЕЖИМА В ТЕМПЛАТНОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПРОВОЛОК

© 2019 г. С. С. Кругликов<sup>а, \*</sup>, В. А. Колесников<sup>а</sup>,  
В. В. Коротков<sup>б</sup>, Д. Л. Загорский<sup>б</sup>, Т. В. Цыганова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>б</sup>Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*e-mail: skruglikov@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2019 г.

После доработки 20.05.2019 г.

Принята к публикации 24.05.2019 г.

Рассмотрен механизм процесса формирования ансамбля нанопроволок электроосаждением в поры полимерных мембран в режиме постоянной измеряемой разности потенциалов между катодом и электродом сравнения. Показано, что после заполнения части пор металлом быстрый рост площади этих микроучастков поверхности ведет к изменению баланса между потенциалом этих участков и падением потенциала в примыкающем к этой зоне растворе. Следствием этого является смещение катодного потенциала таких участков в положительную сторону и соответствующее снижение локального значения катодной плотности тока, что способствует выравниванию скоростей роста индивидуальных нанопроволок.

*Ключевые слова:* темплатное электроосаждение, кобальтовые нанопроволоки, квазипотенциостатический режим, измеряемый электродный потенциал

DOI: 10.1134/S004035711906006X

### ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия характеризуются быстрым развитием новых областей техники, в которых используются процессы электроосаждения металлов и сплавов: производство микроэлектроники, электрохимическое микроформирование, электроосаждение металлов и сплавов на пористых и волокнистых материалах, армирование полимерных материалов металлами, нанесение адгезионных покрытий, обеспечивающих высокую прочность соединения металлов с полимерами [1–5]. Для новых областей применения процессов электроосаждения создан ряд новых электрохимических технологий [6, 7], в том числе для электроосаждения металлов и сплавов в поры неэлектропроводного материала с целью получения ансамбля нанопроволок – одного из видов так называемого темплатного электроосаждения [8–10].

Процесс электроосаждения нанопроволок желательно проводить таким образом, чтобы обеспечить равномерное заполнение металлом всех пор [8]. Иными словами – прекратить или резко затормозить процесс дальнейшего осаждения металла после выхода на поверхность мембраны

сформировавшейся в поре нанопроволоки, так как на конце нанопроволоки начинается рост “шляпки”. С этого момента большая часть тока и, соответственно, большая часть металла локализуется на уже появившихся “шляпках”. В то же время желательно, чтобы за счет этого не тормозился рост “отставших” нанопроволок.

В данной статье рассмотрены теоретические основы механизма управления процессом формирования ансамбля нанопроволок, что позволит предотвратить нежелательный рост локальной плотности тока по мере заполнения поры металлом и обеспечить максимальное торможение процесса электроосаждения по окончании заполнения конкретной поры. Для решения этой задачи проведен анализ составляющих измеряемой разности потенциалов между катодной поверхностью и электродом сравнения и разработаны рекомендации, основанные на использовании квазипотенциостатического<sup>1</sup> режима в сочетании с

<sup>1</sup> Квазипотенциостатический режим – электролиз при постоянной разности потенциалов между катодом и электродом сравнения, находящимся на небольшом расстоянии (менее 1 мм) от поверхности катода.

оптимальным диапазоном катодной плотности тока и состава электролита.

В качестве объекта рассмотрен электролит без добавок, применяемый для получения кобальтовых нанопроволок при среднем расстоянии между порами не менее чем на порядок превышающем их диаметр [9].

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**Влияние условий массопереноса на равномерность роста нанопроволок.** В процессе формирования ансамбля нанопроволок конвективная составляющая скорости массопереноса практически не играет роли в качестве фактора, контролирующего скорость массопереноса, так как эффективная толщина внешней части диффузионного слоя (у поверхности пористой пластинки) равна радиусу поры (меньше 1 мкм) [10].

Диффузия является основным компонентом суммарного потока участников электродных реакций. Характер распределения значений коэффициента диффузионного массопереноса на неравноступенчатой поверхности аналогичен первичному распределению плотности тока [10]. Это означает, что наличие диффузионного контроля скорости электроосаждения всегда будет оказывать только отрицательное воздействие на равномерность роста нанопроволок. То же самое справедливо и в отношении миграционного переноса.

Изменения распределения скорости массопереноса к катодной поверхности в процессе роста нанопроволок также всегда действуют в неблагоприятном направлении — по мере увеличения различий в скорости массопереноса для отдельных нанопроволок возрастает и разница между локальными значениями плотности тока.

Поэтому желательно вообще устранить влияние скорости диффузионного и миграционного переноса на распределение плотности тока в процессе формирования нанопроволок. Это означает, что локальные значения плотности тока не должны превышать 20–30% от предельной величины. С учетом этого фактора целесообразно использовать электролиты с высокой концентрацией ионов осаждаемого металла.

**Оценка сопротивления раствора.** Для управления процессом формирования нанопроволок можно использовать результаты оценки компонентов электрического сопротивления раствора. Сам процесс формирования нанопроволок можно разделить на три этапа [9]:

(I) — от начала электролиза до выхода металлического осадка из устья поры и начала образования шляпок;

(II) — рост шляпок, однако лишь до тех пор, пока их диаметр существенно меньше расстояния между ними;

(III) — срастание шляпок и образование сплошного слоя металла на поверхности образца.

Сопротивление раствора в расчете на одну пору на этапе (I) можно выразить как сумму

$$R_{(I)} = \rho h_0 x / (\pi r_n^2) + \rho / (2\pi r_n). \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое — сопротивление раствора в поре, второе — сопротивление раствора над устьем поры,  $\rho$  — удельное сопротивление раствора,  $h_0$  — начальная глубина поры,  $x$  — относительная доля не заполненной металлом части поры (в процессе электролиза  $x$  снижается от единицы до нуля),  $r_n$  — радиус поры. В процессе роста нанопроволок начальная величина первого слагаемого обычно в десятки раз превышает второе слагаемое, а затем по мере заполнения поры металлом снижается до нуля. Второе слагаемое не изменяется на протяжении всего этапа (I).

В ходе этапа (II) сопротивление раствора в прикатодной зоне каждой шляпки непрерывно уменьшается из-за увеличения ее радиуса:

$$R_{(II)} = \rho / (2\pi r_{ш}). \quad (2)$$

Это создает возможности для увеличения силы тока по мере увеличения радиуса шляпок.

Сопротивление раствора на этапе (III) в расчете на 1 см<sup>2</sup> поверхности матрицы:

$$R_{(III)} = \rho k. \quad (3)$$

Здесь  $k$  — кратчайшее расстояние от поверхности металла до электрода сравнения или, при использовании капилляра Лuggина, до кончика этого капилляра. Следует отметить, что в процессе электролиза наблюдаются плавные переходы от этапа (I) к этапу (II) и от этапа (II) к этапу (III), так как наблюдается значительный разброс в значениях скорости роста отдельных нанопроволок.

**Падение потенциала в растворе.** С помощью приведенных выше выражений можно приближенно оценить падение потенциала в растворе  $\Delta E$ , которое включается в измеренный электродный потенциал и смещает истинное значение потенциала металла в положительном направлении.

Так, для этапа (I):

$$\begin{aligned} \Delta E_{(I)} &= IR_{(I)} = iSR_{(I)} = \\ &= i\pi r_n^2 [\rho h_0 x / (\pi r_n^2) + \rho / (2\pi r_n)]. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $I$  — сила тока, проходящего через одну пору;  $i$  — соответствующая этому этапу катодная плотность тока на находящейся в поре нанопроволоке. Значение  $i$  для этапа (I) можно рассчитать на основе закона Фарадея, зная начальную глубину пор и время их заполнения металлом. Это время

соответствует точке начала крутого подъема на кривой сила тока–время, который указывает на появление шляпок.

На протяжении всего этапа (II) идут два параллельных процесса: увеличение радиуса уже образовавшихся шляпок и появление новых шляпок на концах отставших в своем росте нанопроволок. Соответственно, для каждой растущей шляпки непрерывно изменяется баланс между увеличивающейся величиной  $\Delta E$  и уменьшающейся катодной поляризацией, что, в свою очередь, ведет к снижению катодной плотности тока и замедлению роста шляпок.

Для этапа (II) можно провести приблизительную оценку  $\Delta E$ , например, для того момента электролиза, когда средний радиус шляпок в 5 раз превышает радиус проволоки в порах, принимая, что катодная плотность тока сохраняет прежнее, более высокое значение. При такой оценке значения  $\Delta E$  будут несколько завышенными, так как в действительности катодная плотность тока будет снижаться по мере роста диаметра шляпок:

$$\Delta E = \rho i r_{ш}. \quad (5)$$

Иными словами, рассчитанные таким образом значения  $\Delta E$  будут отражать более позднюю стадию роста шляпок, когда их радиус превысит начальный уже не в 5, а в большее число раз.

Для этапа (III) имеем

$$\Delta E = \rho k i_{(III)}. \quad (6)$$

Значение  $i_{(III)}$  – это плотность тока на единицу площади образца.

Падение потенциала в растворе на этапе (II) – величина, плавно изменяющаяся от значения на этапе (I) до значения на этапе (III). Если прирост  $\Delta E$  – десятки милливольт, то это соответствует многократному снижению скорости роста осадка на внешней поверхности (т.е. на шляпках) по сравнению со скоростью роста в каналах пор, еще не заполненных металлом. Поэтому целесообразно использовать электролиты с высокой концентрацией осаждаемого металла, но при этом с минимальной проводимостью. По этой причине желательное отсутствие в электролите сильных кислот и оснований ( $4 < \text{pH} < 11$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов выбран электролит, отвечающий сформулированным выше требованиям – он содержит только сульфат кобальта и борную кислоту и не содержит сильных кислот и оснований (320 г/л  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 40 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , pH 3.5–3.8,  $T = 40\text{--}45^\circ\text{C}$ ) [9]. В последующих расчетах удельное сопротивление раствора  $\rho$  приняли равным 20 Ом см. Осаждение проводили

**Таблица 1.** Измеренные значения катодного потенциала относительно стандартного водородного электрода  $E_{\text{изм}}$ , длительность этапа (I)  $t_{(I)}$ , катодная плотность тока на этапе (I)  $i$  и рассчитанные значения  $\Delta E$  для этапов (I), (II) и (III)

$E_{\text{изм}}$ , мВ	$t_{(I)}$ , с	$i_{(I)}$ , А/см <sup>2</sup>	$\Delta E_{(I)}$ , мВ	$\Delta E_{(II)}$ , мВ	$\Delta E_{(III)}$ , мВ
–680	43	0.66	12.4	62	124
–530	90	0.33	6.6	33	66
–580	180	0.16	3.2	16	32
–555	238	0.12	2.4	12	24
–530	396	0.075	1.5	7	15
–505	720	0.041	0.8	4	8

в поры трековых мембран глубиной 10 мкм и диаметром 500 нм, на тыльной поверхности которых был предварительно сформирован толстый слой меди. В процессе электролиза поддерживали постоянное значение измеряемого потенциала катода  $E_{\text{изм}}$  относительно хлорсеребряного электрода сравнения. При этом открытый конец капилляра Лuggина был зафиксирован на расстоянии менее 1 мм от поверхности мембраны.

Кривые сила тока–время, полученные при разных значениях  $E_{\text{изм}}$ , имеют три участка, характеризующих три этапа процесса, рассмотренные выше: (I) – горизонтальный или слегка наклоненный вниз, продолжающийся до момента выхода отдельных проволок на поверхность и начала образования шляпок; (II) – участок подъема кривой, наклон которого уменьшается с ростом  $E_{\text{изм}}$ ; (III) – практически горизонтальный участок, характеризующий наличие на всей поверхности мембраны или значительной ее части сплошного слоя металла. Средние значения катодной плотности тока на этапе (I) при различных значениях  $\Delta E$  были рассчитаны, принимая, что выход по току практически равен 100%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений и расчетов обобщены в табл. 1.

Представленные в табл. 1 данные показывают, что при постоянном значении  $E_{\text{изм}}$  распределение истинного электродного потенциала не является равномерным: внутри растущих пор истинный потенциал значительно отрицательнее, чем у шляпок. Поскольку локальные значения плотности тока соответствуют локальным истинным значениям потенциала, отставшие в своем росте нанопроволоки быстро “догоняют” тех, которые уже вышли на внешнюю поверхность и начали

образовывать шляпки, дальнейший рост которых продолжает замедляться по мере увеличения их радиуса.

На этапах (I) и (II) катодный потенциал внутри не заполненных металлом пор практически совпадает с измеренным потенциалом, в то время как потенциал растущих шляпок непрерывно дрейфует в положительном направлении, что ведет к соответствующему снижению плотности тока на шляпках.

На этапе (III) после образования сплошного слоя металла вся поверхность вновь становится эквипотенциальной. Однако, в отличие от ситуации на этапах (I) и (II), истинное значение потенциала положительнее измеренного на десятки милливольт, а катодная плотность тока снижается на порядок.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение процесса электроосаждения нанопроволок в квазипотенциостатических условиях позволяет осуществить принцип саморегулирования при формировании ансамбля нанопроволок и таким образом обеспечить выравнивание скоростей их роста.

Теоретическая и расчетная части работы выполнены в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Экспериментальные исследования проводились в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26).

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$E$	электродный потенциал, мВ
$\Delta E$	падение потенциала в прикатодной зоне раствора, мВ
$h$	глубина поры, см
$I$	сила тока, А
$i$	плотность тока, А/см <sup>2</sup>
$k$	расстояние от поверхности катода до кончика капилляра Луггина, см
$R$	сопротивление, Ом
$r$	радиус поры, см
$S$	площадь катодной поверхности, см <sup>2</sup>
$t$	длительность этапа, с
$x$	относительная доля не заполненной металлом части поры
$\rho$	удельное сопротивление раствора, Ом см

### ИНДЕКСЫ

(I), (II), (III)	этапы процесса
0	начальный
изм	измеряемый
п	пора
ш	шляпка

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Datta V., Landolt D.* Fundamental aspects and applications of microfabrication // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. P. 2535.
2. *Koshev A.N., Varentsov V.K.* Mathematical Modeling of Effective Systems of Reactors with Flow-Through 3D Electrodes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 1. P. 87. [*Кошев А.Н., Варенцов В.К.* Математическое моделирование эффективных систем реакторов с проточными трехмерными электродами // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. № 1. С. 93.]
3. *Varentsov V.K., Koshev A.N., Sukhov I.F.* Mathematical modeling and experimental studies of the joint electro-deposition of gold and silver from sulfuric acid thiourea solutions on flow-through 3D electrode taking into account its nonstationary state // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. P. 495. [*Варенцов В.К., Кошев А.Н., Сухов И.Ф.* Процессы совместного электроосаждения золота и серебра из сернокислых растворов на проточном электроде // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. С. 391.]
4. *Koshev A.N., Varentsov V.K.* Mathematical modeling of operation of a reactor with flow-through three-dimensional electrodes at limiting diffusion current under non-steady-state conditions // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. P. 779. [*Кошев А.Н., Варенцов В.К.* Математическое моделирование работы реактора с проточными трехмерными электродами в режиме предельного диффузионного тока в условиях нестационарности // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. С. 497.]
5. *Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Nekrasova N.E., Gubin A.F.* Role of macro- and microdistribution in the formation of metal and alloys layers in the production of printed circuits and other components of electronic devices // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 6. P. 975. [*Кругликов С.С., Колесников В.А., Некрасова Н.Е., Губин А.Ф.* Роль факторов макро- и микро-распределения в процессах формирования слоев металлов и сплавов в производстве печатных плат и других компонентов электронных устройств // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. № 6. С. 663.]
6. *Vinokurov E.G., Meshalkin V.P., Vasilenko E.A., Nevmyatullina H.A., Berukhina T.F., Bondar V.V.* System analysis of the efficiency and competitiveness of chroming technologies // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 5. P. 730. [*Винокуров Е.Г., Мешалкин В.П., Василенко Е.А., Невмятуллина Х.А., Берухина Т.Ф., Бондарь В.В.* Системный анализ эффективности и конкурентоспособности технологий хромирова-

- ния // Теор. осн. хим. технол. 2016. Т. 50. № 5. С. 551.]
7. *Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Nekrasova N.E., Gubin A.F.* Regeneration of chromium electroplating electrolytes by the application of electromembrane processes // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. P. 800. [*Кругликов С.С., Колесников В.А., Некрасова Н.Е., Губин А.Ф.* Регенерация электролитов хромирования с помощью электромембранных процессов // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 5. С. 519.]
8. *Davydov A.D., Volgin V.M.* Template electrodeposition of metals. Review // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. № 9. P. 806. [*Давыдов А.Д., Волгин В.М.* Темплатное электроосаждение металлов (обзор) // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 9. С. 905.]
9. *Korotkov V.V., Kudryavtsev V.N., Kruglikov S.S., Zagorskii D.L., Sul'yanov S.N., Bedin S.A.* Electrodeposition of Metals of Iron Group into the Pores of Track Membranes for the Preparation of Nanowires // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2015. V. 23. № 1. P. 24. [*Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Н., Бедин С.А.* Электроосаждение металлов группы железа в поры трековых матриц для получения нанопроволок // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23. № 1. С. 24.]
10. *Kruglikov S.S.* Certain Features of the Electrodeposition of Metals and Alloys under Potentiostatic Conditions // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2016. V. 24. № 1. P. 40. [*Кругликов С.С.* О некоторых особенностях использования потенциостатического режима при электроосаждении металлов и сплавов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24. № 1. С. 40.]