

УДК 621.357.7

*М. В. ВЕДЬ, М. А. ГЛУШКОВА, Н. Д. САХНЕНКО*

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА СЕРЕБРО-КОБАЛЬТ ИЗ ПИРОФОСФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

**Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»**

Установлены кинетические закономерности и механизм выделения сплава серебро-кобальт из нетоксичного пирофосфатного электролита. Показано, что скорость процесса лимитируется стадией разряда, осложненной химической реакцией и адсорбционными явлениями. Выявлено влияние основных параметров импульсного электролиза на состав сплава серебро-кобальт и его выход по току. Анализ морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии показал, что размеры кристаллитов находятся в пределах 80–100 нм.

### ***Введение***

Одной из наиболее значимых проблем технологического развития современной нано- и микроэлектроники является обеспечение постоянного соответствия между свойствами инновационных материалов и все более ужесточающимися условиями эксплуатации изделий. Один из путей их создания заключается в формировании на поверхности конструкционных материалов тонких слоев функциональных покрытий, которые отличаются коррозионной стойкостью, магнитными свойствами, каталитической активностью и др. К таким покрытиям можно отнести сплавы серебра с благородными (серебро – кобальт, серебро – висмут) металлами [1].

В последние годы возрастает интерес к материалам с магнитным сопротивлением, в которых ферромагнитный материал включается в неферро-

магнитную матрицу, а именно серебро и является превосходной матрицей для ферромагнитного металла [2]. Электрохимическое осаждение серебра и кобальта в сплав затруднено из-за большой разницы их стандартных потенциалов ( $E_{Ag} = 0,8$  В,  $E_{Co} = -0,28$  В). Как правило, эти сплавы получают из токсичных цианистых электролитов, поскольку из простых солей не возможно получить когерентные осадки серебра невозможно [3]. Следовательно, формирование покрытий сплавом серебро-кобальт с заданными функциональными свойствами из альтернативных нетоксичных электролитов является экологически важным и экономически целесообразным.

Этими обстоятельствами и обусловлена цель работы, которая состояла в установлении кинетических закономерностей электрохимического выделения серебра, кобальта и сплава серебро-ко-

бальт из пирофосфатного электролита, определении лимитирующей стадии и механизма катодного процесса, разработке состава электролита и режимов осаждения, а также оценки их влияния на топографию поверхности сплава Ag–Co.

#### Экспериментальная часть

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке при комнатной температуре без перемешивания электролита с использованием платиновых анодов. Растворы готовили на дистиллированной воде из аналитически чистых реактивов  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{NaNO}_3$ , pH раствора составляла 9–10.

Электроосаждение сплава толщиной 1–2 мкм проводили с помощью униполярного импульсного тока частотой 19–910 Гц, время паузы варьировали в диапазоне  $1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-1}$  с, время импульса –  $2 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  с, амплитуда плотности тока 8–20 А/дм<sup>2</sup>. В качестве подложки использовали фольгу из меди, обработка которой включала стандартную процедуру электрохимического обезжиривания, промывок и последующего травления в смеси азотной и серной кислот. Для предотвращения контактного осаждения серебра катод загружали под током. Вольтамперометрические измерения проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1,1 и программатора ПР-8. Скорость развертки варьировали в пределах от 0,002–0,1 В/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод (ХСЭ), подключенный к ячейке с помощью электролитического ключа, заполненного нитратом. В качестве рабочего электрода использовали платиновую проволоку 0,314 см<sup>2</sup>, а вспомогательного – платиновую спираль.

Рассеивающую способность электролита определяли методом Филда [4], электропроводность – с использованием моста переменного тока Р 5058 в ячейке с копланарными электродами, покрытыми платиновой чернью [5].

Исследования элементного состава и морфологии поверхности покрытий проводили электронным микроскопом (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP. Изображения получали при помощи регистрации вторичных электронов путем сканирования электронным пучком, что позволило исследовать топографию с высокой разрешающей способностью и контрастностью. Фотографии увеличивали в 100–5000 раз.

Шероховатость поверхности покрытий определяли с помощью сканирующего атомо-силового зондового микроскопа (АСМ) NT – 206. Участки для сканирования выбирали в верхней, нижней и средних частях образца на расстоянии 1500 мкм друг от друга, для сопоставления характера исследуемой поверхности. Сканирование проводили контактным методом, используя зонд CSC-37, кантиливер В с латеральной разрешающей способностью 3 нм. На всех структурах отме-

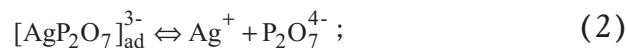
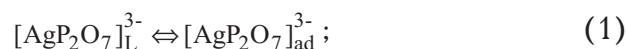
чалось тождество характеристик поверхности в различных местах образца, что позволило экстраполировать данные на характеристики образца в целом.

#### Результаты и их обсуждение

Как известно, восстановление серебра и кобальта в сплав из простых солей реализовать невозможно, поэтому был выбран нетоксичный лиганд – пирофосфат-ион, поскольку он индифферентен к электрохимическим реакциям окисления и восстановления, а также образует координационные связи со многими одно- и поливалентными ионами. Поскольку прочность этих связей зависит от степени протонирования лиганда, электролиз целесообразно проводить в интервале pH 8–9, в котором лиганд присутствует в депротонированной форме и образует прочные комплексы с кобальтом ( $\rho\text{K} [\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}=6,1$ ) и серебром ( $\rho\text{K} [\text{AgP}_2\text{O}_7]^{3-}=3,8$ ). Такая разница констант устойчивости комплексов является первым шагом к сближению потенциалов восстановления исследуемых катионов, увеличение же степени протонирования лиганда приводит к снижению устойчивости комплексов [6] и нивелированию вклада лиганда.

Изучение природы лимитирующей стадии и влияющих на нее факторов проводили методом линейной и циклической вольтамперометрии, анализируя зависимости характеристических параметров (стационарный потенциал  $E_c$ , потенциалы пика  $E_n$  и полупика  $E_{n/2}$ , ток пика  $j_n$ , критерий Семерано  $X_s$  и эффективное число электронов  $bz$ ) от скорости изменения потенциала [7].

Поляризационные зависимости восстановления серебра из пирофосфатного электролита характеризуются наличием двух пиков, потенциал первого составляет 0,4 В, а второго – –0,28 В. Изменение концентрации калия пирофосфата в диапазоне от 0,05 до 0,1 М приводит к росту плотности тока пика от 0,009 до 0,014 А/дм<sup>2</sup>. Графоаналитическая обработка зависимостей кинетических параметров от скорости изменения потенциала для первого пика указывает на замедленную стадию разряда, осложненную предшествующей химической реакцией диссоциации комплекса и адсорбционными явлениями (табл. 1). Параметры второго пика указывают на адсорбцию комплекса  $[\text{AgP}_2\text{O}_7]^{2-}$ , его дальнейшую диссоциацию и необратимый разряд ионов серебра ( $j_n/\sqrt{s}$  – практически не зависит от  $s$ ; а зависимости  $j_n$  от  $\sqrt{s}$  – линейные изначала координат), по схеме:



Наличие второго пика можно также объяс-

Кинетические характеристики восстановления серебра из пирофосфатного электролита  
(фон 1 М NaNO<sub>3</sub>, c(Ag<sup>+</sup>)=0,001 М, s=5 мВ/с)

Кинетические характеристики	c(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup> , моль/дм <sup>3</sup>					
	1-й пик			2-й пик		
	0,05	0,01	0,1	0,05	0,01	0,1
E, В	0,323	0,375	0,325	–	–	–
j <sub>п</sub> , А/дм <sup>2</sup>	0,006	0,0063	0,005	0,0048	0,0078	0,0035
E <sub>п</sub> , В	0,423	0,482	0,438	–0,18	–0,03	–0,2
E <sub>п/2</sub> , В	0,476	0,535	0,500	–0,1	0,1	–0,18
X <sub>s</sub>	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
αz	0,82	0,84	0,93	0,38	0,43	0,38

Таблица 2

Кинетические характеристики восстановления кобальта из пирофосфатного электролита  
(фон 1 М NaNO<sub>3</sub>, c(Co<sup>2+</sup>)=0,001 М, s=5 мВ/с)

c(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup> , моль/дм <sup>3</sup>	E, В	j <sub>п</sub> , А/дм <sup>2</sup>	E <sub>п</sub> , В	E <sub>п/2</sub> , В	X <sub>s</sub>	αz
0,01	0,253	0,0094	0,056	0,161	0,88	0,45
0,05	0,003	0,0057	–0,176	–0,11	0,97	0,72
0,1	0,200	0,006	–0,009	–0,0067	0,96	0,54

Таблица 3

Кинетические характеристики восстановления сплава серебра и кобальта из пирофосфатного электролита  
(фон 1 М NaNO<sub>3</sub>, c(Ag<sup>+</sup>)=0,001 М, c(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>) = 0,05 М, s=5 мВ/с)

Кинетические характеристики	c(Co <sup>+2</sup> ), моль/дм <sup>3</sup>					
	1-й пик			2-й пик		
	0,001	0,005	0,01	0,001	0,005	0,01
E, В	0,322	0,312	0,308	–	–	–
j <sub>п</sub> , А/дм <sup>2</sup>	0,0057	0,0048	0,0045	0,008	0,007	0,008
E <sub>п</sub> , В	0,384	0,413	0,405	–0,009	–0,09	–0,09
E <sub>п/2</sub> , В	0,472	0,461	0,463	0,03	0,02	0,03
X <sub>s</sub>	0,97	1	1,02	0,91	0,94	0,91
αz	0,54	0,98	0,82	0,45	0,43	0,39

нить и влиянием нитрат-ионов, неустойчивых в диапазоне потенциалов –0,1––0,2 В, подтверждением чего является вольтамперограмма в 1 М NaNO<sub>3</sub> с явно выраженной площадкой при тех же потенциалах.

Вольтамперограммы кобальта (II), в отличие от серебра, характеризуются наличием одного пика необратимого восстановления. Кинетические характеристики (табл. 2), а также тот факт, что j<sub>п</sub>/√s не зависит от s, а j<sub>п</sub> прямопропорционален √s свидетельствуют о замедленной стадии разряда.

Вольтамперограммы совместного выделения серебра и кобальта имеют два четко выраженных пика. Графоаналитическая обработка пиков в координатах j<sub>п</sub>√s – s показала, что с увеличением скорости развертки j<sub>п</sub>√s первого пика растет, что свидетельствует об адсорбции, а второго – умень-

шается, указывая на предшествующую химическую реакцию диссоциации комплексов. Рассчитанные кинетические параметры (табл. 3) выделения сплава серебро-кобальт из пирофосфатного электролита подтверждают высказанные предположения.

С учетом изложенного выше, механизм процесса соосаждения серебра и кобальта в сплав из пирофосфатного электролита можно представить схемой (рис. 1), которая включает как ионные равновесия в растворе, так и парциальные катодные реакции. Эта схема учитывает ионные равновесия в электролите с участием лиганда (L) и ионное произведение растворимости воды K<sub>w</sub>, скорости объемной v<sub>d</sub> и поверхностной v<sub>ds</sub> диффузии компонентов из объема раствора (x=∞) к поверхности электрода (x=0) или реакционного слоя (x=δ); электрохимические k<sub>si</sub>, прямые k<sub>fi</sub> и обратные k<sub>bi</sub> химические реакции; совмещенные реакции катодного выделения водорода; образование ад-атомов ( )<sub>ад</sub> или атомов кристаллической решетки ( )<sub>кр</sub>. Кроме того, следует отметить, что процессы восстановле-

ния серебра и кобальта протекают параллельно и не являются взаимообусловленными или сопряженными, поскольку металлы способны образовывать катодные осадки отдельно (направление а или б) на (рис. 1).

Для соосаждения сплава серебро-кобальт необходимо, помимо использования лигандов и увеличения относительной концентрации кобальта (II) в электролите, использовать режимы электролиза, позволяющие достигать потенциал осаждения кобальта.

Экспериментально установлено, что диапазон рабочих потенциалов находится в пределах  $(-1,5) - (-2,5)$  В, поэтому для его достижения необходимо повышать плотность тока в прикатодном слое. Однако, с ростом плотности постоянного тока возникает опасность образования оксидов и гидроксидов из-за подщелачивания. Избежать таких последствий можно за счет применения импульсного электролиза, который позволяет сравнительно легко управлять составом и чистотой покрытия, работать с достаточно разбавленными электролитами без ПАВ и с их меньшей концентрацией [8]. Установлено, что при переходе от постоянного тока к импульсному, особенно при увеличении плотности тока, растет скорость разряда ионов кобальта, как более отрицательного компонента, что обеспечивает увеличение его содержания в сплаве.

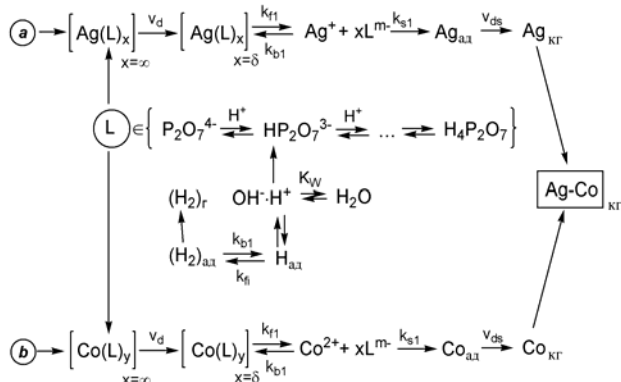


Рис. 1. Схема процесса электролитического осаждения сплава Ag-Co из пирофосфатного электролита

В работе установлено, что с ростом плотности и длительности паузы (рис. 2,а) растет содержание кобальта, а выход по току сплава падает. Рост содержания кобальта целиком укладывается в представления о механизме процесса, а именно объясняется протеканием реакции диссоциации более прочного комплекса  $[CoP_2O_7]^{2-}$  в течение более продолжительной паузы. Снижение выхода по току можно объяснить интенсификацией реакции выделения водорода.

Разработанный пирофосфатный электролит для осаждения покрытий сплавом серебро-кобальт имеет высокую электропроводность  $0,050 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$  и рассеивающую способность 70–80%. Из элект-

ролита получены мелкокристаллические (рис. 2,б) плотные серые матовые покрытия.

Исследование морфологии покрытий с применением атомно-силовой микроскопии позволило оценить размер зерен и равномерность структуры полученных пленок (рис. 3). Поверхность сплава отличается высокая плотность и равномерность структуры, состоящей из зерен эллиптической формы. Кроме того, стоит отметить, что на поверхности пленки имеются пустоты (проколы) глубиной около 2–3 мкм. Очевидно, этот факт можно объяснить выделением водорода при повышенных плотностях тока ( $20 \text{ А/дм}^2$ ), что ограничивает их интервалы.

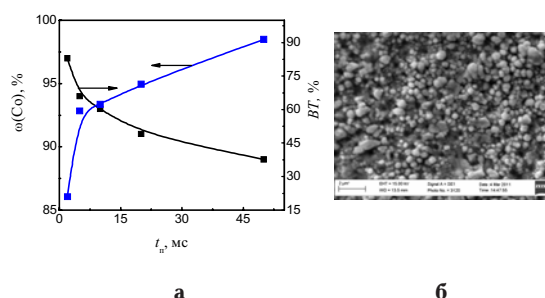


Рис. 2. Влияние времени паузы на состав и выход по току сплава Ag-Co (а); микрофотография поверхности сплава ( $\omega_{Ag}=15 \text{ мас.}\%$ ) полученная в импульсном режиме

Анализ профиля сечения поверхности зерна (рис. 3,а) свидетельствует, что размер зерен варьируется в пределах от 80 до 100 нм (рис. 4). Гистограммы распределения высот для больших полей 48·48 и 20·20 нм подтверждают равномерность структуры и нормальный закон распределения высот, что свидетельствует о многофакторности процесса образования пленок.

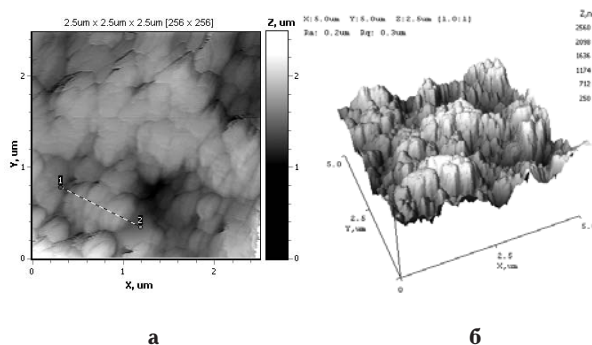


Рис. 3. Топография поверхности сплава ( $\omega_{Ag}=15 \text{ мас.}\%$ ) по данным АСМ в поле сканирования 2,5,2,5 мкм: а – 2 D; б – 3 D

### Выводы

Таким образом, на основании исследования кинетических закономерностей электрохимического восстановления серебра, кобальта и сплава серебро-кобальт из пирофосфатного электролита установлено, что совместное восстановление серебра и кобальта в сплав лимитируется стадией разряда и осложнено химической реакцией диссо-

циации комплекса и адсорбцией реактантов. Разработанная схема процесса создала предпосылки для оптимизации состава электролита и режимов электролиза.

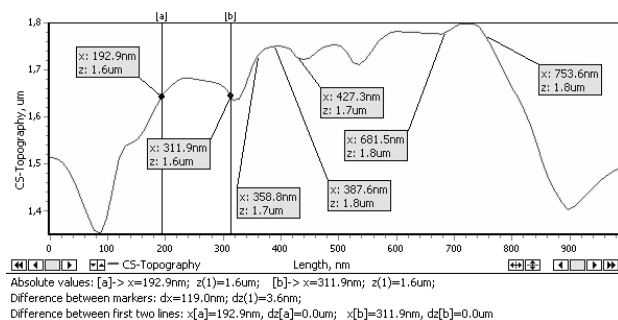


Рис. 4. Профиль сечения поверхности зерна между маркерами 1 и 2

Установлено влияние основных параметров импульсного электролиза (амплитуда плотности тока, время длительности импульса и паузы) на состав и выход по току сплава серебро-кобальт и впервые получены мелкокристаллические покрытия с содержанием кобальта 80–90 мас.%. Исследования морфологии поверхности показали, что полученные пленки отличаются плотностью и равномерностью, размер зерен составляет 80–100 нм.

В заключении, стоит отметить, что полученные результаты создают основу для электрохимического осаждения функциональных покрытий спла-

вом Ag–Co, свойствами и составом которых можно управлять посредством импульсного электролиза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gomez E., Garsia-Torres J., Valles E. Modulation of magnetic and structural properties of cobalt thin films by means of electrodeposition // J. Appl. Electrochem. – 2009. – Vol.39. – P.233-240.
2. Gomez E., Garsia-Torres J., Valles E. Electrodeposition of silver as a precursor matrix of magnetoresistive materials // J. Materials Letters. – 2007. – Vol. 61. – P. 1971 – 1674.
3. Study and preparation of silver electrodeposits at negative potentials / E. Gomez, J. Garsia-Torres, E. Valles / J. Electroanalytical Chemistry. – 2006. – Vol.594. – P.89-95.
4. Якименко Г.Я., Артеменко В.М. Технічна електрохімія. Ч.3. Гальванічні виробництва: підруч. – Х.: НТУ «ХП», 2006. – 210 с.
5. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. – М.: Высш. шк., 1968. – 224 с.
6. Орехова В.В., Андрущенко Ф.К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. – Х.: Высш. шк., 1979. – 144 с.
7. Гороховская В.И., Гороховский В.И. Практикум по электрохимическим методам анализа. – М.: Высш. шк., 1983. – 191 с.
8. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. – К.: Наук. думка, 1996. – 207 с.

Поступила в редакцию 28.10.2011