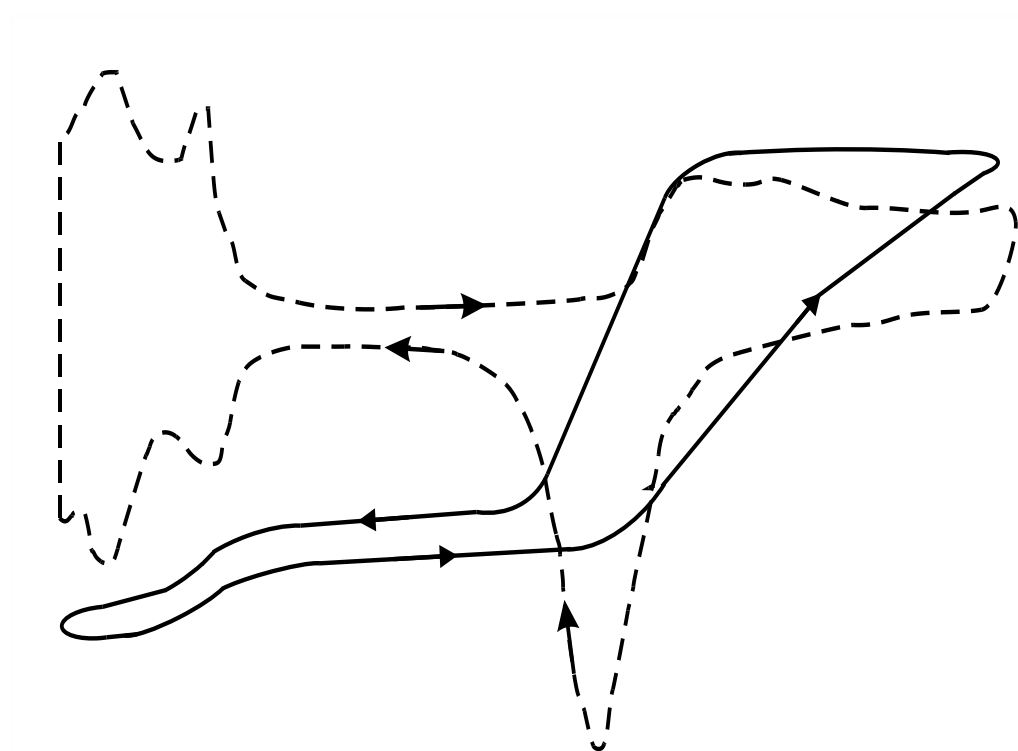


МАНСУРОВ Г.Н. , ПЕТРИЙ О.А.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК



МОСКВА, 2011

УДК 541.13

Печатается по решению кафедры основ экологии и редакционно-издательского совета Московского государственного областного университета

Рецензент: доктор химических наук, профессор кафедры электрохимии Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова Стенина Е.В.

Мансуров Г.Н., Петрий О.А. Электрохимия тонких металлических пленок. Монография. -М.: МГОУ, 2011. -351 с.

В монографии представлены результаты по исследованиям в области электрохимии тонких пленок. В связи с развитием нанотехнологических исследований интерес к резистрометрии тонкопленочных электродов резко возрастает, что получило свое отражение в большом объеме зарубежных публикаций по этой тематике.

Полученные в последнее время результаты свидетельствуют о возможности широкого использования резистрометрии при решении как фундаментальных, так и прикладных задач.

© Московский государственный областной университет

© Мансуров Г.Н., Петрий Г.Н.

Аннотация

В монографии изложены представления об основных факторах, определяющих электронный транспорт в металлических пленках, толщина которых сравнима с длиной свободного пробега электронов проводимости. Дан анализ методов измерения электрического сопротивления тонких пленок в растворах электролитов. Особый акцент сделан на использовании метода поверхностной проводимости для изучения адсорбции атомов водорода, кислорода, ионов раствора, в том числе с полным переносом заряда, органических соединений, пленок проводящих полимеров. Рассмотрена специфика резистивных электродов как систем с распределенными параметрами. Обсуждены коррозионные свойства тонких пленок. Приведены примеры использования тонких металлических пленок в электрохимических устройствах.

Монография рассчитана на специалистов, работающих в области теории и практики электрохимических процессов и межфазных явлений, на аспирантов, студентов и преподавателей вузов.

Авторы: Мансуров Герман Николаевич, профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой МОПУ; Петрий Олег Александрович, профессор, доктор химических наук, профессор МГУ им. М.В.Ломоносова

Оглавление

ОТ АВТОРОВ.....	8
ВВЕДЕНИЕ.....	11
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК	16
1.1. Электропроводность массивных металлических образцов и тонких пленок.....	16
1.2. Влияние адсорбции на электрическое сопротивление тонких металлических пленок	28
ГЛАВА 2. РЕЗИСТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ	35
2.1. Измерение сопротивления с использованием переменного тока	37
2.2. Измерение сопротивления с использованием постоянного тока.....	45
2.2.1. Теория метода.....	47
2.2.2. Дискретный способ измерения сопротивления с прерыванием тока поляризации	52
2.2.3. Способ измерения сопротивления (проводимости) без использования измерительного тока	59
2.3. Измерение модулированной поверхностной проводимости	61
2.4. Ячейка для резистометрических исследований	62
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ И ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК И ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ	65
3.1. Основные методы получения тонких металлических пленок.....	67
3.2. Приготовление тонких пленок из растворов методами безэлектролизного и электролитического осаждения.....	77
3.3. Выбор подложки и формирование рисунка тонкопленочного электрода.....	78
3.4. Приготовление тонкопленочных электродов из металлов Pt-группы, золота и серебра	83
3.5. Влияние режима осаждения пленок хрома в вакууме на их электрохимические свойства	97

3.6. Получение пленок хрома газофазным пиролизом.....	104
3.7. Приготовление пленок висмута.....	106
3.8. Приготовление тонких пленок железа.....	107
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ.....	108
4.1. Сопоставление результатов резистометрических и потенциодинамических исследований тонкопленочных электродов	112
4.1.1. Влияние адсорбции водорода и кислорода на сопротивление пленок.....	116
4.1.2. Оценка роли эффекта поля в двойнослойной области.....	125
4.1.3. Размерные эффекты проводимости	127
4.2. Влияние концентрации электролита и pH раствора на сопротивление тонкопленочных электродов.....	129
4.3. Адсорбция анионов на тонкопленочных электродах.....	133
4.3.1. Адсорбция анионов на пленках платиновых металлов	133
4.3.2 Адсорбция анионов на пленках золота и серебра	137
4.3.3. Изучение кинетики адсорбции ионов методом поверхностной проводимости	141
4.3.4. Изотермы адсорбции Cl^- и Br^- - ионов на золоте.....	145
4.4. Адсорбция поверхностно-активных катионов на металлах платиновой группы, золоте и серебре.....	150
4.4.1. Адсорбция катионов на пленках золота и серебра.....	152
4.4.2. Адсорбция катионов на тонких пленках платиновых металлов	161
4.4.2.1. Адсорбция катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , In^{3+}	161
4.4.2.2. Адсорбция In^{3+} на платине	165
4.4.2.3. Адсорбция ионов меди на пленках платиновых металлов.....	170
4.4.2.4. Адсорбция Sn (IV)	177
4.4.2.5. Адсорбция серебра на пленках платиновых металлов	182
4.5. Адсорбция органических соединений на тонкопленочных металлических электродах	188
4.6. Резистометрическое изучение тонкопленочных Ir/Ti-электродов...	198

4.7. Сопротивление пленок, электротражение и эффект Холла	200
4.8. <i>Эффект поля на границе пленка висмута-электролит</i>	202
4.9. Изучение проводимости пленок проводящих полимеров	209
4.10. Резистометрическое изучение сорбции водорода палладием	210
4.11. Резистометрическое изучение суспензий и порошкообразных материалов	212
ГЛАВА 5. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ КАК СИСТЕМЫ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ	216
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ	229
6.1. Особенности анодного поведения тонких металлических пленок..	229
6.2. Сопоставление электрохимических свойств массивного хрома и тонкопленочных хромовых электродов.....	235
6.3. Травление пленок хрома	243
6.4. Катодное активирование тонких пленок хрома.....	248
6.5. Влияние природы и характера проводимости оксида на электрохимическое поведение тонкопленочных хромовых электродов	257
6.6. Анодное растворение тонких пленок золота	265
6.7. Исследование коррозионных свойств тонких пленок металлов платиновой группы	271
6.8. Резистометрическое изучение структурных изменений и коррозионных явлений на пленках серебра	282
ГЛАВА 7. НЕКОТОРЫЕ ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК.....	284
7.1. Хлорсеребряный электрохимический интегратор и электрохимический управляемый резистор	284
7.2. Проблема стабильности характеристик электрохимического управляемого резистора	293
7.3. Некоторые новые системы для хемотронных приборов.....	301
7.4. Унифицированная планарная конструкция тонкопленочных хемотронных приборов	307
ЛИТЕРАТУРА	322

ОТ АВТОРОВ

В этой монографии предпринята попытка осветить состояние исследований в области электрохимии тонких металлических пленок. Авторы занимались изучением электрохимических свойств этих объектов в течение длительного времени, в том числе разработкой резистометрического метода *in situ* в применении к тонкопленочным электродам, некоторыми аспектами теории поверхностной проводимости пленок в растворах электролитов, коррозионного поведения тонких пленок и применением тонкопленочных материалов при разработке электрохимических преобразователей информации.

Когда в 60-ых годах прошлого века наш коллектив приступил к исследованию электропроводности тонких пленок в электрохимических условиях, в литературе было довольно мало работ в этом направлении. Основное число их относилось к измерению сопротивления тонких проволок палладия при изменении объемного содержания водорода в палладии. Затем фронт исследований существенно расширился, был накоплен значительный экспериментальный материал по проводимости тонких металлических пленок и достигнут существенный прогресс в понимании факторов, которые управляют электронным транспортом в тонких пленках разной природы. В настоящее время можно говорить о возрождении интереса к поверхностной проводимости тонких пленок в электрохимии, что вызвано разными причинами. Во-первых, тонкие пленки вообще стали объектом повышенного и возрастающего внимания вследствие появления новых направлений практического использования этих материалов, особенно в электронике, при разработке источников тока, сенсоров, электрохромных устройств, суперконденсаторов, фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии, а также для придания определенных эксплуатационных и декоративных свойств тем или иным изделиям. С другой стороны, тонкие пленки привлекают внимание как нанообъекты и их изучение орга-

нично вписывается в общую тенденцию развития нанонауки и нанотехнологии. Новый аспект резистометрии связан с изучением сопротивления атомных проволок, нанотрубных материалов, молекулярных контактов и проводников. Наряду с этим, разработка и внедрение новых материалов, стремительно прогрессирующие в современной химии и электрохимии, стимулируют интерес к поведению этих материалов и в виде тонких пленок. Наконец, тонкие пленки позволяют разрабатывать новые экспериментальные методы электрохимии, электроанализа и сенсорики. Весьма важным и перспективным представляется использование хорошо охарактеризованных тонких пленок, что возможно благодаря развитию адекватных физических методов. В последнее время появились и новые теоретические подходы к описанию проводимости тонких пленок, которые пока еще мало были использованы электрохимиками. Более глубокому анализу подвергнуты модель диффузного рассеяния электронов проводимости с учетом электронного строения адсорбата и металла, взаимосвязь между поведением электронов проводимости и трением на атомном уровне, с электромиграционными явлениями, с вибрационной спектроскопией. Предпринимаются попытки описания проводимости тонких пленок квантовохимическими методами *ab initio*.

Перечисленные причины явились мотивацией к написанию данной монографии. Не исключено, что резистометрия найдет достаточно широкое применение для решения различных проблем, например, для изучения и оптимизации интеркалируемых литием тонкопленочных материалов, составляющих основу наиболее перспективных литиевых источников тока. Поэтому обобщение обширного экспериментального материала, который накоплен, но не был, как нам кажется, в должной мере востребован, может оказаться актуальным.

Авторы хотели бы выразить искреннюю сердечную благодарность коллегам за сотрудничество и вклад в развитие исследований, составивших

существенную часть содержания данной книги, и в первую очередь доктору физико-математических наук, профессору Валерию Ивановичу Алхимову, канд. хим. наук Александру Семеновичу Блувштейну, канд. техн. наук Валерию Павловичу Недошивину, профессору Лотару Мюллеру, профессору, доктору химических наук Виктору Алексеевичу Сафонову, профессору, доктору технических наук Сергею Ивановичу Нефедкину, кандидатам химических наук И.В.Богуславской, И.П.Гладких, Ю.Дитриху, Н.Д.Свердловой, Н.В.Сырчиной, инженерам В.А.Афанасьеву, О.Б.Демьяновскому, Е.П.Паринову.

Глубокая благодарность инженеру ВНИИАЧермет Ивану Емельяновичу Брыксину за консультации и ценные советы по конструированию измерительной аппаратуры навсегда сохранится в наших сердцах.

Благодарим кандидата педагогических наук, доцента Е.Ю.Раткевич за помощь при подготовке рукописи монографии к печати.

Наконец, выражаем скромную надежду, что данная монография окажется полезной в дальнейших исследованиях в области электрохимии тонких пленок.

Заранее благодарим коллег, которые найдут время, чтобы высказать замечания к содержанию этой книги.

Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий

ВВЕДЕНИЕ

Под названием «тонкие пленки» обычно понимают слои материала толщиной от долей нанометра (монослой) до нескольких микрон. Естественно, что этот довольно широкий диапазон нуждается в некоторой более детальной классификации. В данной книге акцент сделан на изучении тонких пленок методом поверхностной проводимости. Надежное, достаточно простое и информативное измерение поверхностной проводимости металлических пленок возможно в том случае, если толщина пленки сравнима с длиной свободного пробега электрона в материале. Поведение столь тонких пленок характеризуется целым рядом специфических особенностей, отличающих их свойства от свойств объемных фаз.

Наиболее яркой новой иллюстрацией этого положения и примером любопытнейших перспективных монослойных пленок может служить графен – монослой атомов углерода (двумерный кристалл). Уникальные свойства такого материала были впервые описаны в работах К.С.Новоселова, А.К.Гейма и их коллег [1]. За открытие и исследование графена А.К.Гейм и К.С.Новоселов были удостоены Нобелевской премии по физике за 2010 год.

Стремительное развитие целого ряда научно-технических направлений (микроэлектроника, вычислительная техника, хемотроника, оптоэлектроника, акусто-электроника, СВЧ-техника и др.) в той или иной мере связано с получением, изучением и применением тонких металлических пленок. Прогресс совершенствования в этих отраслях науки и техники определяется тонкопленочной технологией, к которой предъявляются самые жесткие и исключительные требования. Появляются также новые, иногда кажущиеся неожиданными, области применения тонких пленок, например, медицинские приложения для направленной доставки лекарств в организме больного, диктующие специфические требования к тонким пленкам.

Разнообразие материалов и процессов, необходимых для удовлетво-

рения нужд развивающихся направлений, приводит к созданию и совершенствованию различных методов нанесения тонких пленок, способствует совершенствованию известных и созданию новых методов исследования и обработки пленок, приводит к необходимости глубокого изучения различных свойств (физических, химических, механических и др.) этих материалов, а также выяснения причин отличий от массивных образцов, т.е. природы возникающих размерных эффектов.

Тонкие металлические пленки отличаются широким разнообразием структурных характеристик [2]. В зависимости от условий осаждения и последующей обработки структура образующихся пленок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного аморфного конденсата до монокристаллического состояния. Существенное влияние на структуру пленок и условия фазового равновесия в них оказывает состояние поверхности. Явления изменения кристаллической решетки под влиянием поверхностного давления, перехода пленок из аморфного в кристаллическое состояние и зависимости температуры фазовых переходов от размера описываются на основе представлений о фазовом размерном эффекте. С другой стороны, ограничение размера приводит к возникновению особенностей электрических свойств, связанных с классическим и квантовым размерными эффектами. Изучение этих эффектов позволяет получить информацию о свойствах электронов проводимости и их поведении в образцах ограниченных размеров, что в свою очередь можно использовать для исследования состояния поверхности тонкопленочных металлических электродов и механизма процессов, протекающих на границе раздела тонкая металлическая плёнка - электролит.

В литературе опубликовано огромное число работ, касающихся различных аспектов физики и технологии тонких пленок. За последнее время претерпели резкое изменение характер и широта исследований в области поверхностных и объемных свойств тонких металлических пленок. Науч-

но-технический прогресс в таких областях, как катализ, удержание плазмы, микроэлектроника, хемотроника и вакуумная техника, требует детальных сведений о природе поверхности твердого тела и поверхностных явлениях на молекулярном уровне. Для тонкопленочных гетерогенных систем процессы, протекающие на поверхности, в большинстве случаев определяют поведение всего объема материала и его эксплуатационные характеристики. Вполне закономерно появление и интенсивное развитие в ближайшие десятилетия новых направлений в области исследования тонких металлических пленок, развитие и совершенствование более сложных методик и теорий. Одним из перспективных направлений является электрохимия тонких металлических пленок.

Изучение электрохимических свойств тонких металлических пленок позволяет еще шире и успешнее использовать их в качестве антикоррозионных и декоративных покрытий, при изготовлении фотошаблонов, приборов с барьером Шоттки, выпрямляющих и невыпрямляющих контактов, межсоединений, резистивных и емкостных элементов интегральных схем, в устройствах для записи и хранения информации, в МДП-структурах, источниках тока, хемотронных приборах и т.д.

При этом следует подчеркнуть, что основным условием широкого практического применения целого ряда металлов, особенно драгоценных и редких, является возможность получения и использования их исключительно в виде тонких пленок.

Решение теоретических и практических задач, связанных с выбором и конструированием новых металлических систем для различных целей тонкопленочной металлизации, должно определяться временной стабильностью и совместимостью и начинаться с анализа, в котором наряду с прочими параметрами, необходимо учитывать электрохимические и коррозионные характеристики для каждой конкретной системы.

Использование и исследование электрохимических свойств тонких

металлических пленок открывает возможность для развития нового, нетрадиционного метода изучения строения границы раздела фаз и кинетики электродных процессов. Этот метод состоит в измерении электрического сопротивления тонкопленочного электрода *in situ*, непосредственно в электрохимической ячейке.

Количественные измерения сопротивления пленок и тонких проволок в газовой фазе применялись и применяются достаточно широко при адсорбционных и каталитических исследованиях. Проведение таких измерений затруднено вследствие сложностей очистки поверхности и отсутствия достаточно точных сведений о степени заполнения её адсорбатом. В системе электрод-раствор состояние поверхности тонкопленочного электрода легко контролируется различными независимыми электрохимическими методами, а процессами адсорбции-десорбции можно управлять, меняя потенциал электрода. Одновременно расширяется также число объектов исследования и появляется возможность наблюдать эффекты, связанные с изменением напряженности электрического поля на границе электрод-раствор. Вместе с тем, возникают специфические трудности при резистометрических измерениях в электрохимических системах, обусловленные протеканием тока через раствор и взаимодействием поляризующего и измерительного токов. Разработка метода поверхностной проводимости состояла, прежде всего, в преодолении этих трудностей.

Усиление интереса к проводимости тонкопленочных электродов, отмечаемое в последние годы, обусловлено существенным прогрессом в разработке методов модификации поверхностей в растворах электролитов, разработкой новых методов исследования электрохимических межфазных границ — оптических, спектральных, зондовых, появлением новых объектов исследования, например, металлических нанопроволок, углеродных нанотрубок, молекулярных контактов.

В литературе имеется небольшое число обзоров, посвященных от-

дельным аспектам проводимости тонких пленок и специфики их электрохимического поведения [3-7]. Сравнительно недавно Туккери [7] представил обстоятельный обзор достижений в области использования метода поверхностной проводимости в электрохимии.

В данной монографии дан, как нам кажется, наиболее полный анализ научных проблем и практического применения тонкопленочных электродов в электрохимии.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРО- ПРОВОДНОСТИ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

1.1. Электропроводность массивных металлических образцов и тонких пленок

Классическая теория электропроводности металлов, основанная на представлении об идеальном электронном газе в безграничном объеме металла, приводит к следующей зависимости между электропроводностью σ_0 , плотностью тока \vec{j} и электрическим полем \vec{E} [8] $\vec{j} = \sigma_0 \vec{E}$. Отсюда

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.1)$$

где n - число электронов в единице объема, e - заряд электрона, m - его масса, τ - среднее время между столкновениями электронов с фононами, примесями или дефектами решетки (величину τ называют также временем релаксации). Иногда более удобно пользоваться вместо σ_0 ее обратной величиной $\rho = \sigma_0^{-1}$ называемой удельным электросопротивлением. Если ввести среднюю длину свободного пробега ℓ электрона проводимости, определив ее соотношением $\ell = v_F \tau$, где v_F - скорость электрона на поверхности Ферми, то формула (1.1) принимает вид:

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\ell}{mv_F} \quad (1.2)$$

Для чистых металлов величина ℓ может меняться от десятков нанометров при комнатных температурах до нескольких сантиметров при температурах жидкого гелия.

В таком простом виде формулы (1.1) или (1.2) применяются обычно и к реальным металлам. При этом пренебрегают межзонными электронными переходами и отклонением поверхности Ферми от сферичности, а под m подразумевают некоторую эмпирическую константу, называемую эффективной массой. Тем не менее, такой подход приводит к удовлетворительным результатам, и его можно принять в качестве исходного и при изуче-

нии электропроводности тонких металлических пленок.

Следует отметить, что электрическое сопротивление большинства металлов при комнатных температурах определяется главным образом столкновениями электронов проводимости с фононами решетки, а при низких температурах (порядка нескольких градусов по абсолютной шкале температур) - столкновениями с атомами примесей и механическими дефектами решетки. Согласно правилу Маттиссена [9] удельное сопротивление металла можно записать в виде суммы:

$$\rho = \rho_p + \rho_n, \quad (1.3)$$

где ρ_p - часть удельного сопротивления, вызванная тепловым движением атомов решетки, а ρ_n - часть удельного сопротивления, обусловленная рассеянием электронов на атомах примесей.

Еще в XIX веке было обнаружено, что электрическая проводимость металлических пленок меньше проводимости соответствующих массивных образцов [10]. Первая работа, в которой количественно изучалось влияние толщины металлических пленок на их электропроводность, принадлежит Томпсону [11]. Согласно его теории проводимость металлов прямо пропорциональна средней длине свободного пробега электронов. Поскольку в тонких пленках их поверхности налагают дополнительные ограничения на траектории свободного движения электронов, то проводимость пленки должна быть меньше объемной проводимости. Полученная Томпсоном формула для проводимости σ тонкой пленки, отнесенной к объемной проводимости σ_0 , имеет вид:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{k}{2} \left[\ln \left(\frac{1}{k} \right) + \frac{3}{2} \right], \quad k \ll 1 \quad (1.4)$$

где k - отношение толщины пленки d к длине свободного пробега ℓ электрона в массивном металле. При выводе этой формулы не учитывались электроны, начинающие движение с поверхностей пленки.

Теория, в которой, наоборот, все электроны начинают движение с по-

верхностей и которая, стало быть, применима лишь к очень тонким пленкам, была построена Ловеллом [12]. Эта теория дает следующую формулу для относительной проводимости:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = k \left[\ln \left(\frac{1}{k} \right) + 1 \right], k \ll 1 \quad (1.5)$$

Однако обе теории не учитывают статистического разброса длин свободного пробега электронов относительно их среднего значения. Такой учет был последовательно проведен Фуксом [13] и Зондгеймером [14]. Решая кинетическое уравнение Больцмана для описания распределения свободного электронного газа в идеальном твердом теле и считая при этом поверхность Ферми сферической, длину свободного пробега изотропной, а рассеяние электронов поверхностями пленок хаотическим, Фукс получил выражение для зависимости проводимости пленки металла от толщины пленки. В предельных случаях относительно толстой пленки (или относительно высокой температуры) и очень тонкой пленки (или относительно низкой температуры) формула преобразуется к виду:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \begin{cases} 1 - \frac{3}{8k}, & k \gg 1 \\ \frac{3}{4} k \ln \left(\frac{1}{k} \right), & k \ll 1 \end{cases} \quad (1.6)$$

Фукс рассмотрел также несколько более общий случай, в котором предполагается, что некоторая доля электронов упруго отражается от поверхности, состояние которой определяется параметром зеркальности r . При упругом отражении проекция импульса электрона на направление электрического поля не изменяется (рис.1.1а), т.е. величина проводимости не изменяется по сравнению с величиной для объемного металла. Доля $(1-r)$ электронов рассеивается поверхностью диффузно, что уменьшает их скорость и увеличивает удельное сопротивление пленки. Точное уравнение для размерной зависимости проводимости оказывается весьма сложным. Но в двух предельных случаях вместо (1.6) получаем:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \begin{cases} 1 - \frac{3}{8k}(1-p), & k \gg 1 \\ \frac{3}{4}(1+2p)k \left(\ln \frac{1}{k} \right), & k \ll 1 \quad p < 1 \end{cases} \quad (1.7)$$

Полагая $p = 0$ в уравнении (1.7), приходим к уравнению (1.6).

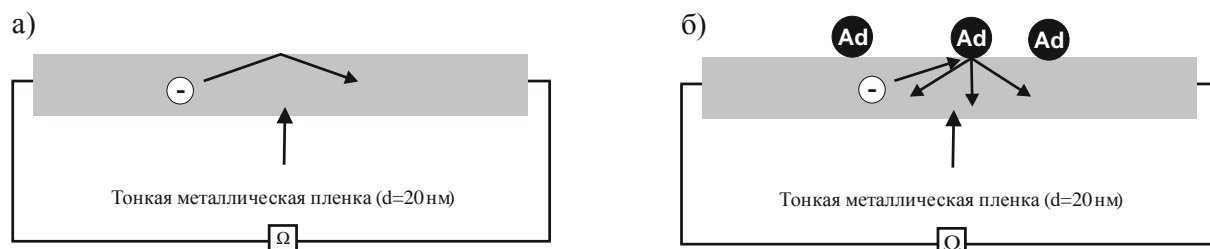


Рис.1. а – Зеркальное отражение электронов проводимости от гладкой металлической поверхности; б – диффузное рассеяние электронов проводимости от поверхности, вызванное присутствием адсорбированных атомов (Ad)

Подчеркнем, что $p=0$ означает полностью диффузное рассеяние электронов проводимости, а $p=1$ – полностью зеркальное.

Следует отметить, что теория Фукса-Зондгеймера строго применима только к плоскопараллельным пленкам монокристаллов или к поликристаллическим пленкам со случайным угловым распределением кристаллов, размеры которых предполагаются малыми по сравнению с длиной свободного пробега электрона. В работах различных авторов эта теория использовалась для поликристаллических пленок с размером зерен порядка средней длины свободного пробега электрона. В таких пленках полное сопротивление должно зависеть и от рассеяния на границах зерен, которое при выводе (1.7) не учитывалось. Для некоторых металлов, например, золота [15] и серебра [16, 17], анализ экспериментальных результатов свидетельствовал о наличии существенной зеркальности рассеяния электронов внешними границами и низком вкладе рассеяния на межкристаллитных границах по сравнению с рассеянием на поверхности.

Однако этот вывод вряд ли может быть обобщен на любые поликристаллические пленки, поскольку влияние межкристаллитных границ на

общую величину сопротивления очевидно. Более того, можно смоделировать однозначную связь между сопротивлением поликристаллической пленки и средним размером кристаллитов [18-20]. В модели, предложенной Маядасом и Шацкесом [21], величина σ определяется с учетом рассеяния на границах зерен, которые представляются в виде случайно расположенных плоскостей, параллельных и перпендикулярных электрическому полю, а потенциал на этих границах записывается в виде дельта-функции Дирака. Учет частичного рассеяния электронов на границах кристаллитов меняет форму кривых зависимости проводимости от толщины по сравнению с вытекающей из теории Фукса-Зондгеймера: проводимость пленки, в которой существенно рассеяние на границах зерен, растет с ростом толщины быстрее, чем следует из этой теории.

В теории Фукса-Зондгеймера поверхности описываются чисто феноменологическим путем, а именно, предполагается, что коэффициент зеркальности не зависит от траектории электронов и одинаков для обеих поверхностей.

Лукас [22] и Юречке [23] обобщили теорию Фукса, введя различные коэффициенты зеркального отражения на разных поверхностях, но при этом показали, что даже если поверхности и рассеивают электроны по-разному, можно ввести единый коэффициент зеркального отражения, который в первом приближении будет представлять собой усредненное значение для двух поверхностей.

Другой подход к проблеме зеркального отражения на границах пленки был развит А. Котти [24]. Согласно предложенной в его работе «модели слоев», металлическая пленка состоит как бы из ряда одинаковых по толщине «слоев» с одним и тем же коэффициентом r при переходе электрона через любую границу между этими «слоями». Вероятность пройти расстояние l без диффузного рассеяния $H = r^{l|\cos\theta|/d}$, где θ - угол падения на поверхность, d - расстояние между слоями и $l \gg d$. Такое неравенство выпол-

няется, очевидно, если $p \ll 1$. Вероятность H можно записать также в следующем виде:

$$H = \exp \left[-\frac{1}{\lambda_s(\theta)} \right], \quad (1.8)$$

где $\lambda_s(\theta)$ - средняя длина свободного пробега, полученная при усреднении по всем актам диффузного рассеяния на граничных поверхностях и равная:

$$\lambda_s(\theta) \approx \frac{d}{|\cos \theta|(1-p)}. \quad (1.9)$$

Проводимость пленки можно получить теперь, используя кинетическое уравнение Больцмана и правило Маттиссена:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{2} \mu \left[\mu - \frac{1}{2} + (1-\mu^2) \ln \left(1 + \frac{1}{\mu} \right) \right], \quad (1.10)$$

где $\mu = \frac{d}{(1-p)l_0}$.

Существенным в работе [24] также является обсуждение механизма поверхностного рассеяния. Из рассмотрения характера поверхностного потенциального барьера следует, что электроны,двигающиеся нормально к поверхности, легче достигают ее, чем электроны,двигающиеся под углом θ . Поверхностные слои пленки не являются гладкими в атомном масштабе, поэтому электроны, падающие на поверхность нормально, должны рассеиваться диффузно. Однако слои, лежащие под поверхностью, могут обладать высокой степенью кристаллического совершенства и, следовательно, электроны, падающие наклонно, могут отражаться от этих слоев зеркально. Эти рассуждения приводят к выводу, что параметр p должен зависеть от угла падения электронов на поверхность.

Пэррот [25] и Брендли и П. Котти [26], основываясь на оптической аналогии, тоже пришли к выводу, что использование постоянного коэффициента зеркального отражения нельзя считать удовлетворительным. Они полагали, что параметр зеркальности близок к единице для скользящих электронов и резко падает до нуля при некотором критическом угле θ_K . В такой модели при уменьшении толщины пленки сопротивление не возрас-

тает монотонно, как в теории Фукса, а выходит на предел после достижения определенного отношения толщины пленки к длине свободного пробега электрона.

Помимо рассмотрения роли границ зерен, угла падения электрона на отражающую поверхность и отдельного параметра рассеяния для границы пленка-субстрат, большое внимание было уделено таким параметрам, как шероховатость поверхности пленки на атомном уровне и макрошероховатость поверхности.

По Займану [8] параметр r зависит от соотношения между длиной волны электрона и величиной шероховатости поверхности. При этом принимается, что распределение высот, описывающее шероховатость поверхности, является гауссовым и что автокорреляционная функция на поверхности (эта функция связывает разность фаз для волн, отраженных от различных точек поверхности) тоже является гауссовой. Тогда для плоских волн, падающих на поверхность нормально, коэффициент отражения выражается через длину волны электрона и параметр, характеризующий степень шероховатости поверхности. Вероятность рассеяния быстро меняется от нуля до единицы в том случае, когда параметр шероховатости приближается к длине волны электрона. Такой вывод согласуется с теорией Пэррота.

Этот результат Соффер [27] распространил на случай наклонного падения электронов. Если считать, что на поверхности нет фазовой корреляции, то граничные условия сводятся к граничным условиям Фукса с той лишь разницей, что коэффициент зеркального отражения теперь имеет угловую зависимость. Подставляя в кинетическое уравнение параметр рассеяния, зависящий от угла, можно вычислить проводимость пленки. В результате получается выражение, аналогичное вытекающему из теории Фукса. Примечательно, что для предельно шероховатых и для идеально гладких поверхностей все модели рассеяния дают одинаковые результаты.

Диффузное рассеяние, которое возникает в том случае, когда размеры неровности поверхности сопоставимы с длиной волны электрона, было рассмотрено в [28]. При этом было подчеркнуто, что поскольку длина электронной волны в металлах имеет порядок размера атома, предполагать наличие полностью зеркального отражения нельзя. В соответствии с [29] зеркальное рассеяние обусловлено наличием трансляционной двумерной симметрии поверхности, идентичной кристаллографической симметрии. Можно показать, что электроны проводимости зеркально отражаются кристаллографическими плоскостями, для которых межатомные расстояния меньше длины волны электрона на поверхности Ферми [30]. В то же время наличие полностью или частично зеркального рассеяния в пленках ряда металлов, наблюдаемое на опыте, означает, что шероховатость поверхности не является доминирующим фактором в определении величины r .

Исследуя рассеяние от поверхностей, масштаб шероховатости которых меньше длины волны электрона, Грин [31] ввел новый параметр, названный кинетической зеркальностью и равный вероятности того, что электрон будет отражен зеркально. Он отличается от параметра Фукса r , равного отношению числа электронов, покидающих поверхность под углом θ , к числу электронов, падающих на нее под этим же углом. Очевидно, что r больше, чем кинетическая зеркальность, ибо r учитывает и те электроны, которые отражены под углом θ диффузно. Однако, если рассеяние изотропно, то последние два параметра совпадают.

Факторы, определяющие диффузное рассеяние, были суммированы Грином в [32]: 1) отклонение поверхности от идеальной; 2) наличие собственных и примесных дефектов поверхности; 3) поверхностные фононы; 4) ограничение электронных волновых функций на поверхности; 5) наличие градиента заряда, обусловленного поверхностными состояниями; 6) угловая зависимость числа актов рассеяния.

В работах [33, 34] предпринимались попытки учесть вклад макроше-

роховатости поверхности в проводимость пленок.

Энглман и Зондгеймер [35] решили задачу для металлов с несферическими поверхностями Ферми и показали, что проводимость в этом случае должна быть анизотропной.

Достаточно полный и тщательный анализ работ, посвященных выяснению зависимости сопротивления от толщины пленки, был дан в обзорах Виссманна [36] и Шумахера [37] (см. также [38]). Различия между моделями, предложенными в ходе усовершенствования теории Фукса-Зондгеймера, наиболее существенны главным образом для ультратонких пленок. Однако структура таких пленок отличается очень сильно от структуры более толстых пленок, а потому интерпретация получаемых результатов становится проблематичной.

Экспериментальная проверка теоретических представлений о размерном эффекте проводимости требует, в частности, использования пленок с идеальной поверхностью, что, однако, трудно реализуемо.

Наилучшее согласие между теорией и экспериментом найдено для пленок, полученных при высоких скоростях испарения исходного металла (быстром распылении) [39] или при нанесении на свежесколотую поверхность слюды [40]. Согласно работам [41-46] уравнение (1.7) выполняется для таких пленок, в которых плотность дефектов остается постоянной при различных толщинах. Небольшие величины p (в интервале 0,3-0,6) указывают на относительно большое число поверхностных дефектов атомного масштаба. Когда пленки подвергаются нагреву с целью отжига дефектов, величина p возрастает, но не достигает 1, видимо, вследствие образования ступеней.

Размерному эффекту было уделено внимание и при измерениях сопротивления пленок в электрохимических условиях. Полученные результаты будут обсуждены в главе 4.

Помимо рассмотренного выше *размерного эффекта*, на проводимость

пленок оказывает влияние поперечное электрическое поле. Это явление получило название *эффекта поля*. Эффект поля чрезвычайно важен в электрохимических условиях, когда появляется возможность варьировать поперечное электрическое поле, меняя электрический потенциал пленки, величину и знак заряда (при переходе через потенциал нулевого заряда [47]) поверхности.

Шриффер [48] решил уравнение Больцмана с граничным условием $p=0$, но при наличии приложенного к поверхности пленки поперечного электрического поля. Возникающая при этом неоднородность электронной плотности простирается вглубь проводника на расстояние порядка дебаевской длины экранирования. В металлах внешнее поле практически полностью экранируется в узком поверхностном слое шириной порядка атомных размеров и только в нём влияет на электронную проводимость. Тем не менее, в тонких металлических пленках толщиной 10-20 нм проводимость в этом слое может составлять несколько процентов от общей проводимости, что легко регистрируется при помощи современной аппаратуры.

Используя подход Шриффера, Юречке [49] и Мак-Ирвин [50] учли влияние внешнего электрического поля на проводимость тонкой металлической пленки. Мак-Ирвином были получены приближенные выражения для изменения проводимости металлической обкладки двойного электрического слоя в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\delta\sigma}{\sigma} &= \frac{\delta n}{n} & p=1, \\ \frac{\delta\sigma}{\sigma} &= \frac{\delta n}{n} \cdot \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\lambda}{\ell} \ln \left(1 + \frac{\lambda}{\ell} \right) \right] & p=0, \frac{d}{\ell} \gg 1, \end{aligned} \quad (1.11)$$

где $\delta\sigma$ - изменение удельной электропроводности пленки, связанное с изменением плотности электронов на величину δn , а $\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon}{6\pi n e^2}}$ - глубина экранирования металла с энергией Ферми. Поскольку $\ell \gg \lambda$, то обе формулы Мак-Ирвина дают практически одинаковый результат.

Фактически такое же соотношение можно получить, если полагать, что плотность заряда двойного слоя σ_{dl} равномерно распределена по толщине образца d . При этом изменение числа носителей в пленке равно $\sigma_{dl}/(ed)$ и

$$\Delta\sigma/\sigma = - \sigma_{dl} / (ned) \quad (1.12)$$

Таким образом, должна наблюдаться линейная зависимость между $\Delta\sigma/\sigma$ и σ_{dl} с наклоном $-1/(ned)$. Такая зависимость была подтверждена для некоторых металлических пленок в вакууме [51].

Вместе с тем, высказывалось предположение [49], что добавляемые электроны могут иметь более высокую эффективную подвижность, чем подвижность присутствовавших в пленке электронов. Таким образом, эффект поля требует дальнейшего анализа.

В электрохимических условиях в растворах электролитов появляется возможность изменять электрический (свободный) заряд поверхности в широких пределах, т.е. в принципе выявить эффект поля более наглядно. Однако при этом могут проявляться эффекты, обусловленные зависящей от потенциала адсорбцией ионов раствора и полярных молекул растворителя. Особенности наблюдения эффекта поля в электрохимических системах будут обсуждены подробно в главе 4.

Рассмотренные выше зависимости сопротивления от толщины пленки относятся, в основном, к так называемым классическим размерным эффектам проводимости (см. также [39, 52-54]). Размерные эффекты проявляются также в температурном коэффициенте сопротивления и термо-э.д.с.

При соизмеримости толщины пленки с дебройлевской длиной волны элементарных возбуждений может быть реализован *квантовый размерный эффект*, одной из характеристик которого является осцилляция проводимости в зависимости от толщины пленки. Причина этих осцилляций состоит в изменении подвижности с изменением плотности электронных состояний на поверхности Ферми.

Первые наблюдения квантового размерного эффекта были сделаны на пленках висмута [55, 56]. Толщинные осцилляции сопротивления были обнаружены не только для монокристаллических, но и для текстурированных и поликристаллических пленок висмута как при низких, так и при комнатных температурах. Это оказалось возможным благодаря сравнительно большому периоду осцилляции. В случае нормальных металлов реализация квантового размерного эффекта затруднена, поскольку электроны в них характеризуются малой дебройлевской длиной волны и, соответственно, малой величиной периода осцилляции.

В работах Ю.Ф. Комника и сотрудников [57-60] была экспериментально получена и теоретически рассчитана осцилляционная зависимость сопротивления тонких пленок олова от толщины. Чавиньо и Паризет [44] наблюдали осцилляции сопротивления при наращивании на пленках золота покрытий из индия и олова. Хофман и Фишер [61] также наблюдали осцилляции сопротивления в процессе конденсации текстурированных (111) и поликристаллических пленок платины, имеющих толщину менее 4 нм.

При исследовании фотоэмиссии электронов из тонкопленочных висмутовых электродов, по-видимому, впервые было обнаружено проявление квантового размерного эффекта в электрохимической системе [62, 63]. При толщинах более 80 нм закономерности фотоэмиссии электронов из металла в раствор совпадали с таковыми для массивного висмутового электрода. При толщине менее 80 нм наблюдалось уменьшение фототока и дифференциальной емкости двойного слоя, измеренной импульсным методом, с уменьшением толщины, что можно связать с проявлением размерного квантования энергетического спектра носителей заряда. Для электродов толщиной 20-30 нм зависимость фототока от потенциала имела ступенчатый характер из-за ступенчатой зависимости плотности состояний в зоне проводимости пленки от энергии в условиях квантового размерного эффекта.

Не исключается вероятность наблюдения квантового размерного эффекта и в других электрохимических системах, в которых имеется реальная возможность изучения металлических слоев с переменной контролируемой толщиной от единиц монослоев до десятков нанометров.

Наконец, отметим, что в присутствии магнитного поля в тонких пленках наблюдаются так называемые зондгеймеровские осцилляции магнетосопротивления, термоэлектрических коэффициентов и коэффициента Холла [64].

1.2. Влияние адсорбции на электрическое сопротивление тонких металлических пленок

В 50-х годах прошлого века появились работы, в которых природа электронного взаимодействия газообразных адсорбатов с металлами исследовалась путем изучения влияния адсорбата на проводимость тонкой металлической пленки [65-86]. В результате была выявлена возможность реализации нового метода изучения каталитических процессов в системе твердое тело-газ [64, 82, 85]. Результаты первых исследований отличались плохой воспроизводимостью, но эта проблема, в основном, была решена благодаря совершенствованию вакуумной технологии и измерительной техники. Первоначально при трактовке результатов адсорбаты рассматривались в качестве доноров или акцепторов электронов пленки, т.е. считалось, что адсорбция приводит к изменению числа свободных электронов в металлической пленке. В дальнейшем был использован подход, предполагающий, что адсорбаты образуют новые центры рассеяния электронов проводимости (рис.1б). Наконец, возможно взаимодействие между атомами металла и адсорбирующимися частицами и уменьшение толщины проводящего слоя.

Очевидно, что преобладание того или иного механизма связано с природой адсорбата и пленки.

При малых величинах адсорбции в предположении, что адсорбция изменяет только число свободных электронов, а другие параметры – коэффициент зеркальности, длина свободного пробега электрона и толщина пленки - остаются постоянными, между изменением электропроводности $\delta\sigma$ и изменением числа атомов адсорбата δN_a можно ожидать линейную зависимость :

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} = \frac{\delta N_a}{N}, \quad (1.13)$$

где N - общее число свободных электронов в пленке, α - коэффициент пропорциональности, учитывающий воздействие адчастиц на проводящие электроны. Принято считать, что величина α соответствует доле электронов, переданных адсорбатом металлу, и что эта величина коррелирует со сродством адсорбата к электрону. Если сродство адсорбата к электрону значительно превышает сродство металла к последнему, то ожидается уменьшение σ при адсорбции, в противном случае эффект будет обратным. Уравнение типа (1.13) было предложено Тойя [77].

Другим возможным воздействием адсорбции на проводимость может оказаться изменение толщины пленки d , т.е. уменьшение толщины проводящей части на величину Δd . Примером такого эффекта является, например, образование оксида и солей при окислении металлов. Изменение сопротивления пленки будет зависеть от величины Δd и в соответствии с уравнением Фукса можно записать

$$\Delta\rho_f = (\rho_f - \rho_b)\Delta d/d \quad (1.14)$$

Однако если учитывать только изменение числа свободных электронов или уменьшение толщины проводящего слоя, вызываемое потерей поверхностью металлического состояния, не удавалось дать полное количественное истолкование многих наблюдаемых явлений, связанных с влиянием адсорбатов на проводимость пленок.

Количественный анализ показал [85], что изменение электропровод-

ности возможно даже при отсутствии изменения числа проводящих электронов и толщины проводящего слоя. Для объяснения этого явления необходимо учитывать, что адсорбированные частицы представляют собой центры диффузного рассеяния электронов проводимости (рис.1б). Если зеркальность считать параметром, который определяется степенью покрытия адсорбатом поверхности пленки, то из формулы Фукса для электропроводности можно получить изменение проводимости пленки, связанное с изменением параметра зеркальности поверхности $\Delta\rho$:

$$\Delta\sigma = 3\ell\sigma\Delta\rho/(8d) \quad (1.15)$$

Относительное изменение проводимости будет выражаться в форме уравнения (1.13), если предположить, что изменение параметра зеркальности $\Delta\rho$ пропорционально степени покрытия поверхности адсорбатом.

Согласно гипотезе Ведлера и Виссмана [84] рассеяние электронов проводимости идеальной поверхностью является почти полностью зеркальным, а такие дефекты поверхности, как адсорбированные частицы, дислокации и ступеньки, сопровождаются локализованными зарядами в пленке, аналогичными по действию центрам рассеяния, образованным вакансиями решетки [8]. Предполагая применимость закона аддитивности (правило Матиссена), общее сопротивление можно рассматривать как сумму вкладов центров рассеяния на поверхностях и внутри пленки:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{K\ell_0}{D} + \sum \frac{N_s\sigma_s}{K} \right), \quad (1.16)$$

где параметр K включает вероятность рассеяния электрона на границе зерен, D - размер кристаллита, N_s - поверхностная плотность одинаковых центров рассеяния с сечением рассеяния σ_s , ρ_0 - измеряемое объемное значение удельного сопротивления.

Теоретическое описание изменения удельного сопротивления тонких напыленных пленок вследствие изменения параметра зеркальности при адсорбции было дано Грином и О'Доннелом [87] и Ватанабе [88, 89]. Со-

гласно развиваемым этими авторами представлениям, наличие адсорбированных частиц уменьшает зеркальность рассеяния электронов проводимости поверхностью посредством появления дискретных потенциальных барьеров у поверхности, рассеивающий потенциал которых может быть аппроксимирован экранированным кулоновским потенциалом.

Грин и О'Доннел [87] рассматривают адсорбированную частицу в качестве точечного заряда на поверхности пленки без обобществления электронов между адсорбатом и пленкой. Полученные соотношения наиболее подходят к описанию поведения заряженных или поляризованных адатомов на поверхности полупроводников или полуметаллов.

Ватанабе [88, 89] проанализировал механизмы рассеяния электронов проводимости нейтральными адатомами на поверхности и получил выражение для параметра зеркальности поверхности с хаотически расположенными адатомами.

Предложенные теории приводят к качественно одинаковому результату: параметр зеркальности линейно убывает с увеличением поверхностной концентрации адсорбированных частиц.

Кроме упомянутых выше, предпринимались и другие попытки улучшить модель Фукса-Зондгеймера (см. например [90-101]). Сравнительно недавно интерес к теоретическим аспектам поверхностной проводимости начал возрождаться. В определенной степени это связано с тем, что были достигнуты успехи в понимании взаимосвязи между поверхностной проводимостью и такими явлениями, как трение на атомарном уровне [102], электромиграция [103], оптические эффекты при модификации поверхности адсорбатами [104-106]. Началась разработка подходов к количественным *ab initio* оценкам поверхностной проводимости [100, 101].

Пирссон [104] получил соотношение между изменением поверхностного сопротивления тонкой металлической пленки при адсорбции и наведенным адсорбатом резонансным уровнем в модели Ньюнса-Андерсона

[107], что открывает возможность применения резистометрии для получения информации о процессе переноса заряда через границу фаз. Краткий обзор ряда недавних работ был дан Тобиным [108], который рассмотрел механизмы наводимых адсорбатами изменений поверхностной проводимости и параметров отражаемого поверхностью пленки инфракрасного излучения.

Адсорбаты и другие поверхностные дефекты влияют на удельное сопротивление пленки за счет изменения числа свободных электронов Δn_0 вследствие формирования локальных гибридизованных орбиталей с электронными состояниями в металле и за счет изменения времени релаксации электронов $\Delta \tau$ вследствие образования на поверхности рассеивающих центров. Оставаясь в рамках модели свободного электронного газа, изменение удельного сопротивления пленки $\Delta \rho_f$ можно представить в виде [108]:

$$\Delta \rho_f / \rho_b \sim -(\Delta n_0 / n_0 + \Delta \tau / \tau) / d, \quad (1.17)$$

где ρ_b – удельное сопротивление объема металла.

Входящие в это уравнение слагаемые можно выразить через различные феноменологические параметры, такие как коэффициент зеркальности p , сечение рассеяния адсорбата σ_a , коэффициент трения η в теории Пирсона-Волокитина [104, 109-113] или число электронов δ_e , локализованных на атом адсорбата. При этом можно получить ряд эквивалентных соотношений

$$\Delta \tau / \tau = -3/16 (1-p) = -3/16 \sigma_a N_a = - (N_a M) (v_F m n_0)^{-1} \eta \quad (1.18)$$

и

$$\Delta n / n = - N_a \delta_e (n_0 \ell_B)^{-1} \quad (1.19)$$

где N_a – поверхностная плотность адсорбата, M – масса адсорбата, ℓ_B – толщина поверхностного слоя, проводимость которого изменяется под действием адсорбата, m – масса электрона. Ур.(1.18) существенно в том плане, что позволяет связать коэффициент зеркальности p с такими величинами, как сечение рассеяния адсорбата или коэффициент трения. Коэф-

коэффициент трения, входящий в ур.(1.18), трактуется на атомном уровне как скорость демпфирования движения адсорбата параллельно поверхности. При таком подходе можно найти корреляцию ρ и σ с другими параметрами поверхностных характеристик пленки, хотя и не всегда допускающую безусловно однозначную трактовку [111, 114].

Очевидно, что параметр зеркальности ρ может быть оценен и непосредственно по теории Фукса-Зондгеймера при использовании для анализа экспериментальных данных ур.(1.7). Сопоставление параметров зеркальности для различных адсорбатов на одной и той же пленке позволяет, в принципе, делать выводы о зависимости структуры адслоя от природы адсорбата, а для одного и того адсорбата на разных металлах – о влиянии природы металла на структуру адслоя.

Представляет интерес оценка сечения рассеяния адсорбата σ_a , поскольку эту величину можно, в принципе, использовать для того, чтобы сопоставлять рассеивающую эффективность различных адсорбатов, а также пытаться характеризовать состояние частиц адсорбата на поверхности. Кроме того, сечение рассеяния можно оценить из ряда других независимых измерений, что открывает возможность совершенствования теоретических представлений в физике поверхностей. Основываясь на ур.(1.18) и (1.19), легко показать, что сечение рассеяния адсорбированной частицы можно оценить из начального наклона зависимости сопротивления пленки от количества адсорбата [104]:

$$\sigma_a = (16dn_0e^2)(3v_{FM})^{-1} (\partial\rho_f/\partial N_a)_{N_a \rightarrow 0} \quad (1.20)$$

Следует отметить, что в рамках разных моделей предложены и использовались различные выражения для оценки сечения рассеяния из данных по проводимости пленок, модифицированных адсорбатами. Используемые модели в их первоначальном виде строго применимы только к атомным адсорбатам. Более общий квантово-механический подход [113] пока еще не был сопоставлен с экспериментом.

Различные подходы применялись для оценки параметров зеркальности и сечений рассеяния в электрохимических исследованиях сопротивления тонких пленок (см. гл.4).

Для электрохимических систем сопротивление пленки будет чувствительно к изменению электрического состояния поляризуемой поверхности (эффект поля), к количеству и состоянию адсорбированных частиц, к природе адсорбционной связи. Чтобы выявить эффект частиц адсорбата на проводимость, вероятно, надо проводить измерения в условиях постоянства электрического заряда поверхности, что не во всех случаях легко реализовать. Далее необходимо принимать во внимание, что эффекты ионной адсорбции могут быть существенно разными при чисто электростатической и так называемой специфической (обусловленной ковалентным взаимодействием с металлом) адсорбции, предельным случаем которой является адсорбция с полным переносом заряда [47] и переходом иона в состояние адатома.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что проводимость тонких пленок управляется целым рядом факторов. Выяснение вклада каждого конкретного фактора представляет сложную задачу. Тем не менее, как будет показано далее в главе 4, измерения проводимости тонких металлических пленок в электрохимических условиях позволяют в ряде случаев сделать достаточно однозначные выводы о природе явлений, вызывающих изменение проводимости пленок при адсорбции компонентов раствора и изменении величины электрического потенциала на границе пленка-раствор электролита.

ГЛАВА 2. РЕЗИСТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В общем случае резистометрию можно определить как метод измерения электрического сопротивления материалов. Этот метод находит очень широкое применение в науке и технике, так как позволяет дать количественную характеристику электрического сопротивления (или проводимости) и одновременно ряда структурных особенностей материала. Измерения электрического сопротивления могут быть выполнены с высокой точностью, а получаемая информация легко поддается регистрации и обработке с помощью современной электронной техники. Важной и хорошо разработанной сферой применения резистометрии в электрохимии является измерение проводимости растворов электролитов и других типов электролитов.

Одной из первых работ, в которой измерялось электрическое сопротивление металлических пленок, была работа Фарадея [115], опубликованная в 1857 году. В этой работе, а также в более поздних работах (см. например, [116-118]) было показано, что изменение сопротивления металлических пленок при естественном или искусственном (путем нагревания) старении отражает определенные структурные и фазовые превращения материала пленки. При постоянстве структурного и фазового состава проводимость образца прямо пропорциональна площади его поперечного сечения. Это явилось основой одного из направлений резистометрии - метода объемной проводимости. Этот метод нашел практическое применение в коррозионных исследованиях (оценка скорости коррозии), в гальванотехнике (оценка толщины слоя), а затем и в хемотронике (при разработке электрохимических управляемых резисторов). Был освоен серийный выпуск коррозиометров, принцип действия которых основан на измерении электрического сопротивления материала (см. например, [119-122]).

Вместе с тем, было показано, что измерение сопротивления тонких пленок, толщина которых сравнима со средней длиной свободного пробега электрона, является простым, удобным, чувствительным неразрушающим методом изучения свойств поверхности *in situ* в растворах электролитов. Эта разновидность резистометрии получила название метода поверхностной проводимости.

При использовании метода поверхностной проводимости в электрохимических условиях в контакте тонкопленочного электрода с электролитом необходимо учитывать, прежде всего, шунтирующее действие раствора электролита. Это потребовало разработки специальной аппаратуры и методических приемов для измерения сопротивления, особенно для условий, когда через электрохимическую ячейку протекает ток электродного процесса, зависящий от величины электродного потенциала пленки. При этом в случае резистивных электродов возникают специальные проблемы распределения тока и электрического потенциала вдоль электрода.

Методические особенности измерений проводимости пленок в растворах электролитов рассмотрены в обзорах [3-7] и в большом числе оригинальных работ [123-158].

Для измерения сопротивления пленок обычно применяется мостовой метод на переменном или постоянном токе. Каждый из этих способов обладает преимуществами в той или иной ситуации. Измерения на постоянном токе с использованием моста Уитстона проводились в большинстве работ, особенно выполненных в последнее время, хотя использование моста переменного тока позволяет осуществить измерения с более высокой чувствительностью с меньшим вкладом шумов. Однако использование переменного тока ограничивает диапазон концентраций исследуемых растворов в связи с частичным прохождением измерительного тока через раствор электролита, что оказывает шунтирующее действие на измерение сопротивления образца. В случае постоянного тока серьезной дополнитель-

ной проблемой является устранение взаимодействия поляризующего и измерительного токов, приводящего к погрешностям измерения как сопротивления, так и тока поляризации. Отдельные попытки, предпринятые в [124, 127, 128, 131, 135, 137] (создание искусственной средней точки с помощью схемотехнического решения, изготовление электродов сложной геометрической формы, подвод тока поляризации к середине пленки), позволили частично снизить эти погрешности. Задача разработки и дальнейшего развития резистометрического метода в электрохимических исследованиях заключалась в устранении нежелательных явлений и повышении точности измерений. Наряду с этим, решались проблемы автоматизации измерений в различных режимах – гальваностатическом, потенциостатическом, потенциодинамическом (в режиме линейной вольтамперометрии), при скачкообразном изменении потенциала электрода, получение дифференциальных кривых и др.

2.1. Измерение сопротивления с использованием переменного тока

Как известно, фиксирование начальных значений сопротивления резисторов, а также регистрацию (с учетом знака) абсолютных или относительных приращений сопротивления достаточно точно и простыми средствами обеспечивает мост Уитстона. Два возможных варианта его включения представлены на рис. 2.1а, б, где R_x - исследуемый резистор, R_3 , R_1 , R_2 - эталонные сопротивления, U - напряжение питания моста, ΔU - выходное (регистрируемое) напряжение, для получения сведений о резисторе R_x . Мост, в котором обычно $R_1 = R_2 = R$, балансируют регулированием R_3 и при $\Delta U = 0$ находят значение $R_x = R_3$. Затем, когда в процессе эксперимента R_x получает приращения $\pm \Delta R_x = R_3 - R_x$, ведется запись значений $\pm \Delta U$. Мостовая схема типа 2.1а при $R_1 = R_2 = R \gg R_3 = R_x$ позволяет регистрировать

$$\Delta U \approx \frac{U}{R} (\pm \Delta R_x), \quad (2.1)$$

т.е. напряжение, значения которого с погрешностью $\varepsilon = \pm R_x/R$, прямо пропорциональны абсолютным ($\pm \Delta R_x$) приращениям измеряемого сопротивления.

Исходные значения сопротивления резистивных пленок могут существенно различаться, и сопоставить результаты измерений можно, только оперируя сведениями о приращениях в относительных единицах ($\pm \Delta R_x/R_x$). Наряду с аналитическим способом получения таких данных (делением $\pm \Delta R_x/R_x$), существуют специальные измерительные методы.

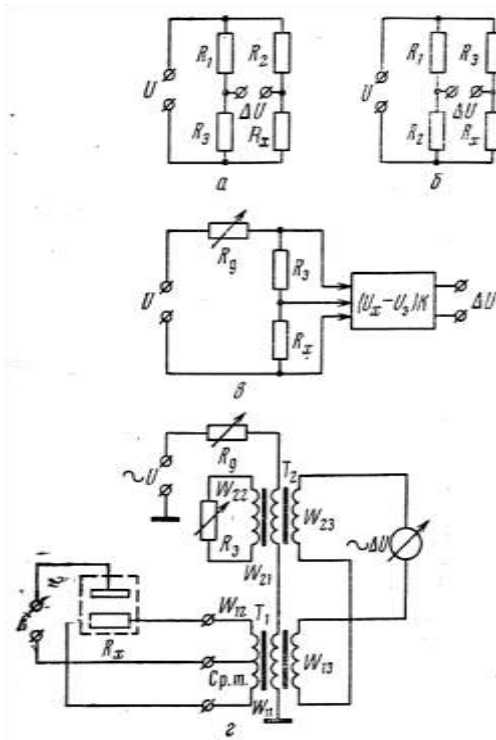


Рис.2.1.

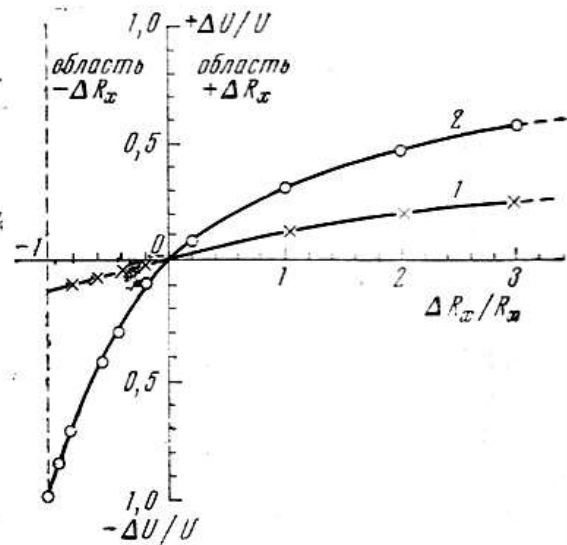


Рис.2.2.

Рис.2.1. Варианты включения моста Уитстона (а, б) и схемы для регистрации больших приращений сопротивлений $\Delta R_x/R_x$ (в, г).

Рис.2.2. Сравнительная характеристика линейности при $R_d = 8R_x$ (1) и $R_d = 0$ (2)

В частности, непосредственную выдачу нормированных результатов (в процентах) обеспечивают равноплечный ($R_1=R_2=R_3=R_x$) мост (рис.2.1а), а также схема рис.2.1б, у которой при балансировке ($R_1=R_2$, $R_3=R_x$) выходное напряжение:

$$\Delta U = \frac{U}{2} \frac{R_x}{2R_x \pm \Delta R_x}, \quad (2.2)$$

Когда приращения $|\Delta R_x| \ll 2R_x$, то можно с погрешностью $\varepsilon = \pm \Delta R_x/2R$ считать:

$$\Delta U \approx \frac{U}{4} \frac{\pm \Delta R_x}{R_x}, \quad (2.3)$$

Анализ показывает, что погрешность измерений составит 1%, если сопротивления резистивных пленок будут изменяться в пределах 2%.

Так как информация о приращениях в относительных единицах, выдаваемая мостом Уитстона, достоверна с высокой точностью только при значительных изменениях исследуемого сопротивления, была разработана схема [130], которая приемлема для сравнительно точных измерений $\pm \Delta R_x/R$, даже если $|\Delta R_x| \geq R_x$. Схема, представленная на рис.2.1в, состоит из трех резисторов (R_x - исследуемый, R_3 - эталонный, R_d - добавочный) и вычитающего устройства с коэффициентом передачи K . Выходное напряжение при $R_d = 0$:

$$\Delta U = UK \frac{R_x - R_3}{R_x + R_3}, \quad (2.4)$$

Уравновешивание схемы осуществляется выравниванием значения R_3 с R_x . В режиме равновесия $\Delta U = 0$. Если R_x получает приращение $\pm \Delta R_x$, то:

$$\Delta U = UK \frac{\pm \Delta R_x}{2R_x \pm \Delta R_x} \quad (2.5)$$

При $|\Delta R_x| \ll 2R_x$ с погрешностью $\varepsilon = \pm \Delta R_x/2R$ напряжение:

$$\Delta U \approx \frac{UK}{2} \cdot \frac{\pm \Delta R_x}{R_x} \quad (2.6)$$

На основании сходства выражений (2.2) и (2.5), (2.3) и (2.6) можно утверждать, что мост Уитстона и схема рис.2.1в работают идентично.

Положительные свойства схемы рис.2.1в проявляются при $R_d = \beta R_x$, где $\beta > 0$ - коэффициент кратности. Так как при наличии добавочного резистора

$$\Delta U = UK \frac{\pm \Delta R_x}{R_x(2+\beta) \pm \Delta R_x} , \quad (2.7)$$

то при всех значениях $|\Delta R_x| \ll R_x(2+\beta)$ можно считать, что

$$\Delta U \approx \frac{UK}{2+\beta} \cdot \frac{\pm \Delta R_x}{R_x} \quad (2.8)$$

с погрешностью $\Delta R_x / (2+\beta) \cdot R_x$.

Из (2.5) и (2.7) следует, что включение $R_d = \beta R_x$ привело к расширению диапазона измерения в $(2+\beta)/2$ раз. Для иллюстрации этого положения на рис. 2.2 приведены характеристики линейности при $R_d=0$ и $R_d=8R_x$. Погрешность линейности кривой, соответствующей $\beta = 8$, составляет не более 1% при $\frac{\Delta R_x}{R_x} = 10\%$ и менее 10% при $\frac{\Delta R_x}{R_x} \leq 100\%$. Вполне очевидно, что с повышением значения β линейность характеристик повысится. Вследствие включения R_d напряжение на R_x и R_d снижается, чувствительность падает. Однако это явление устраняется повышением напряжения U в $\frac{2+\beta}{2}$ раз.

При одновременном проведении резистивных измерений и измерения вольтамперной характеристики процесса на тонкопленочном электроде взаимодействие измерительного и электрохимического (поляризующего) токов недопустимо. При прохождении измерительного тока по пленке создаваемое распределение потенциала в приэлектродной зоне считается электродом сравнения и приводит к модуляции поляризующего тока. При потенциостатическом и потенциодинамическом режимах переменный измерительный ток всегда влияет на ток поляризации. При гальваностатическом режиме модуляция поляризующего тока отсутствует, но модулированным оказывается считываемый с электрода сравнения потенциал, т.е. регистрируется усредненное значение потенциала.

Устранения взаимного влияния поляризационной и измерительной цепей можно достичь путем их гальванической развязки. На рис.2.1г представлена схема для регистрации $\pm \Delta R_x / R_x$, выполненная на двух одинаковых трансформаторах T_1 и T_2 . Резистивная пленка подключается к обмотке W_{12} , средняя точка которой используется для подведения к ней токов поляризации. При таком подключении R_x , во-первых, распределение потенциала улучшается в два раза, и, во-вторых, практически устраняется взаимодействие поляризующего тока и переменного напряжения измерительной цепи. Для симметрии измерительного и эталонного плечей R_3 включается подобно R_x . Операцию вычитания можно осуществить, как показано на рис.2.1г, путем встречного включения обмоток W_{13} и W_{23} . Следует отметить, что сопротивления $R_x \pm \Delta R$ и R_3 , трансформируясь в первичные обмотки W_{12} и W_{22} , приобретают действующие значения в $1/n^2$ раз больше. Коэффициент трансформации $n = \frac{W_{12}}{W_{11}} = \frac{W_{22}}{W_{21}}$ предпочтительно иметь менее 1. Условием для правильной работы трансформаторной схемы является $R_x \leq \frac{n^2 \omega L_1}{2 \div 5}$, где L_1 – индуктивность обмотки W_{11} , $\omega = 2\pi f$ – круговая частота напряжения U . Выражения (2.7) и (2.8) справедливы и для схемы на рис.2.1г, однако добавочный резистор следует брать равным $\beta R_x / n^2$.

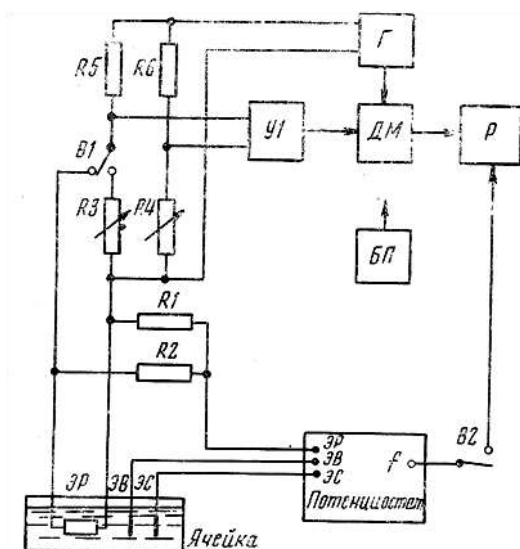


Рис. 2.3.

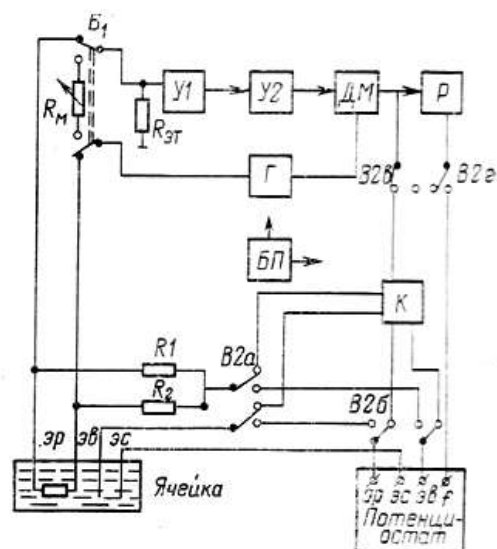


Рис. 2.4

Рис.2.3. Блок-схема стенда для исследования процессов, сопровождающихся малыми изменениями сопротивления рабочего электрода (обозначения в тексте).

Рис.2.4. Блок-схема стенда для измерения больших изменений сопротивления рабочего электрода (обозначения в тексте).

В качестве индикатора могут применяться фазочувствительные вольтметры со стрелочными приборами или синхронный детектор в комплекте с селективным микровольметром. При использовании двухкоординатных графопостроителей можно непосредственно регистрировать изменение сопротивления в потенциостатическом, потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Трансформаторы были подобраны по индуктивности трансформации ($L_1 = 4,7$ Гн с погрешностью 0,2%, $n = 0,11$ с погрешностью 0,5%) и сохраняли работоспособность вплоть до частоты 2 кГц, а измерения обычно проводились на частоте 1 кГц. Параметры трансформаторов позволяли производить измерения на электродах, сопротивления которых лежали в интервале 1-120 Ом.

Блок-схема стенда для исследования процессов, сопровождающихся малыми изменениями сопротивления рабочего электрода, представлена на

рис.2.3. Измерительная часть схемы питалась от генератора синусоидальных колебаний Г, имеющего нестабильность выхода не более 0,1%. Сигнал переменного тока с измерительного моста, пропорциональный изменению сопротивления рабочего электрода, поступает на вход усилителя У1. После усиления и детектирования синхронным детектором ДМ сигнал регистрируется с помощью регистратора Р. Напряжение прямоугольной формы (амплитудой 25 мВ и частотой 1 кГц) с генератора Г поступает на измерительный мост R5, R6, ЭР (R3), R4 и демодулятор. Предпочтение отдано прямоугольной форме напряжения для работы демодулятора. Для измерения сопротивления рабочего электрода ЭР тумблер В1 переключают в положение, указанное на рисунке. Резисторы R1 и R2 предназначены для создания средней точки, что необходимо для выравнивания потенциала вдоль рабочего электрода. ЭВ и ЭС – вспомогательный электрод и электрод сравнения соответственно. БП – блок питания усилителя и генератора. При исследовании процессов в потенциодинамическом режиме тумблер В2 замкнут и на регистратор с потенциостата поступает сигнал развертки f -потенциал или напряжение. Для регистрации сопротивления в функции времени в гальваностатическом или потенциостатическом режимах тумблер В2 разомкнут. Порог чувствительности данного устройства составляет $10^{-3}\%$ величины измеряемого сопротивления.

Блок-схема устройства для измерения больших изменений сопротивления (более 10% от исходного) представлена на рис.2.4. Отличия данной схемы от предыдущей заключаются в следующем.

1. Изменена измерительная часть схемы. Сигнал, пропорциональный величине сопротивления исследуемого электрода, снимается с эталонного резистора $R_{\text{эт}}$. Стандартный магазин сопротивлений R_m применяется с целью градуировки.

2. Для расширения возможностей методики дополнительно введен узел-коммутатор К, позволяющий периодически менять полярность тока

поляризации при гальваностатическом режиме или при циклическом изменении сопротивления резистивного электрода в требуемом диапазоне.

Коммутатор К представляет собой две аналогичные схемы, каждая из которых состоит из эмиттерного повторителя и триггера с эмиттерной связью, на выходе которого включен усилитель мощности. Входной эмиттерный повторитель обеспечивает согласование входного сопротивления триггера и выходного сопротивления детектора. Усилитель мощности запитывает коммутирующее реле. При достижении выходным сигналом детектора порога срабатывания триггера происходит коммутация тока поляризации. Устройство, выполненное по описанной схеме, позволяет циклирование в двух режимах. В одном режиме коммутация тока поляризации происходит в соответствии с требуемыми пределами изменения сопротивления. Во втором режиме переключение тока на катодную поляризацию происходит при достижении установленного верхнего предела сопротивления, а на анодную – через выбранный интервал времени от 10 до 120 сек. Первое переключение осуществляется с помощью триггера с эмиттерной связью, второе – с помощью одновибратора.

В связи с тем, что сигнал, получаемый с измерительного делителя $\mathcal{E}_P - R_{\text{эт}}(R_m - R_{\text{эт}})$, значительно меньше сигнала, поступающего с мостовой схемы, необходимо увеличение коэффициента усиления. Это обеспечивается введением дополнительного (по сравнению с блок-схемой рис.2.3) усилителя У2. Переключателем В2 производится переключение рода работы: в положении, указанном на рис. 2.4, происходит описанное выше циклическое изменение сопротивления рабочего электрода, в другом положении – потенциостатический режим. Остальные обозначения аналогичны описанным для схемы рис.2.3.

Если при измерениях сопротивления на переменном токе удалось решить задачу развязки измерительного и поляризационного токов, то даже использование фазочувствительного детектора не позволило устранить по-

грешность, связанную с параллельной проводимостью по раствору. Эта погрешность может быть сведена к минимуму при использовании электрода с более высокой проводимостью, чем проводимость раствора, но это налагает строгие ограничения на интервал концентраций исследуемых растворов. На примере платиновых пленок в растворе H_2SO_4 было установлено, что при общей величине сопротивления пленки в 120-140 Ом/□ заметные искажения резистометрической кривой наблюдаются при концентрациях серной кислоты больших, чем 10^{-2}M .

2.2. Измерение сопротивления с использованием постоянного тока

Одним из путей устранения погрешностей, обусловленных взаимным влиянием поляризующего и измерительного токов и неэквивалентностью поверхности резистивного электрода, является подвод тока поляризации к середине электрода. Типичная схема измерения сопротивления такого симметричного электрода приведена на рис.2.5 [152].

Такой метод получил название трехконтактного и применяется достаточно широко. Однако в этой схеме не исключено влияние измерительного тока на перераспределение тока поляризации по плечам мостовой схемы, образованной симметричными элементами резистивного электрода. Определенные проблемы возникают при сканировании потенциала, которые обусловлены тем, что на концах резистивного электрода потенциалы различны из-за пропуска измерения измерительного тока.

$$E' = E \pm \Delta E, \quad (2.9)$$

где

$$\Delta E = \frac{1}{2} I_p \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

Причем, чтобы свести к минимуму шунтирующее действие резисторов R_1 и R_2 , подключенных параллельно резистивному электроду, их значение должно быть $R_1, R_2 \gg R_x$, что, естественно, сопровождается ростом ΔE .

2.2.1. Теория метода

Первая попытка теоретической оценки возможностей метода была предпринята в [135]. В этой работе утверждается, что влияние тока поляризации I_p на ток измерения $I_{изм}$ устраняется, если точка ввода находится строго в середине пленки. Но при этом было сделано существенное предположение о линейной зависимости между плотностью тока и потенциалом, что на опыте реализуется далеко не всегда. Некорректность такого подхода к решению задачи связана с тем, что зависимость между током и потенциалом должна вытекать из электростатики с граничными условиями, определяемыми экспериментом. Кроме того, экспериментально не просто обеспечить расположение токоподвода в строго определенном месте, что приводит к неконтролируемой погрешности.

Поскольку толщина исследуемых образцов на 5-6 порядков меньше их длины и ширины, то при вычислении сопротивления этих пленок краевыми эффектами можно пренебречь. Вместе с этим конструкция измерительной ячейки позволяет свести поставленную задачу к плоскому случаю.

Пусть плотность электрического тока связана с напряженностью электрического поля \vec{E} как в металле, так и в растворе электролита соотношением $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, выражающем закон Ома, где σ - коэффициент электропроводности среды, в которой протекает ток. Поскольку рассматривается стацио-

нарный случай, то уравнение непрерывности, выражающее закон сохранения электрического заряда, примет следующий вид:

$$\operatorname{div} \vec{j} = 0 \quad (2.9)$$

Используя закон Ома, а также равенство $\vec{\varepsilon} = -\operatorname{grad} \Phi$, где Φ - потенциал электрического поля, получим, что в однородной среде ($\sigma = \text{const}$) потенциал Φ удовлетворяет уравнению Лапласа, которое в плоском случае выглядит так:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = 0 \quad (2.10)$$

Граничные условия к этому уравнению определяются условиями эксперимента. На границе раздела двух проводящих сред нормальная составляющая плотности тока, как следует из (2.9), должна быть непрерывной. Кроме того, согласно уравнению $\operatorname{rot} \vec{\varepsilon} = 0$, будет непрерывной на границе раздела и тангенциальная компонента напряженности $\vec{\varepsilon}$ или, что то же, тангенциальная компонента вектора \vec{j}/σ . Таким образом, на границе раздела двух сред должны выполняться следующие условия:

$$j_{n1} = j_{n2}, \quad \frac{j_{\tau 1}}{\sigma_1} = \frac{j_{\tau 2}}{\sigma_2} \quad (2.11)$$

На границе же проводника с непроводящей средой имеем просто $j_n = 0$. Сначала рассмотрим схему экспериментальной ячейки с одним вводом поляризующего тока I_p в середине основания металлической пленки (см. рис.2.5) длиной L и толщиной h . I_p - ток поляризации, j_p - плотность тока поляризации, S - ширина ввода тока поляризации. Искомый потенциал $\Phi(x,y)$ в средах 1 и 2 будем помечать соответствующими индексами, т.е. Φ_1 и Φ_2 . Граничные условия выберем в следующем виде:

$$I. \left. \frac{\partial \Phi_1(x,y)}{\partial y} \right|_{y=0} = -\frac{j_p}{\sigma_1} \Omega(x),$$

где функция $\Omega(x)$ определена как

$$\Omega(x) = \begin{cases} 1, & \text{если } \frac{0-S}{2} < x < \frac{0+S}{2} \\ 0, & \text{если } x < \frac{0-S}{2}, \quad x > \frac{0+S}{2} \end{cases}$$

$$\text{II. } \int_0^h \frac{\partial \Phi_1(x,y)}{\partial x} \Big|_{x=-L/2} dy = \int_0^h \frac{\partial \Phi_1(x,y)}{\partial x} \Big|_{x=L/2} dy = -\frac{I_0}{\sigma_1}.$$

$$\text{III. } \sigma_1 \frac{\partial \Phi_1(x,y)}{\partial y} \Big|_{y=h} = \sigma_2 \frac{\partial \Phi_2(x,y)}{\partial y} \Big|_{y=h}$$

$$\text{IV. } \frac{\partial \Phi_1(x,h)}{\partial x} \Big|_{x=L/2} = \frac{\partial \Phi_2(x,h)}{\partial x} \Big|_{x=L/2}$$

$$\text{V. } \frac{\partial \Phi_2(x,y)}{\partial x} \Big|_{x=-L/2} = \frac{\partial \Phi_2(x,y)}{\partial x} \Big|_{x=L/2} = 0.$$

$$\text{VI. } \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{\partial \Phi_2(x,y)}{\partial y} \Big|_{y=h} dx = -\frac{I_p}{\sigma_2}, I_p = S j_p.$$

Последнее условие означает, что полный ток, проходящий через лубое сечение в растворе электролита, равен I_p .

$$\text{VII. } \lim_{n \rightarrow \infty} \Phi_2(x, y) = 0.$$

Опуская выкладки при решении уравнения (2.9) ввиду их громоздкости, выпишем итоговую формулу для эффективной электропроводности $\sigma_{\text{эфф.}}$, определяемой как:

$$\sigma_{\text{эфф}}^{-1} = \frac{h}{I_0 L} \left\{ \overline{\Phi_1} \left(-\frac{L}{2} \right) - \overline{\Phi_1} \left(\frac{L}{2} \right) \right\},$$

где $\Phi_1(x) = h^{-1} \int_0^h \Phi_1(x, y) dy$ - среднее значение потенциала $\Phi_1(x, y)$ в сечении x металлической пленки. Таким образом, имеем:

$$\sigma_{\text{эфф}}^{-1} = \sigma_1^{-1} \left\{ 1 - \frac{8L\sigma_2}{\pi^3 h \sigma_1} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^3} \left(1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \text{cth} \frac{(2m-1)\pi h}{L} \right)^{-1} \right\}$$

Отсюда

$$1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_{\text{эфф}}} = \frac{8L}{\pi^3 h} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^3} \left[\frac{\sigma_2}{\sigma_1} + \text{cth} \frac{(2m-1)\pi h}{L} \right]^{-1} \quad (2.12)$$

Так как на опыте $h/L \sim 10^{-5}$, то для значений m в области

$1 \leq m \ll \frac{L}{2\pi h}$ можно приближенно написать:

$$\text{cth} \frac{(2m-1)\pi h}{L} \approx \frac{L}{(2m-1)\pi h}$$

Поэтому сумму по m в правой части формулы (2.12) удобно разбить на две части: от 1 до M и от M до ∞ , где $M \ll \frac{L}{2\pi h}$.

Имеем таким образом

$$\begin{aligned} \frac{8}{\pi^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^3} \left[\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \frac{h}{L} + \frac{h}{L} \operatorname{cth} \frac{(2m-1)\pi h}{L} \right]^{-1} = \\ = \frac{8}{\pi^3} (\sum_{m=1}^M + \sum_{m=M}^{\infty}) \frac{1}{(2m-1)^3} \left[\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \frac{h}{L} + \frac{h}{L} \operatorname{cth} \frac{(2m-1)\pi h}{L} \right]^{-1}. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что важным параметром в этой задаче является безразмерная величина $x = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \frac{h}{L}$.

Если $x \gg 1$ или $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \gg \frac{h}{L}$ (что соответствует очень малым концентрациям электролита), то для всех значений m можно приближенно считать

$$1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_{\text{эфф}}} \approx \frac{1}{x} \frac{8}{\pi^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^3} \approx \frac{8}{\pi^3} \cdot \frac{1}{x} \ll 1,$$

т.е. отклонение $\sigma_{\text{эфф}}$ от σ_1 очень мало. Если же $x \ll 1$ (что соответствует очень большим концентрациям электролита), то ввиду быстрой сходимости ряда можно написать приближенно

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_{\text{эфф}}} \ll 1,$$

что означает очень большое шунтирование электролитом измеряемой электропроводности пленки.

Рассмотрим теперь схему экспериментальной установки с двумя вводами поляризующего тока I_p на концах металлической пленки (см. рис.2.3) длиной L и толщиной h . При этом предполагаем, что части $I_p^{(1)}$, $I_p^{(2)}$ на левом и правом концах пленки, вообще говоря, не совпадают. Тогда $I_p = I_p^{(1)} + I_p^{(2)}$ - суммарный ток поляризации, через S обозначим ширину ввода тока поляризации.

По-прежнему $\Phi_1(x,y)$ и $\Phi_2(x,y)$ обозначают потенциалы в металлической пленке и в растворе электролита соответственно. Граничные условия в этом случае теперь выглядят так:

$$I. \left. \frac{\partial \Phi_1(x,y)}{\partial y} \right|_{y=0} = - \frac{j_p}{\sigma_1} \Omega'(x),$$

где функция $\Omega'(x)$ определена следующим образом:

$$\Omega'(x) = \begin{cases} v, & \text{если } 0 < x < \frac{S}{2}, \\ 0, & \text{если } \frac{S}{2} < x < \left(L - \frac{S}{2}\right), \\ 1 - v, & \text{если } \left(L - \frac{S}{2}\right) < x < L. \end{cases}$$

Причем $0 \leq v \leq 1$.

$$\text{II. } \int_0^h \frac{\partial \Phi_1(x,y)}{\partial x} \Big|_{x=0} dy = \int_0^h \frac{\partial \Phi_1(x,y)}{\partial x} \Big|_{x=L} dy = -\frac{I_0}{\sigma_1}.$$

$$\text{III. } \sigma_1 \frac{\partial \Phi_1(x,y)}{\partial y} \Big|_{y=h} = \sigma_2 \frac{\partial \Phi_2(x,y)}{\partial y} \Big|_{y=h}$$

$$\text{IV. } \frac{\partial \Phi_1(x,h)}{\partial x} = \frac{\partial \Phi_2(x,h)}{\partial x}$$

$$\text{V. } \frac{\partial \Phi_2(x,y)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial \Phi_2(x,y)}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0.$$

$$\text{VI. } \int_0^L \frac{\partial \Phi_2(x,y)}{\partial y} dx = -\frac{I_p}{\sigma_2}, I_p = S j_p.$$

$$\text{VII. } \lim_{y \rightarrow \infty} \Phi_2(x,y) = 0.$$

Аналогично предыдущему случаю выпишем окончательный результат для $\sigma_{\text{эфф}}$:

$$1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_{\text{эфф}}} = \frac{8L}{\pi^3 h} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^3} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \text{cth} \lambda_{2m-1} h^{-1} - \\ - \frac{4LI_p}{\pi^3 SI_0} (2v-1) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{S}{2} \lambda_{2m-1}\right)}{(2m-1)^3} \frac{\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \text{th} \frac{h}{2} \lambda_{2m-1}}{\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \text{cth} h \lambda_{2m-1}} \quad (2.13)$$

Отсюда следует, что если ток поляризации $I_p = I_p^{(1)} + I_p^{(2)}$ вводится симметрично, т.е. $I_p^{(1)} = I_p^{(2)}$, то $v = \frac{1}{2}$. Тогда последнее слагаемое в (2.13) исчезает и мы вновь приходим к формуле (2.12), полученной ранее для первой экспериментальной схемы. Следовательно, ток поляризации I_p не будет вносить искажения при измерении электропроводности металлической пленки в растворе электролита, если подвод тока осуществляется строго в середине пленки. Вместе с тем, подвод I_p к средней части электрода вносит дополнительное неконтролируемое искажение в предполагаемое распределение потенциала вдоль пленки. В связи с этим предложен-

ный в [135] метод устранения градиента потенциала вдоль электрода, возникающего от тока поляризации, вряд ли может быть полностью эффективным.

Таким образом, полученный результат для величины $\sigma_{\text{эфф}}$ позволяет нам оценить влияние проводимости раствора электролита на измеряемую электропроводность металлической пленки, а также выяснить зависимость электропроводности от геометрических параметров пленки. Из формулы (2.13) видно, что отклонение $(\frac{\sigma}{\sigma_{\text{эфф}}} - 1)$ существенным образом зависит от отношения двух конкурирующих безразмерных величин $\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ и $\frac{h}{L}$. Этот факт может быть использован для определения одной из трудноизмеримых величин, например, h .

2.2.2. Дискретный способ измерения сопротивления с прерыванием тока поляризации

Для проведения одновременных резистометрических, потенциодинамических, потенциостатических и гальваностатических измерений был разработан дискретный способ измерения сопротивления [134, 147]. Блок-схема измерительной установки, реализующей предложенный способ, приведена на рис.2.6а.

Сопротивление измеряется на постоянном токе импульсным методом, причем импульсно измеряется только падение напряжения на концах резистивного электрода. Периодически под действием сигналов блока синхронизации перед подачей измерительного импульса цепь поляризации отключается импульсом с длительностью, превышающей длительность измерительного импульса.

Аналогичный способ измерения омического падения потенциала, но в слое раствора электролита, примыкающего к электроду, был описан позднее в [148].

зации. В соответствии с теоремой Котельникова [159] функцию $Z(t)$ в дискретной форме можно записать в следующем виде:

$$Z(t) = \sum_{n=0}^N Z(n \cdot \Delta t), \quad (2.14)$$

где $\Delta t = \frac{1}{2f_m} = \frac{1}{F}$ - интервал дискретизации сигнала, $\frac{T_c}{\Delta t} = 2f_m T_c$ - общее число временных отсчетов, T_c - длительность сигнала, f_m - максимальная частота спектральных составляющих сигнала, n - текущий номер отсчета.

Выражение (2.14) определяет условие выбора интервала дискретизации исследуемой функции и, следовательно, ограничивает минимальное значение частоты прерывания тока поляризации.

Длительность периода прерывания $T_{пр}$ выбирается из условия

$$T_{пр} \geq T_{пп} + T_{п},$$

где $T_{пп}$ - длительность периода переходных процессов, $T_{п}$ - длительность периода, необходимого для регистрации сопротивления пленочного электрода. $T_{п}$ определяется параметрами измерительного устройства и, как правило, не превышает $1 \div 5 \cdot 10^{-4}$ с. Значение $T_{пп}$ выбирается с учетом скорости изменения потенциала электрода после разрыва цепи поляризации и на 2-3 порядка больше, чем $T_{п}$.

Изменение потенциала обусловлено: омическим падением напряжения iR (i - ток, R - омическое сопротивление раствора); перенапряжением η стадии разряда - ионизации; концентрационной поляризацией; заряджением емкости двойного электрического слоя. Если омическое падение потенциала скомпенсировать при помощи соответствующей измерительной схемы, то для оставшейся части спада потенциала справедливо уравнение [160]:

$$\eta = \theta i [1 + k\sqrt{t} - pC], \quad (2.15)$$

где $\theta = \frac{RT}{j_0 n F}$ - сопротивление стадии разряда - ионизации, j_0 - ток обмена, C - емкость двойного слоя,

$$k = \frac{2j_0}{\sqrt{\pi n F}} \left(\frac{1}{C_0^0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R^0 \sqrt{D_R}} \right);$$

$$p = j_0 \frac{RT}{n^3 F^3} \left(\frac{1}{C_0^0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R^0 \sqrt{D_R}} \right);$$

где C_0^0, C_R^0 - объемные концентрации; D_0, D_R - коэффициенты диффузии.

Как следует из уравнения (2.15), зависимость η от времени, представленная в координатах $\eta - \sqrt{t}$, дает прямую линию. Это позволяет не только оценить величину спада потенциала в любой момент времени после отключения тока поляризации, но и оценить величину остаточного тока. Интервал T_n определяется временем, в течение которого остаточный ток становится хотя бы на порядок меньше величины измерительного тока.

Результаты экспериментальных измерений, проведенных для тонкопленочных Pt - электродов в растворах $10^{-3}M$ и $1M$ H_2SO_4 , показали, что даже в случае максимальных величин перенапряжения значение T_n не превышало единиц миллисекунд.

Принцип работы измерительной установки. Рассмотрим кратко режимы работы и схемотехнические построения отдельных блоков измерительной установки. Блок-схема установки, приведенная на рис.2.6а, содержит генератор напряжения (1), изменяющегося по заданному закону, переключатели (2, 3), дифференциальный усилитель (4), резистор R_u , трехэлектродную ячейку (5) с резистивным электродом $R_{пл}$, управляемый источник измерительного тока (6), синхронизатор (7), схемы выборки и хранения (8, 10) с индикаторами (9, 11).

Измерительная установка работает следующим образом. С синхронизатора 7 управляющие стробы разной длительности (τ_1, τ_2, τ_3 , рис.2.6б) поступают на управляющие входы переключателей 2, 3 источника 6 и схем 8, 10, задавая последовательность работы и длительность периодов действия вышеперечисленных элементов.

Источник 6 вырабатывает постоянный измерительный ток, полярность которого может изменяться под действием синхронизатора 7. Этот ток, протекая через тонкопленочный электрод $R_{пл}$, создает на нем падение

напряжения, измеряемое при помощи схемы 8 и индикатора 10. Для исключения какого-либо влияния тока поляризации на результат измерения сопротивления резистивного электрода, то есть для повышения точности измерения, падение напряжения на резисторе R_n измеряют в периоды прерывания тока поляризации. Прерывание выполняют при помощи переключателей 2, 3, дифференциального усилителя 4 и резистора R_u следующим образом. Под действием синхронизатора 7 выход усилителя 4 соединен через переключатель 3 непосредственно со своим инвертирующим входом, а также через резистор R_u и переключатель 2 с неинвертирующим входом, при этом вспомогательный электрод ячейки оказывается соединенным с неинвертирующим входом усилителя 4. Благодаря глубокой отрицательной обратной связи на выходе усилителя 4 устанавливается точно такое же напряжение, как на вспомогательном электроде ячейки 5. Поэтому ток поляризации не протекает через резистор R_u , являющийся чувствительным элементом данной схемы, и, следовательно, через ячейку 5 и резистор R_n . В период прерывания тока поляризации схема 8 работает в режиме выборки ($\tau\tau 3$, рис.2.6б) и на индикаторе 9 отображается результат измерения сопротивления, не искаженный током поляризации и соответствующий определенному потенциалу относительно электрода сравнения ($\tau 4$, рис.2.6б).

В период пропускания тока поляризации через ячейку 5 с источника 1 через переключатель 2 на неинвертирующий вход усилителя 4 поступает напряжение поляризации, а на его инвертирующий вход через переключатель 3 поступает напряжение электрода сравнения ячейки 5. При этом за счет тока поляризации на электроде сравнения устанавливается требуемое значение напряжения. В этот период схема 8 работает в режиме хранения и на ее выходе имеется напряжение, полученное в период прерывания тока поляризации. После окончания периода пропускания тока поляризации (период поляризации) вновь начинается период прерывания (период изме-

рения сопротивления тонкопленочного электрода). Причем в момент начала периода поляризации напряжение на выходе усилителя 4 равно напряжению на вспомогательном электроде ячейки 5 и начинает изменяться именно от значения этого напряжения, благодаря чему в ячейке 5 исключается появление нежелательных бросков тока поляризации.

Наряду с измерением сопротивления возможно и измерение тока поляризации. Элементом, на котором вырабатывается напряжение, пропорциональное току поляризации, может служить резистор R_u , включенный последовательно с ячейкой 5. Однако непосредственно использовать для целей измерения и отображения (например, при помощи координатографа) падения напряжения на резисторе R_u нельзя, так как на нем из-за прерывания протекает импульсный ток поляризации, создающий импульсное падение напряжения, что приводит к погрешности измерения тока поляризации. При помощи схемы 10, подключенной параллельно выводам резистора R_u , формируется постоянное напряжение, пропорциональное току поляризации. В периоды поляризации схема 10 работает в режиме выборки (τ_5 , рис.2.6б) и на ее выходе имеется напряжение, пропорциональное току поляризации (τ_6 , рис.2.6б), которое отображается индикатором 11. В периоды прерывания тока поляризации схема 10 работает в режиме хранения и на индикаторе 11 продолжает отображаться значение напряжения, измеренное в период поляризации. При импульсном режиме сопротивления тонкопленочного электрода измеряется в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах в отсутствие токов поляризации, что обеспечивает повышение точности измерения.

Потенциостат, входящий в состав установки для измерения сопротивления, должен обеспечивать импульсный режим работы и циклы потенциостатического и гальваностатического режимов, которые могут следовать друг за другом. Для обеспечения прерывания тока поляризации достаточно перевести измерительную установку в гальваностатический ре-

жим и сделать выходное напряжение источника регулируемого напряжения равным 0.

Все блоки измерительной установки можно выполнить на базе современных интегральных схем.

Нет принципиальной разницы, какую величину измерять - сопротивление или проводимость, но, с точки зрения удобства, предпочтение иногда отдается той или иной величине. Например, в схемотехнике, при использовании электрохимических управляемых резисторов в цепях компенсации потерь в сопротивлениях длинных линий, аналитические зависимости используют в качестве рабочего параметра сопротивление (R , C - цепи), и потому целесообразно оперировать именно с сопротивлением.

В электрохимических исследованиях процессов на тонкопленочных электродах (электрокристаллизация, растворение, пассивация, коррозия и др.) изменение сопротивления можно рассматривать как шунтирование сопротивления пленки продуктами реакции. В силу этого элементарные проводимости продуктов реакции и пленки при последующих математических операциях могут просто суммироваться или вычитаться, так как эти величины аддитивны. Если же оперировать сопротивлением, то придется пользоваться менее удобной и сложной обратной величиной от суммы обратных величин сопротивлений.

Рассмотрим схемы измерения сопротивления и проводимости, использованные в электрохимических установках с импульсным режимом. Измерение сопротивления тонкопленочного электрода выполняют путем регистрации в дискретные моменты времени значения падения напряжения, создаваемого на пленке измерительным током $I_{\text{изм}}$. Моменты измерения выбирают так, чтобы они попали в интервалы прерывания тока поляризации. Измеритель работает следующим образом. Падение напряжения на тонкопленочном электроде, создаваемое при протекании через него тока $I_{\text{изм}}$, усиливается и подается на динамическое запоминающее устрой-

ство, на которое также поступает сигнал прерывания. Под действием этого сигнала устройство запоминает значение выходного напряжения усилителя в дискретные моменты времени, когда производится прерывание тока поляризации. При этом выходное напряжение устройства соответствует падению напряжения на резистивном рабочем электроде, создаваемому только током $I_{\text{изм}}$. Значение тока $I_{\text{изм}}$ выбирают таким, чтобы не происходило искажения исследуемых электрохимических характеристик. На практике выбирают $I_{\text{изм}} \approx 1 \cdot 10^{-8}$ А. Если принять, что сопротивление пленки находится в пределах нескольких десятков Ом, результирующее падение напряжения имеет значение $10^{-3} \div 10^{-4}$ В. Для исключения влияния помех на результат измерения необходимо усилить примерно в 100 раз падение напряжения на резистивном электроде, что выполняется при помощи усилителя.

К достоинствам предложенной схемы также следует отнести использование вместо генератора тока генератора напряжения, который схемотехнически строится гораздо проще.

2.2.3. Способ измерения сопротивления (проводимости) без использования измерительного тока

Необходимость коммутации поляризующего тока при импульсном режиме измерения сопротивления ограничивает возможности резистометрических измерений при больших скоростях развертки потенциала. Для расширения интервала скоростей изменения потенциала была разработана схема измерения сопротивления тонкопленочного электрода в режиме поляризации путем измерения падения напряжения на концах этого электрода при протекании через него тока поляризации [149]. Информация о величине сопротивления пленки получается независимо от скорости развертки путем аналогового деления величины падения напряжения вдоль пленки на напряжение, пропорциональное поляризующему току, которое выво-

дится на информационные гнезда потенциостата, предназначенные для подключения внешнего измерителя тока поляризации. Таким образом, возможно измерение сопротивления при использовании в качестве измерительного тока непосредственно тока поляризации, протекающего в ходе снятия вольтамперограмм.

Сущность такого способа измерения сопротивления пленочного электрода при одновременной регистрации потенциодинамических характеристик состоит в следующем. При обычной вольтамперометрии на вспомогательный электрод подводится ток поляризации I_p такой величины, чтобы разность потенциалов между электродом сравнения и задаваемым опорным напряжением стремилась к нулю. Если выходные гнезда потенциостата, на которых выходное напряжение пропорционально току поляризации, соединить с «У» - входом двухкоординатного графопостроителя, на «Х» - вход которого подается потенциал пленочного электрода, измеренный относительно электрода сравнения, то графопостроитель отобразит I, E - характеристику пленочного электрода. Если ввести дополнительное устройство аналогового деления, на которое подается падение напряжения на пленке U_1 , вызванное протекающим током поляризации, и U_2 , пропорциональное току поляризации $U_2 = kI_p$, то на выходе делителя появится напряжение, пропорциональное сопротивлению пленки ($U_3 = kR_n$). Если теперь выходное напряжение делителя U_3 подать на «У» - вход графопостроителя, «Х» - вход которого объединен с «Х» - входом графопостроителя для отображения вольтамперной характеристики, то одновременно с записью I, E - характеристики будет построена R, E - характеристика.

Поскольку в этом способе для получения R, E - характеристики не требуется прерывать ток поляризации или подводить к пленке внешний измерительный ток (постоянный или переменный), фактически протекающие на электроде процессы оказываются неискаженными в широком диапазоне скоростей изменения потенциала и поляризующих токов.

Очевидно, что все описанные способы измерения сопротивления тонкопленочного резистивного электрода не исключают, а дополняют друг друга и любой из них может оказаться предпочтительным в зависимости от условий эксперимента.

2.3. Измерение модулированной поверхностной проводимости

В работе [144] представлены результаты измерений поверхностной проводимости в ходе модулирования электродного потенциала. В измерениях модулированной поверхностной проводимости переменноточковый сигнал со среднеквадратичной амплитудой 10^{-2} В и частотой 30 Гц накладывался на треугольную развертку потенциала (со скоростью $2 \cdot 10^{-2}$ В·с⁻¹); вместо вольтметра постоянного тока использовался синхронизирующий усилитель с дифференциальным предусилителем, к выходу которого непосредственно подключался двухкоординатный графопостроитель. Получаемая при измерениях модулированная резистометрическая кривая фактически пропорциональна второй производной обычного резистометрического отклика, что, в принципе, должно обеспечивать высокую чувствительность метода при изучении электрохимических процессов. Усиление модуляционной характеристики объясняется электромодуляционным эффектом поверхностной проводимости.

Однако в таком виде метод, названный методом модуляторной резистометрии [7], пока не нашел распространения. Возможно, это связано с тем, что получаемые с его помощью кривые трудно поддаются интерпретации.

Модифицированная форма этой техники с попыткой интерпретации результатов была дана Валинчюсом [153]. Бигилиене и Валинчюс [158] усовершенствовали метод модуляторной резистометрии так, чтобы находить не только дифференциальные, но и интегральные величины изменения сопротивления в потенциодинамическом режиме.

Отметим, что техника непосредственного дифференцирования (стандартным методом) зависимости сопротивления от потенциала и сопоставления получаемой производной с вольтамперометрическими данными была использована впервые в [145]. Измерения производных изменения сопротивления по потенциалу как функции потенциала проводились также в работах [154, 155, 157]. Использование дифференциального отклика позволяет выявить более тонкие детали зависимости сопротивления от потенциала.

В последнее время распространение получил так называемый четырехконтактный метод измерения сопротивления [3,155]. В этом методе вводятся дополнительные подводы к пленочному электроду, между которыми фиксируется падение напряжения и, соответственно, сопротивление участка пленки и его изменение при изменении потенциала пленочного электрода.

2.4. Ячейка для резистометрических исследований

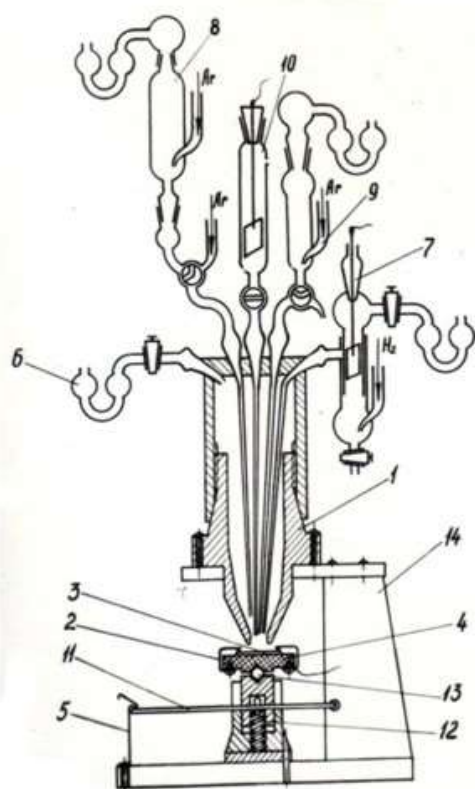
Одновременные электрохимические и резистометрические исследования проводятся в специально разработанных ячейках.

Общий вид и схема типичной ячейки приведены на рис.2.7. Корпус ячейки 1 изготавливается из фторопласта, а все вспомогательные сосуды 6-10 - из кварца, что существенно при работе с агрессивными средами. Пластичность тефлона позволяет обеспечить необходимую герметичность системы. Важной составной частью ячейки является столик-держатель 4 для фиксации рабочего электрода 3. На столике смонтированы токоподводы 2 из бериллиевой бронзы с серебряными контактами и устройство для поднятия токоподводов, что необходимо при монтаже и замене образца. Такая конструкция столика-держателя и контактной зоны обеспечивает постоянство прижима токоподвода и высокую надежность электрического контакта, что особенно важно при резистометрических измерениях. Были опро-

бованы и другие способы осуществления контакта металлических пленок, нанесенных на твердую (стекло, ситалл и т.д.) основу: прижимные контакты с помощью игл, контактная сварка, припаивание токоподвода легкоплавким сплавом или приклеивание его токопроводящим клеем. Целесообразность применения любого из этих способов определяется условиями проведения эксперимента. С помощью пружины 12 осуществляется плотное прижатие рабочего электрода 3 к торцу фторопластового корпуса ячейки 1. При этом автоматически снимается проблема изоляции контактных зон от воздействия электролита, поскольку контактные площадки электрода оказываются за пределами рабочего пространства ячейки. Использование опорного шарика 13 обеспечивает равномерность прижатия образца по всему периметру и полностью исключает возможность вытекания рабочего раствора из ячейки.

Вспомогательный электрод (Pt, Rh, Pd, Ir, Au, Ag и т.п.) помещается в специальный сосуд 10, соединенный с рабочим электродом с помощью электролитического ключа. Если необходимо провести эксперимент без разделения анодного и катодного пространств, то вспомогательный электрод помещается непосредственно в ячейку. Ячейка снабжена приспособлениями для деаэрирования рабочего пространства и сосудов 8, 9 для растворов фона и добавок.

Конструкция ячейки усложняется при использовании четырех контактного метода измерения сопротивления, а также в тех случаях, когда ставится задача проводить, одновременно с резистометрическими, другие виды измерений, например, изучать электроотражение излучения от поверхности [131, 132].



а



б

Рис.2.7. Схематическое изображение (а) и общий вид (б) электрохимической ячейки для резистометрических измерений: 1 - фторопластовый корпус; 2 - контактные зажимы; 3 - образец; 4 -столик-держатель; 5 - фиксатор; 6 - водный затвор; 7 - водородный электрод сравнения; 8, 9 - сосуды для растворов фона и добавок; 10 - вспомогательный электрод; 11 - рычаг для фиксации столика - держателя; 12 - пружина; 13 - опорный шарик; 14 - кронштейн для крепления ячейки.

Хансен [141] и Рат и Хансен [145] предложили специальную установку для одновременных измерений сопротивления пленок и эффекта Холла с использованием пятиконтактного способа.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ И ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК И ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В качестве объектов резистометрических исследований наиболее часто используются пленки из золота, серебра, металлов группы платины (Pt, Rh, Pd, Ir), хрома, железа, меди. Выбор этих объектов обусловлен рядом причин, которые связаны как с задачей разработки теории и практики резистометрического метода, так и с решением различных вопросов прикладного характера. В дальнейшем причины выбора этих объектов будут акцентированы и прояснены более детально.

Еще в конце 20-х годов работами А.Н.Фрумкина и сотрудников было положено начало количественным исследованиям поверхностных свойств электродов из металлов платиновой группы. За истекший период накоплен обширный материал по изучению и практическому применению адсорбционных и электрокаталитических свойств порошкообразных, гладких платиновых металлов, их сплавов и электролитических осадков платиновых металлов. Интерес к этим исследованиям определялся, с одной стороны, требованиями прикладной электрохимии (топливные элементы, электрокатализ, электросинтез), а с другой стороны, решением фундаментальных вопросов теоретической электрохимии (роль ионов, атомов и молекул в создании скачка потенциала и строении двойного электрического слоя на границе металл-раствор, влияние природы металла на структуру этой границы и др.). Обзор результатов этих работ дан в [47, 164-170]. В этих обзорах можно найти ссылки на оригинальные работы. Изучение электрохимических свойств тонких пленок металлов Pt-группы можно рассматривать как логическое продолжение этих исследований.

За последние 40 лет особый размах получили исследования электрохимических свойств отдельных граней монокристаллов платиновых ме-

таллов, золота и серебра (см., например, [171, 172]). Эти исследования выявили сильную зависимость адсорбционных и электрокаталитических процессов от структуры грани. Возможности резистометрии при изучении монокристаллических пленок еще предстоит выяснить. Существенной проблемой является разработка способов приготовления монокристаллических пленок с детальной характеристикой их свойств.

Одной из причин, приводящих к особенностям проводимости переходных металлов, является специфическое взаимодействие электронов проводимости и адсорбированных слоев с d -зонами проводимости, действующими как ловушки для почти свободных s -электронов [173]. Изменение электропроводности в результате sp -гибридизации усложняет теоретическую интерпретацию результатов резистометрических измерений для металлов Pt -группы. Вместе с тем, эти измерения открывают путь к выяснению роли d -зон в проводимости металлов.

Пленки золота, напротив, представляют собой систему с относительно простыми электронными свойствами, которые могут быть описаны в рамках модели свободных электронов идеального металла. Золото является интересным и хорошо изученным электрохимическим объектом с высокой коррозионной устойчивостью, причем в отличие от металлов Pt -группы золото не адсорбирует водород и поверхность золота в значительном интервале потенциалов свободна от адсорбированного кислорода, что позволяет рассматривать Au как идеально поляризуемый электрод [47].

Тонкопленочные хромовые электроды представляют интерес в плане выяснения возможностей резистометрии для изучения коррозионных явлений и пассивности. Классические исследования коррозионно-электрохимических свойств относятся к массивному хрому [174]. Ряд особенностей поведения этого металла остаются невыясненными. Получение дополнительных сведений о кинетике растворения и механизме пассивности хрома представляет, таким образом, значительный интерес. К тому же

пленки хрома широко используются на практике в качестве антикоррозионных и декоративных покрытий, для изготовления резисторов и фотосаблонов, в качестве подслоя для улучшения адгезии при вакуумном напылении других металлов.

Особый интерес вызывают пленки висмута, для которых, как указывалось выше, возможно наблюдение квантового размерного эффекта проводимости. Поведение массивного висмута в поликристаллической форме и в виде отдельных граней монокристалла довольно детально изучено [171].

3.1. Основные методы получения тонких металлических пленок

Методы осаждения тонких пленок обычно подразделяются на две группы: физические и химические [175-180]. Физические методы основаны на использовании испарения и распыления, тогда как химические - на использовании химических реакций, которые претерпевают прекурсоры при осаждении на поверхности носителя. Часто трудно провести четкое разделение физических и химических методов, в частности, при использовании плазменных методов.

Вместе с тем, целесообразно выделить электрохимические методы получения тонких пленок в самостоятельную группу методов со специфическими возможностями. В последнее время электрохимические методы интенсивно развиваются и приобретают все более широкое внимание не только со стороны исследователей, но и технологов (см., например, [181]).

Большинство физических методов получения тонких пленок являются вакуумными, т.е. включают приемы вакуумного испарения с помощью резистивного, электронно-лучевого и других видов нагрева и катодного распыления.

Получение тонких металлических пленок методами вакуумного осаждения происходит в три этапа: испарение металла или распыление его с

поверхности мишени потоком заряженных частиц, перенос металла от источника испарения или распыления к подложке в виде потока атомов и ионов под различными углами, осаждение на подложке.

Обычно рассматривают три стадии формирования самой пленки. Первая - образование структурно-несплошной (островковой) пленки, состоящей как из изолированных гранул, так и из гранул с перемычками. Вторая стадия - образование структурно-сплошной пленки, на формирование которой, кроме геометрии, влияет физико-химическая природа подложки. Третья стадия - рост структурно-сплошной пленки, определяемый взаимодействием атомов осажденного вещества.

Широко используется метод получения металлических пленок вакуумным испарением. Сущность вакуумного испарения сводится к тому, что материал, который должен быть осажден на подложку, нагревается в вакууме до температуры испарения. На пути атомарного или молекулярного пучка, образующегося при испарении, помещается подложка. Глубина вакуума при этом должна обеспечивать свободный пробег частицы до подложки.

Для проведения процесса испарения вещества в вакууме необходимо иметь испаритель, который бы содержал в себе испаряемое вещество и поддерживал его при температуре, достаточной для получения требуемого давления паров. Простейшими являются испарители различных типов из проволоки и металлической фольги с джоулевым нагревом; материалами для них являются тугоплавкие металлы с высокими температурами плавления и низкими давлениями паров - вольфрам, молибден, тантал. После плавления испаряемое вещество смачивает проволоку испарителя и удерживается на ней за счет сил поверхностного натяжения. Тиглевые испарители применяются в тех случаях, когда для нанесения пленки требуется значительное количество расплавленного металла. Наиболее часто используются молибденовые тигли и тигли из тугоплавких оксидов. Материал

тигля может приводить к неконтролируемому загрязнению тонких пленок.

Для испарения, кроме джоулева и индуцированного нагревов, можно также использовать нагрев электронной бомбардировкой. Поток электронов в электрическом поле ускоряется до энергии от 5 до 10 килоэлектронвольт и фокусируется на поверхности материала. При столкновении большая часть кинетической энергии частиц превращается в тепловую и могут быть получены температуры свыше 3000 °С. Так как энергия передается заряженными частицами, то она может быть сконцентрирована только на поверхности испаряемого вещества, в то время как испаритель остается при более низкой температуре. Следовательно, взаимодействие между испаряемым веществом и материалом испарителя сильно уменьшается. Испарители классифицируются по методам ускорения электронов или по способам закрепления испаряемого вещества в испарительной системе.

В устройствах, основанных на принципе нагрева электронной бомбардировкой, применяются электронные пушки. В качестве источника электронов обычно используется катод из вольфрамовой проволоки, поскольку этот материал сохраняет механическую прочность и форму при высоких температурах, необходимых для получения значительной электронной эмиссии. С целью снижения потерь энергии электронами пучка и предотвращения его расфокусировки давление в вакуумной камере должно быть низким. Одним из существенных недостатков электронно-лучевого испарения является низкий КПД (менее 20%) использования материала.

В тех случаях, когда пленки не могут быть получены методом непосредственного испарения, используются специальные методы испарения: взрывное, реактивное и испарение из двух испарителей. Достоинством этих методов являются достаточно высокая скорость испарения (более 4 нм/с), малый размер зерен (менее 2 мкм) и гладкий рельеф поверхности осаждаемой пленки, отсутствие радиационных нарушений, возможность испарения сплавов с различными температурами испарения, низкая стои-

мость оборудования. Основной недостаток - разбрызгивание испаряемого материала. При испарении многокомпонентного материала может нарушаться его стехиометрия из-за различия упругости пара составляющих. Метод термического испарения не применяется для получения пленок тугоплавких материалов из-за ограничений, связанных с температурой плавления тигля.

Интенсивно развиваются и внедряются методы ионного (катодного) осаждения пленок [182-187]. Активация процесса конденсации в этих методах осуществляется преимущественно за счет бомбардировки границы раздела пар-твердое тело ионами инертного газа, собственными ионами осаждаемого вещества или ионизированными кластерами с энергиями от сотен электронвольт до нескольких килоэлектронвольт. В результате уменьшается коэффициент прилипания и увеличивается коэффициент катодного распыления адсорбентов, активируются поверхностная и объемная диффузия, изменяются процессы зародышеобразования и роста сплошных пленок. Все это способствует увеличению адгезии, получению более совершенной структуры, уменьшению содержания газовых примесей, резкому снижению «критической» толщины пленок.

Увеличение фактора энергетической активации при бомбардировке поверхности роста ионами осаждаемого материала позволяет резко уменьшить чувствительность процесса к различным трудно контролируемым факторам, т.е. повысить воспроизводимость. Вместе с тем, варьирование в широких пределах энергетических параметров потоков частиц на подложку обуславливает более активное управление химическим составом и структурой границы раздела пленка-подложка, позволяет осуществить очистку поверхности подложки ионной бомбардировкой.

Методы катодного распыления можно условно разделить на три разновидности: в тлеющем разряде (при постоянном напряжении, высокочастотное и магнетронное распыление), в несамостоятельном дуговом

разряде (при постоянном напряжении, высокочастотное), ионным пучком. Для распыления используются диодная, триодная, магнетронная и ионно-лучевая системы.

Широкое применение в силу своей простоты получила диодная система распыления, особенностью которой является наличие двух электродов и тлеющего разряда. Неравномерное распыление мишени в диодной системе сокращает срок ее службы и сказывается на однородности толщины формирующейся пленки. Этот недостаток устраняется введением дополнительного электрода вокруг катода. Изменяя местоположение электрода и его потенциал, можно добиться высокой равномерности плотности тока на мишени. Высокочастотное распыление в диодной системе применяется в основном для получения диэлектрических пленок. Распылением металлических мишеней в высокочастотном разряде также можно получать качественные пленки, но при больших энергетических затратах.

Ионно-лучевое распыление сочетает в себе достоинства вакуумного испарения (относительно высокий вакуум, отсутствие бомбардировки поверхности подложки, высокая скорость роста) и катодного распыления (высокая равномерность, высокая энергия приходящих на подложку частиц, отсутствие градиента химического состава по толщине многокомпонентных пленок).

Метод катодного ионного распыления сочетает в себе достоинства вакуумного испарения (относительно высокий вакуум, отсутствие бомбардировки поверхности подложки, высокая скорость роста) и катодного распыления (высокая равномерность, высокая энергия приходящих на подложку частиц, отсутствие градиента химического состава по толщине многокомпонентных пленок). Получаемые пленки отличаются высокой адгезией, сплошностью и плотностью покрытия (особенно при пониженном рабочем давлении). Переход в паровое состояние происходит без разбрызгивания и образования конгломератов. Метод позволяет очищать подложки ионной

очисткой до начала осаждения и, частично, в процессе осаждения. Пленки сплавов удается получать с минимальными искажениями состава по сравнению с прекурсором. В то же время, добавляя в качестве рабочего газа смеси азот, кислород, углеводороды, можно получать пленки, содержащие оксиды, нитриды, карбиды. К недостаткам метода относятся довольно низкие скорости нанесения пленок (не выше 5 нм с^{-1}), очень низкий энергетический к.п.д., невозможность отдельной регулировки отдельных параметров распыления.

Интенсивно развиваются методы ионно-плазменного распыления материалов в направлении увеличения скорости распыления, снижения радиационного воздействия высокоэнергетических частиц газоразрядной плазмы на конденсируемую пленку, уменьшения степени загрязненности посторонними газовыми включениями.

Перспективным является метод магнетронного распыления металлических мишеней [188-190]. Распыляемая мишень-катод изготавливается в виде усеченной воронки, внутри которой расположен анод. Система катод-анод помещается в магнитное поле таким образом, чтобы магнитные силовые линии были направлены параллельно поверхности катода. При подаче напряжения на электроды зажигается разряд. Заряженные частицы, двигаясь к электродам, вращаются вокруг магнитных силовых линий, повышая степень ионизации газа, но при этом не попадают на подложку и не разогревают ее, что позволяет на порядок повысить скорость осаждения пленок при достаточно низкой температуре подложки. Слабая интенсивность бомбардировки вторичными электронами позволяет наносить слои металлов и сплавов с сохранением стехиометрии толщиной более 10 мкм на полимерные нетермостойкие материалы.

В настоящее время развитие катодных методов идет в направлении все более широкого использования процессов ионного распыления с постепенным понижением диапазона рабочих давлений, увеличением скоро-

сти осаждения и снижением напряжения в разрядном промежутке.

Метод термоионного осаждения [191-193] представляет собой синтез термического испарения, обеспечивающего высокие скорости осаждения, и катодного распыления с отрицательно смещенной подложкой, дающего повышение энергии молекулярного потока за счет ионизации и ускорения небольшой части потока.

В настоящее время нашли широкое применение методы вакуумной плазменной обработки [194-198] для создания высокоэффективных процессов нанесения тонких пленок, выращивания монокристаллов, легирования поверхностных слоев, получения композиционных материалов. Плазменные методы разделяются на стационарные и импульсные. Наибольший интерес для получения тонких пленок представляют импульсные плазменные методы, которые обеспечивают широкие возможности при выборе параметров процессов конденсации как по плотности потока, так и по энергии частиц. Возможность получения недостижимых другими методами значений плотности потока до $10^{25} \text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ и выше обеспечивает создание реального технологического вакуума у поверхности конденсации на 3-7 порядков выше, чем в рабочем объеме установки, что существенно удешевляет технологическое оборудование, снижает требования к очистке, создает условия для высокой стабильности и воспроизводимости процесса.

Для получения пленок металлов или их соединений широко используются в качестве прекурсоров металлоорганические соединения (МОС) [199]. Наиболее хорошо изучены и широко применяются на практике методы получения покрытий разложением МОС в паровой фазе под воздействием тепла, электронного луча, излучения оптических квантовых генераторов и в плазме газового разряда.

Метод термического разложения МОС в паровой фазе (в англоязычной литературе этот метод обозначается аббревиатурой MOCVD) позволяет не только улучшить качество изделий, но и существенно упростить тех-

нологию изготовления электронных приборов. Кроме того, разнообразие МОС дает возможность осаждать разнообразные и сложные по составу пленки (см. например, [200, 201]). Сущность метода термического разложения МОС в паровой фазе заключается в том, что исходное вещество переводится в парообразное состояние (температура испарения не превышает, как правило, $100 \div 200$ °C) и контактирует с подложкой, нагретой до температуры, при которой МОС разлагается или реагирует с другим соединением. В результате на подложке образуется слой металла, а газообразные продукты удаляются из зоны реакции. Осаждение может проводиться как в вакууме, так и в потоке газов-носителей. При этом необходимо подбирать температуру процесса таким образом, чтобы диссоциации подвергались по преимуществу связи металл-углерод (средняя энергия диссоциации связи хром-углерод составляет ~ 40 ккал/моль для бисареновых соединений хрома и ~ 29 ккал/моль для гексакарбонила хрома) и не разрушались связи C-C и C-H в органической части молекулы МОС (энергии диссоциации связей C-C и C-H составляют ~ 82 и ~ 98 ккал/моль соответственно) [199]. Кроме того, выбор температуры пиролиза определяется необходимостью локализовать распад на поверхности подложки (гетерогенный распад), а не в газовой фазе вблизи поверхности (гомогенный распад), так как в случае гомогенного распада образуются дефектные пленки за счет включения частиц различного размера, выпадающих из газовой фазы. Покрытия, полученные термическим разложением МОС в паровой фазе, отличаются высокой адгезией. Это объясняется тем, что при разрыве химических связей атомы металла выделяются в возбужденном состоянии, обладают повышенной активностью и могут образовывать прочные связи с материалом подложки.

К недостаткам метода можно отнести токсичность исходных МОС, самовоспламенение их при контакте с кислородом воздуха, недостаточно хорошую в ряде систем воспроизводимость пленок по фазовому составу.

В последнее время уделяется внимание получению пленок при разложении МОС (либо других прекурсоров) в плазме газового разряда (плазмой увеличенное осаждение – PECVD). При этом продукты реакции осаждаются в виде металлической пленки или соединений в зависимости от условий проведения процесса. Преимуществом данного метода является то, что температура подложки может быть близкой к комнатной.

Использование методов разложения МОС под воздействием электронного луча и излучения оптических квантовых генераторов позволяет проводить осаждение металлических пленок с заданной конфигурацией. Если в методе MOCVD или PECVD используют МОС в газообразном виде, то в других методах химического осаждения (CD) используют и другие соединения, например, галогениды, гидриды и т.д., в том числе в растворенном виде или как гелеподобные системы. Соответствующие технологии получили название CVD или CSD.

В зависимости от метода получения или режима нанесения в рамках одного и того же метода в тонких пленках получают многие специфические разновидности микроструктуры. В связи с этим тонкопленочные объекты привлекательны для изучения соотношения структура-свойства.

Для многих металлических и неметаллических пленок на аморфных подложках обнаруживается преимущественная кристаллографическая ориентация. Поскольку поверхность (111) гранецентрированной кубической (г.ц.к.) структуры соответствует минимальной поверхностной свободной энергии, пленка может иметь на аморфных подложках преимущественную ориентацию (111). Пленки материалов с объемноцентрированной кубической (о.ц.к.) структурой должны обнаруживать преимущественную ориентацию (110). Такие пленки называют одноосными текстурированными или волоконными.

В идеальном случае оси столбчатых зерен (волокон) одноосной текстурированной пленки параллельны и нормальны к ее поверхности. В дей-

ствительности такую идеальную пленку получить трудно. Обычно ось преимущественной ориентации имеет некоторое угловое распределение относительно нормали к поверхности пленки [202].

Возникновение текстур в тонких пленках определяется условиями конденсации. Основное значение при этом имеет температура подложки, в условиях слишком низкой температуры текстуры не образуются. Текстуры в тонких пленках обнаруживаются при некоторой температуре подложки, которая для металлов с температурой плавления $T_{пл} < 650^{\circ} \text{C}$, ниже комнатной температуры, а для металлов с $T_{пл} > 650^{\circ} \text{C}$ - выше комнатной температуры. С повышением температуры подложки при нанесении пленки происходит чередование преимущественных ориентаций. Первой появляется ориентация, при которой параллельно подложке располагается наиболее плотноупакованная плоскость, а при высокой температуре параллельно подложке расположены плоскости с меньшей плотностью упаковки. Текстура может возникнуть, в принципе, при нагреве исходно нетекстурированной пленки выше некоторой температуры.

Текстурированные пленки образуются как на аморфных, так и на монокристаллических подложках, если рассогласование кристаллических решеток слишком велико для эпитаксиального роста. Кроме того, текстурированные пленки образуются и на полиориентированных подложках.

Для использования металлических пленок в электрохимических исследованиях и в прикладной электрохимии необходимо обеспечить высокую степень адгезии к подложке, электрохимическую инертность подслоя (либо нанесение пленок без подслоя), максимальную плотность и сплошность пленки (особенно при использовании активных подложек, а также при изготовлении фотошаблонов и бездефектных межсоединений). Для выполнения этих требований соответствующим образом подбирают способ изготовления, режим форматирования, материал подложки и т.п.

3.2. Приготовление тонких пленок из растворов методами безэлектролизного и электролитического осаждения

Метод безэлектролизного осаждения (electroless deposition) позволяет наносить металлические пленки на диэлектрические или на неактивные в каталитическом отношении материалы из соответствующим образом подобранных растворов прекурсоров. При этом необходимо предварительное формирование на подложке каталитических центров (активация поверхности). Часто этот метод называют методом химического или автокаталитического осаждения. Изложению основ безэлектролизного осаждения и его использованию посвящено большое число работ. Представление об этом методе получения пленок можно составить из [203-205].

Наиболее детально разработаны способы безэлектролизного нанесения пленок Cu и Ni. Универсальным катализатором при осаждении практически любых металлов служит палладий. Часто используют в этих целях серебро, но оно активно не для всех процессов. В раствор добавляют ионы восстановителя, например, Sn(II), а также некоторые вещества, которые увеличивают адгезию и стабильность пленок. Следует учитывать, что при таком осаждении могут получаться пленки, состоящие из так называемых core-shell частиц, ядро которых состоит из основного металла, а оболочка – из олова или другого компонента, используемого как восстановитель [205].

Электрокристаллизация металлов и сплавов на различных подложках составляет один из важнейших разделов электрохимии [206-209]. Для проведения процессов электрокристаллизации используют разнообразные режимы электролиза, которые позволяют выращивать пленки с заданными свойствами в строго контролируемых условиях [210, 211].

Процессы безэлектролизного и электролитического осаждения оказались весьма полезными при совершенствовании технологии изготовления магнитных пленок с высокой плотностью магнитной записи, чрезвычайно

востребованных в современных электронных устройствах для записи, хранения и переработки информации [212]. В этих технологиях сочетаются методы «сухого» осаждения, описанные выше, и методы «влажного» осаждения (из растворов). Таким образом, удастся получать многослойные пленки с заданными свойствами.

3.3. Выбор подложки и формирование рисунка тонкопленочного электрода

Требования к материалам подложки определяются как технологическим режимом нанесения и обработки тонких пленок, так и условиями, в которых эти пленки в дальнейшем используются. Трудно подобрать такой материал, который полностью отвечал бы всем необходимым требованиям, и потому чаще всего находят какие-либо компромиссные решения. Для изучения электрохимических свойств тонкопленочных структур, а также при решении некоторых задач практического использования тонких металлических пленок в электрохимических устройствах, подложка должна отвечать следующим основным требованиям: обеспечивать механическую жесткость пленки и необходимую адгезию; иметь высокое удельное сопротивление и хорошие вакуумные свойства; быть термостойкой, инертной и химически стойкой к пленке и агрессивным средам.

Если ограничиться диэлектрическими подложками и не ставить задачу получения и изучения монокристаллических пленок, то этим требованиям отвечают подложки из стекла, ситалла, керамики, слюды. В последнее время все шире используются подложки из диоксида кремния, кремния и пористого кремния. Физические, химические и механические свойства этих материалов могут изменяться в широких пределах в зависимости от состава. По сравнению со стеклами и ситаллами керамические материалы имеют более высокие температуры размягчения, большую механическую прочность, лучшую теплопроводность и хорошую химическую стабиль-

ность. К недостатку керамических подложек следует отнести их более грубые поверхности. Подложки из кремния достаточно широко используются в современных электронных технологиях и могут обеспечить решение многих практических задач. Они идеально согласуются с другими элементами, изготавливаемыми с использованием кремниевых технологий.

Качество поверхности является важным свойством подложки, поскольку именно на поверхности осуществляется взаимодействие пленка-подложка. Общая текстура поверхности определяется нерегулярностями различного типа: дефекты атомного, субмикронного, микронного размеров и макродефекты. При нанесении тонких пленок основной интерес представляют детали субмикронного и микронного масштаба (царапины после полировки и шлифовки, шероховатости, границы кристаллитов, поры, линии вытягивания на стекле). Поэтому для оценки качества подложек широко используется профилографирование поверхности. На рис.3.1 приведены профили поверхности подложек из разных материалов. Профилограммы получены на профилографе-профилометре (модель 20 завода «Калибр»). Полированное стекло С 831 СТП ТХО.027.048.73 (рис.3.1а), ситалл ИСТ 06. ТХО.781.000 (рис.3.1б) и поликор (рис.3.1в) имеют однородную слегка волнистую поверхность и дают гладкий профиль с отклонением от плоскости не более 1 мкм. Профиль поверхности керамики М-7 приведен на рис.3.1г. Такая шероховатость обычно неприемлема, так как превышает толщины тонких пленок. Улучшить поверхность с помощью полирования не удастся (рис.3.1д), поскольку при этом происходит скалывание зерен из-за слабого их сцепления.

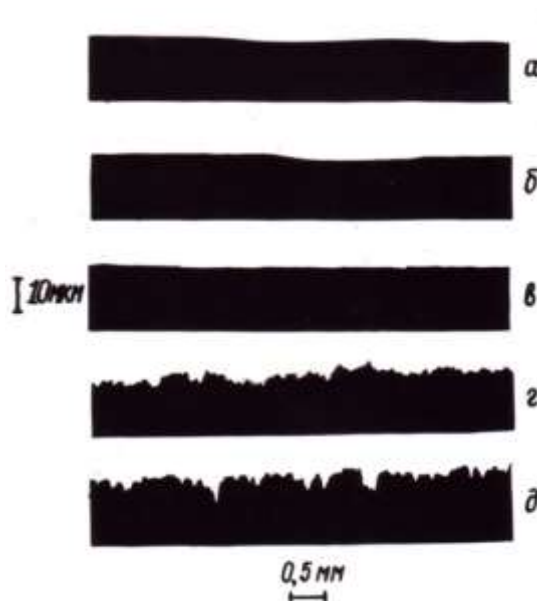


Рис.3.1. Профилограммы поверхности: а - полированное стекло; б - ситалл; в - поликор; г - керамика М-7; д - керамика М-7 после дополнительной полировки.

Тонкие металлические пленки малочувствительны к шероховатости поверхности до тех пор, пока она не становится сравнимой с толщиной пленки. Проведенное в [213-215] сравнение никромовых пленок, осажденных на спеченную керамику и стекло, показывает, что на более грубых поверхностях получают пленки с большим сопротивлением, меньшим температурным коэффициентом сопротивления и худшей стабильностью во время термического старения. Пленки золота, осажденные на грубые поверхности, окклюдируют газы и оказываются неравномерными по толщине [216]. Поэтому в наших работах в качестве подложек чаще всего использовали полированные ситалл и стекло.

Важным свойством подложки является ее способность выращивать эпитаксиальные пленки, в том числе, с определенной кристаллографической ориентацией.

В работах Туккери, Посадаса и сотрудников [151] пленки золота и серебра наносились методом вакуумного осаждения паров металлов на оптически полированное стекло марки «пирекс» или на акриловые субстраты,

находящиеся при комнатной температуре. Топография пленок исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии, а структура – методом электронной дифракции. Пленки золота получались поликристаллическими с размером кристаллитов 0,1-0,5 мкм с преимущественной ориентацией в (111) направлении. Серебряные пленки состояли из более мелких кристаллитов (0,01-0,1 мкм) также с предпочтительной ориентацией (111). Фактор шероховатости пленок определяли путем сопоставления величин дифференциальной емкости электродов в сопоставлении с емкостью ртутного электрода. Обычно он составлял 1,3-1,8. Для оценки качества пленок проводились определения фактора зеркальности по теории Фукса. Эти величины были существенно ниже 1, что свидетельствовало о дефектности пленки на атомном уровне.

В работе Корвера и др. [152] использовались серебряные пленки толщиной 20-30 нм, полученные осаждением паров серебра на стеклянный субстрат под вакуумом (остаточное давление $<5 \cdot 10^{-4}$ Па). Типичная величина сопротивления составляла около 10 Ом.

Отто и сотрудники [155] использовали тонкие эпитаксиальные слои серебра, приготовленные в ультравысоком вакууме и охарактеризованные методом LEED (метод дифракции медленных электронов). В качестве подложки служила пластинка расщепленного на воздухе MgO(100). В результате были приготовлены гладкие стабильные пленки Ag(100), которые демонстрировали высокую электрохимическую стабильность. Пленки Ag(111) были выращены на TiO₂(110) и Si(111) и также имели блестящую электрохимическую стабильность.

Подобные эпитаксиальные пленки были использованы также в [156, 220]. Серебро наносилось на Si(111) при 300 К со скоростью испарения 0,7 нм мин⁻¹ до достижения толщины ~20 нм. Выдерживание пленки в течение 1 часа приводило к структуре Ag(111). Кремниевые планарные технологии были использованы для приготовления поликристаллических зо-

лотых электродов в [157]. Пленки выращивались на Si(100) методом электронно-лучевого испарения под высоким вакуумом с применением оптической литографии.

Техника приготовления эпитаксиальных Ag(111) тонких пленок на монокристаллическом кремнии Si(111) подробно описана в [154]. Пленки выращивались в ультравысоком вакууме. Предполагается, что рост пленок серебра на кремнии происходит по механизму Франка – ван дер Мерве (layer-by-layer growth). На рис.3.2 представлены результаты изучения методом LEED Si(111) субстрата после предварительной тепловой обработки (рис.3.2а) и после осаждения на него тонкого слоя Ag(111) толщиной ~20 нм (рис.3.2б).

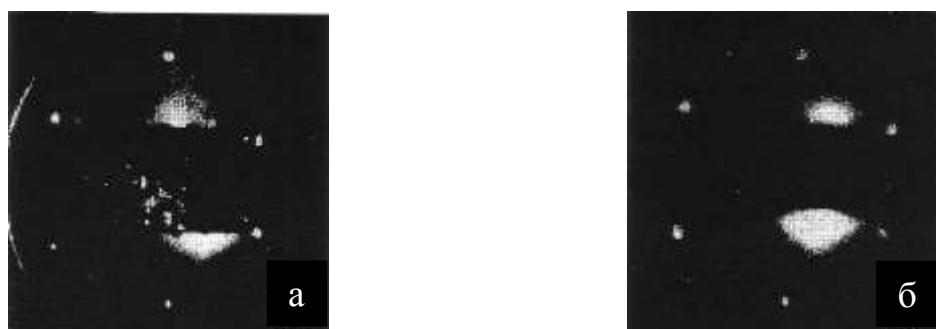


Рис.3.2. Результаты изучения методом LEED Si(111) субстрата (а) после тепловой обработки (электронами с энергией 36 эВ) и (б) эпитаксиального слоя Ag(111) (по данным [154]).

Приготовление пленок с определенной кристаллографической структурой требует не только выбора соответствующей подложки, но и подбора режима осаждения и последующей обработки пленки.

3.4. Приготовление тонкопленочных электродов из металлов Pt-группы, золота и серебра

Проведенный выше анализ позволяет выбрать наиболее целесообразные методы приготовления пленок с учетом требований, которым они должны отвечать.

Решающим фактором для получения пленок с воспроизводимыми свойствами и хорошей адгезией является чистота поверхности подложки. Очистка подложек осуществляется химическими (очистка в растворителях) и физическими (нагрев или ионная бомбардировка) методами [217-219]. Для химической очистки широко используются водные растворы кислот и щелочей, а также органические растворители - спирты, кетоны и хлоруглеводороды. Выбор метода очистки и реактива зависит от природы подложки и типа загрязнений (отпечатки пальцев, масло, пыль и др.).

Поскольку наибольшей эффективностью отличается отмывка в парах растворителей [217], обезжиривание ситалловых и стеклянных пластин выполнялось нами выдержкой их в парах изопропилового спирта в течение 1,5 ч с последующей пятиминутной ионной очисткой в слабом тлеющем разряде.

Для получения точно сформированного рисунка электрода напыление выполняется через маски. Маски изготавливались селективным травлением никелированной медной фольги толщиной 0,1 мм. Селективность травления обеспечивается использованием фотошаблонов и фоточувствительных резистов. На рис.3.3а приведен образец маски, укрепленной на маскодержателе. Изготовление электрода осуществлялось последовательным нанесением резистивного слоя и контактных площадок на стандартную пластину размеров 48 x 60 мм (рис.3.3б), которая затем скрайбированием разделялась на отдельные модули.

На рис.3.3в, г, д, е приведены основные типы использованных нами тонкопленочных электродов. Некоторое исключение представляет элек-

трод, показанный на рис.3.3е. Этот электрод не нуждается в нанесении контактной площадки, так как токоподвод выполнялся в виде платиновых проволок, впаянных в стеклянную бусину.

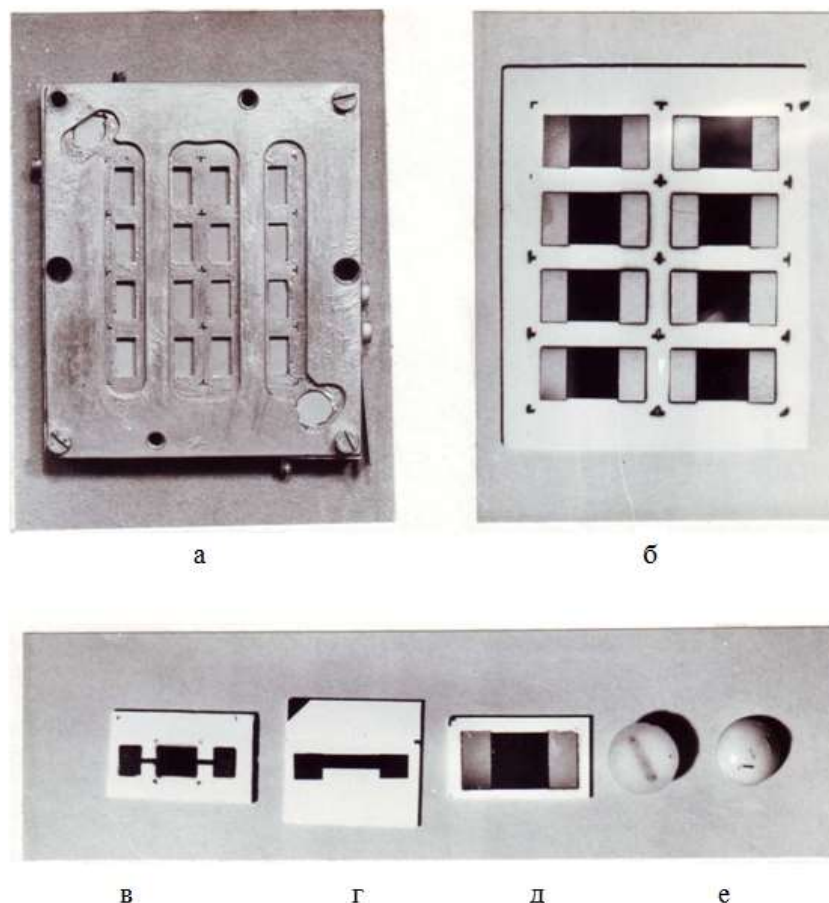


Рис.3.3. Технология изготовления тонкопленочных электродов: а - маска, укрепленная на маскодержателе; б - кремниевая пластина с нанесенными электродами; в, г, д - типы тонкопленочных электродов; е - тонкая пленка, нанесенная на стеклянную бусину с впаянными токоподводами

В различных работах предлагались и другие формы электродов. Так, в [135, 137] было предложено использовать электроды специальной формы с целью снижения погрешностей, связанных с неэквипотенциальностью резистивного электрода и взаимным влиянием поляризующего и измерительного токов, что, как ясно из предыдущего, можно элиминировать, не усложняя конструкцию электрода. Андерсон и Хансен [133] использовали

специальную конструкцию электрода, когда применяли высокие скорости развертки потенциала.

На рис.3.4 показана геометрия электрода с подводом тока поляризации в средней точке и геометрия слоя рабочего электрода, использованные в работе [154]. Фактически рабочий электрод оказывается составленным из двух одинаковых полосок, одни концы которых объединены токоподводом для поляризации от потенциостата.

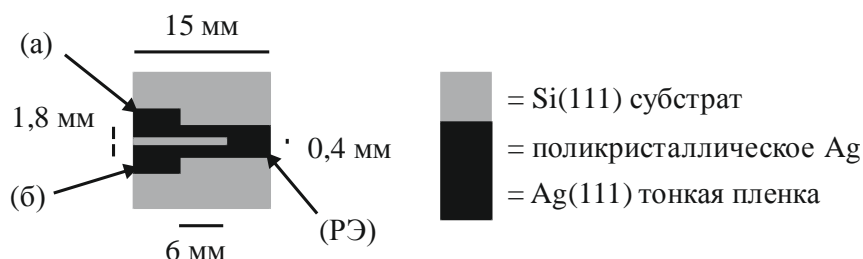


Рис.3.4. Геометрия рабочего электрода для измерения сопротивления с помощью моста постоянного тока (РЭ) с контактными площадками (а и б).

В работе [157] был использован электрод из поликристаллической пленки золота толщиной 15 нм, напыленной на подслое (толщиной 5 нм) из поликристаллического хрома. Последний наносился на Si/SiO₂ субстрат. Для изоляции ненужных участков использовали полиимидный слой толщиной 1 мкм. Сечение этой структуры представлено на рис.3.5. Электрод также составлялся из двух одинаковых частей, соединенных последовательно токоподводом для тока поляризации. Предполагается, что при этом исключается влияние тока поляризации на результаты измерения сопротивления, так как падение напряжения, вызванное протеканием тока через одну половину электрода, компенсируется таким же падением напряжения, но с противоположным знаком, от тока, протекающего через другую половину электрода.

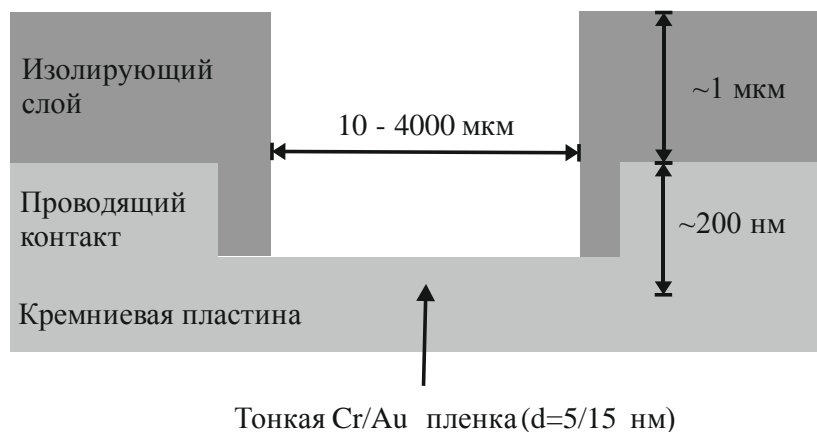


Рис.3.5. Сечение тонкопленочной структуры, использованной в [157]

Для использования металлических пленок в электрохимических исследованиях и в прикладной электрохимии (источники тока, катализаторы, сенсоры, хемотронные приборы и др.) необходимо обеспечить не только высокую степень адгезии к подложке, но и электрохимическую инертность подслоя, максимальную плотность и сплошность пленки (особенно при использовании активных подложек, а также при изготовлении фотошаблонов и бездефектных межсоединений). Выполнение этих требований зависит от способа изготовления, режима формирования и области применения тонкопленочного электрода. Качество осажденных пленок резко снижается в результате адсорбции активных газов, влаги и органических соединений. Для устранения этих недостатков следует повысить глубину предварительного разрежения (вакуума), устранить миграцию рабочей жидкости диффузионного насоса в зону разряда, заменить распыление плазмой воздушного разряда на плазму высокочистого аргона.

Пленки Pt - металлов, золота и серебра наносились нами на установке УРМ 3.279.026, которая после проведения необходимых модернизаций характеризовалась следующими техническими параметрами:

- способ напыления - диодный с экранированным разрядом [221];
- количество материалов, напыляемых в едином технологическом цикле без нарушения вакуума - 3;

- предельный вакуум $6,65 \cdot 10^{-4}$ - $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па;
 - контролируемый нагрев маслосодержателей - до 450°C ;
 - ионно-плазменная очистка подложек;
 - контролируемая температура мишеней - от -10 до 200°C ;
 - прецизионная очистка аргона титановой губкой при 800°C ;
 - автоматический контроль сопротивления в процессе напыления;
- максимальное напряжение на мишени - до 7 кВ;
- максимальный ток мишени - до 2 А.

Расчет катодных узлов проводился с учетом величины темнового катодного пространства, определяемого выражением вида [222]

$$L_k = 2,67 \cdot \frac{U^3}{p\alpha j^2}, \quad (3.1)$$

где L_k - величина темнового катодного пространства (мм), U - напряжение на мишени (В), p - давление в зоне разряда (Па), $\alpha = 1,56$ (безразмерный коэффициент), j - плотность тока на катоде (A/cm^2).

С использованием найденных из выражения (3.1) значений L_k и рекомендаций [221] по выбору оптимального соотношения между величинами L_k и $L_{\text{кп}}$ (расстояние катод-подложка) были спроектированы катодные системы с $L_{\text{кп}}$, изменяемыми в пределах 70-120 мм.

Выбор режимов осаждения проводился в соответствии с уравнением

$$j/p^2 = 2,74 \cdot 10^5 U^{-1,4}, \quad (3.2)$$

в котором независимыми могут быть любые два параметра. При этом учитывалось влияние напряжения на катоде и давления в зоне разряда на плотность осажденной пленки [223].

Напряжение практически не влияет на плотность осаждаемой пленки, тогда как изменение давления от 2,67 до 15,99 Па снижает ее почти в два раза. Во всех последующих экспериментах напыление проводилось при давлении 4,27 Па, при котором для диодной системы удастся поддерживать стабильный газовый разряд, получая осадки, близкие по плотности к

массивному металлу.

Для определения толщины пленок использовалось известное [224] соотношение $\alpha_m/\alpha_n = \rho_n/\rho_m$, где α_m - коэффициент линейного расширения (КЛР) компактного металла, α_n - КЛР пленки, ρ_n - удельное сопротивление пленки, ρ_m - удельное сопротивление металла.

Измеренный в интервале температур от 20 до 200 °С КЛР для пленок платины с сопротивлением 150-200 Ом равен $1,5-2,6 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹, тогда как для массивной платины КЛР = $3,9 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹. Толщина этих пленок составляет 15-20 нм, что по данным [82, 225] является нижней границей перехода от островкового состояния к сплошной пленке. Отсутствие сплошности приводит к снижению адгезии, которая для системы платина-стекло имеет и без того достаточно низкое значение. Плохая адгезия пленки к диэлектрической подложке характерна для всех благородных металлов. Повышение адгезии достигается методом многослойного напыления, широко используемого в микроэлектронике.

Он заключается в том, что вначале на диэлектрик в качестве подслоя наносят пленку металла, имеющего хорошую адгезию, а затем напыляют остальные слои, решающие основную функциональную задачу пленочной структуры. В качестве подслоевых материалов чаще всего применяют Cr, Co, Ti, Ta, Nb, Mo и др.

Коррозионная стойкость и электрохимическая инертность во всем диапазоне рабочих потенциалов и температур являются важными критериями при выборе материала подслоя. Согласно [226] предпочтение было отдано танталу, который подвергался дополнительным испытаниям на химическую и электрохимическую стойкость. Мостом переменного тока измерялось сопротивление напыленной на ситалл танталовой пленки ($R_{исх} = 200$ Ом/□) до и после воздействия моющих растворов, серной, соляной и азотной кислот, рабочих электролитов хемотронных приборов. Испытания танталовых пленок в этих реактивах не обнаружили заметного

изменения сопротивления. Данные об электрохимической устойчивости подслоинных пленок были получены по результатам потенциодинамических и резистометрических измерений.

Важной величиной является толщина подслоя. С одной стороны, с увеличением толщины пленки улучшается адгезия двухслойной пленки к подложке [227]. С другой стороны, особенно при использовании метода поверхностной проводимости, общая толщина подслоя и пленки не должна превышать 15-20 нм. В этом случае критичной становится толщина слоя платины, структура которой с увеличением толщины подслоя (при заданной величине исходного сопротивления ~ 150 Ом) может перейти от сплошной и сетчатой к островковой. Достоинством танталовых пленок является их исключительно высокая стабильность вплоть до сопротивлений $200 \text{ Ом}/\square$. Кроме того, добавление азота в зону разряда при парциальном давлении до $1,33 \cdot 10^{-1}$ Па приводит к росту поверхностного сопротивления более чем на порядок. Технология и характеристики высокоомных танталовых пленок исследованы в [228], где приведены способы получения мелкокристаллических пленок тантала с поверхностным сопротивлением до $1000 \text{ Ом}/\square$ при толщине 20 нм.

Предстояло выбрать оптимальную по сопротивлению и степени адгезии толщину танталового подслоя. Пленки тантала осаждались на ситалл методом катодного распыления при напряжении 1 - 5 кВ и давлении 2,66 - 15,96 Па. Были напылены пленки тантала с поверхностным сопротивлением 100, 500 и $2000 \text{ Ом}/\square$, на которые наносился слой платины до сопротивления 120 - 200 Ом. Перед напылением подложки прогревались в вакууме $6,65 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре 300°C в течение 30-40 мин, затем проводилась ионно-плазменная очистка в атмосфере аргона при давлении 3,99 Па и разрядном токе 100 мА. Танталовый и платиновый слои наносились на подложку, предварительно нагретую до 250°C , при давлении 4,25 Па и разрядном токе 20 ± 3 мА.

Адгезия тантал-платиновой пленки к подложке оценивалась резистометрическим методом. Для этого, после напыления тантала и платины, на электрод гальванически осаждался тонкий слой серебра, электрод помещался в водно-метанольный (30% объемных) раствор 0,25M NaCl и проводилось циклическое изменение сопротивления в интервале пороговых напряжений от +0,4 до -0,4 В. Результаты этих исследований показали, что при сопротивлении подслоя тантала 2000 Ом/□ относительные приращения сопротивления инертного электрода, связанные с отслоением и разрушением пленки, на порядок больше, чем в случае подслоя с сопротивлением 100 - 500 Ом/□. Такая величина поверхностного сопротивления пленок тантала более чем на порядок превышает номинальное поверхностное сопротивление пленки платины толщиной 15-20 нм, гарантирует малый порядок изменений морфологической структуры платиновой пленки, обеспечивает высокий уровень адгезии для системы Ta-Pt. Этот же режим нанесения подслоя был использован для получения тонких пленок Rh, Pd и Au.

Изготовленные таким образом тонкопленочные электроды по своим электрохимическим свойствам не отличались от массивных металлов, о чем свидетельствует (см.гл.4) хорошее совпадение потенциодинамических кривых, полученных в одинаковых условиях для тонкопленочных и массивных металлов.

Структурные исследования пленок выполнялись методом растровой электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом на микроскопе JSJ-60 (США, Япония) с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа LJNK-860 (Англия). Для проведения структурных исследований пленки отделялись от стеклянной подложки растворением последней в 10-40%-ной плавиковой кислоте. Пленку подлавливали медной сеткой, промывали дистиллированной водой, просушивали и помещали в микроскоп. Такой способ приготовления тонкопленочных образцов для проведения структурных исследований позволяет исключить влияние под-

ложки на изменение контраста изображения, связанного со структурой самой пленки, и на результаты рентгеновского микроанализа. Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что исходные пленки Pt, Rh и Pd имеют питтинги, разнотолщинность участков от 0,1 до 3 мкм в диаметре, а также фазы инородных элементов. Разнотолщинность определялась как по изменению контраста в режиме просвета (рис.3.6 а, г, ж), так и по изменению интенсивности характеристического рентгеновского спектра, возбужденного электронным пучком с локальностью 20-30 нм (рис.3.6 б, д, з). С помощью приставки для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа обнаружены микропримеси и их сегрегации: Si, S, Ag, Fe.

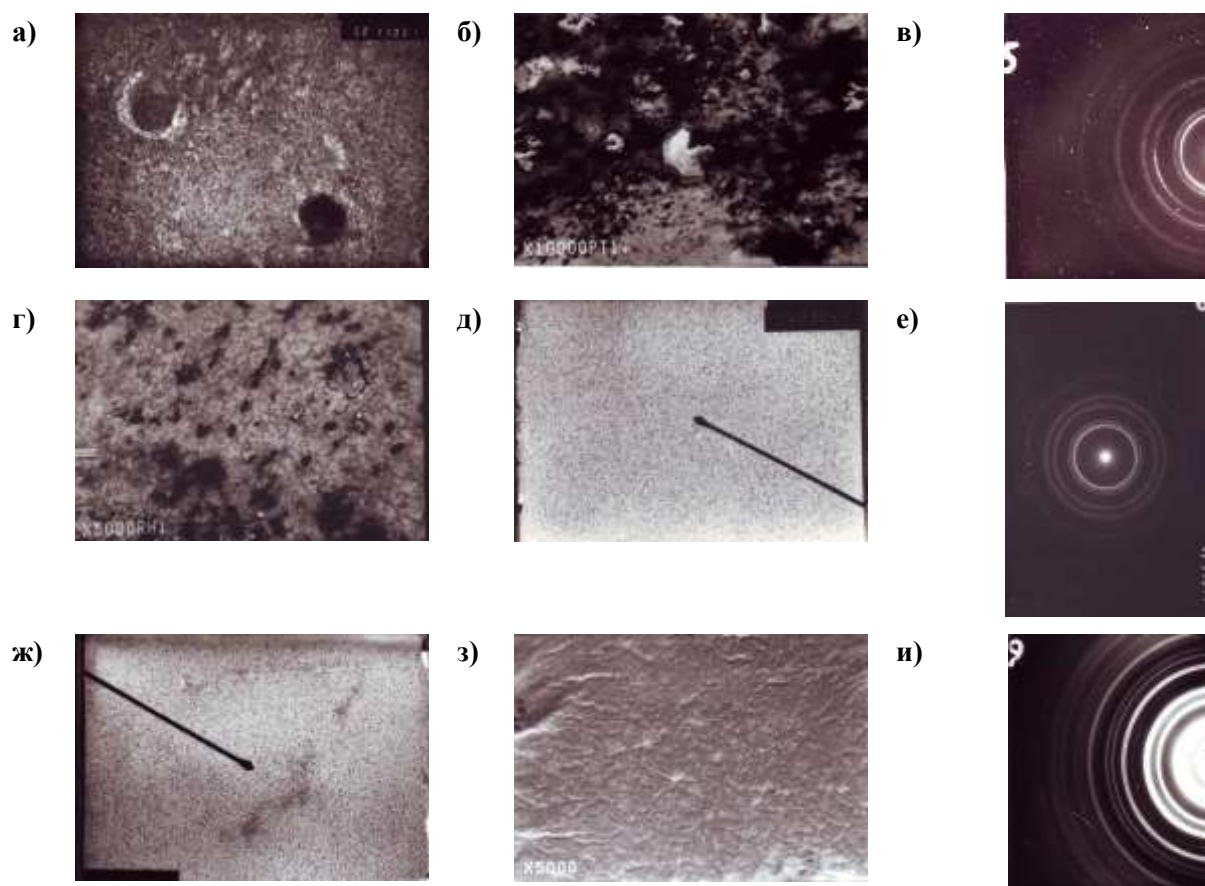


Рис.3.6. Морфология и электронография поверхности тонкопленочных Pt (а, б, в), Rh (г, д, е) и Pd (ж, з, и) электродов до контакта с электролитом.

Электронограммы (рис.3.6 в, е, и) во всех случаях имеют диффузный характер, что свидетельствует о малой степени порядка в исследуемых пленках. Анализ электронограмм показывает присутствие двух типов кристаллической решетки: объемноцентрированной и гранецентрированной. Интенсивность рефлексов объемноцентрированной решетки выше, чем гранецентрированной, что свидетельствует о большем содержании фазы первого типа. Более подробно результаты совместных структурных и резистометрических исследований приведены в других главах.

Отдельно следует остановиться на тонкопленочных Ir/Ti-электродах [229, 230]. Иридий-титановые электроды представляют практический интерес для прикладной электрохимии, так как при высоких анодных потенциалах обладают высокой коррозионной стойкостью, проводимостью, близкой к металлической, а многие анодные процессы протекают на них с высокой скоростью при сравнительно небольших поляризациях.

Для приготовления таких электродов использовался метод катодного распыления в вакууме. Было обнаружено, что нанесение Ir на Ti позволяет получать аноды с высокой адгезией катализатора к Ti основе и воспроизводимыми характеристиками, причем уже при малых содержаниях благородного металла (до 0,01 мг/см²) электроды обнаруживают электрохимические свойства, типичные для массивного иридия.

Титановые подложки предварительно протравливали в 5 М H₂SO₄ при 80°C в течение 20 мин, затем тщательно отмывали водой и обезжиривали в парах изопропилового спирта. Для проведения резистометрических исследований тонкопленочные Ir/Ti-электроды формировали путем последовательного нанесения пленок Ti и Ir в вакууме на ситалловые подложки. Толщину и массу осадков оценивали с помощью резистивного датчика.

При изготовлении тонкопленочного электрода электрохимического управляемого резистора можно воспользоваться двумя способами нанесения активного слоя серебра - гальваническим и вакуумным. Гальваниче-

скому способу нанесения серебра присущи такие недостатки, как неравномерность покрытия по толщине из-за омических потерь вдоль пленки, образование различных морфологических структур в результате неравномерного распределения плотности катодного тока по поверхности и отсутствие диффузионных промежуточных фаз на границе раздела пленка-пленка.

Вакуумный способ нанесения пленок металла позволяет существенно снизить уровень загрязнения пленок посторонними примесями, а микроструктура осажденных пленок достаточно просто управляется изменением условий напыления по давлению, температуре и скорости осаждения. Трехслойные пленки Ta-Pt-Ag наносились на модернизированной установке катодного распыления в пределах одного технологического цикла.

Твердые растворы Pt-Ag представляют собой систему перитектического типа без промежуточных фаз, причем взаимная растворимость компонентов сильно зависит от температуры [231, 232]. При проведении диффузии в системе Pt-Ag на границе раздела должны проявиться три зоны, каждая из которых определяется температурой и временем диффузионного процесса. Две зоны характеризуются параболическим законом распределения концентрации компонентов, а между ними расположена область переменного состава. В случае рассмотрения процессов диффузии на границе раздела тонкопленочной структуры, когда одна из пленок находится в контакте с диэлектрической подложкой, возможно искажение характера распределения концентрации или полное вырождение одной из фаз [233]. Таким образом, выбор режима катодного распыления серебра необходимо сочетать с методом исследования степени диффузионного внедрения серебра и стабильностью сопротивления системы Ta+Pt+Ag при многократном повторении окислительно-восстановительных циклов в растворе, содержащем Cl^- - ионы. Серебро наносилось на Ta+Pt слой с исходным сопротивлением ($R_{\text{Pt}}^{\text{исх}}$) $90 \div 150$ Ом при различных плотностях тока до сопро-

тивления $\sim 0,5$ Ом. Давление аргона в зоне разряда поддерживалось постоянным на уровне $9,31 \div 10,64$ Па. Температура подложки к моменту распыления серебра составляла ~ 100 °С. При распылении серебра были использованы следующие токи разряда, I_p : 25-30; 40-50; 70-80; 100-120 мА. Напряжение на катоде при этом определялось выражением (3.2). Время распыления серебра уменьшается с увеличением разрядного тока, и, следовательно, уменьшается температура перегрева за счет плазмы разряда.

Образцы оснований с экспериментальными пленками собирались в макеты электрохимических управляемых резисторов, заполнялись воднометанольным (30% объемных) раствором 0,1М NaCl и циклировались (1000 окислительно-восстановительных циклов) равными по величине катодным и анодным токами ($I_a = I_k = 100$ мкА) до порогового напряжения 0,5 В. Затем резистивные электроды переводились в предельно восстановленное состояние и измерялось значение R_{Ag} . После этого образцы вскрывались, промывались водой, восстановленное серебро стравливалось азотной кислотой и вновь измерялось сопротивление инертной части резистивного электрода ($R_{Pt}^{трвл}$). В табл.3.1 представлены некоторые выборочные результаты проведенных серийных испытаний.

Таблица 3.1

Влияние тока разряда на электрические параметры резистивного электрода

Номер режима	Ток разряда, мА	Параметры электрода			Примечание
		$R_{Pt}^{исх}$, Ом	R_{Ag} , Ом	$R_{Pt}^{трвл}$, Ом	
1	25-30	110	3,29	820	
		99	3,09	980	
2	40-50	120	1,49	480	
		103	1,59	540	
3	70-80	126	3,1	450	
		97	2,7	330	
4	100-120	106	5,5	137	
		99	4,6	140	
5	40-50	120	3,69	136	Катод охлаждается парами жидкого азота
		110	3,19	140	

Влияние тока разряда (а следовательно, времени напыления серебра и температуры перегрева подложки) на $R_{Pt}^{трвл}$ и R_{Ag} показано на рис.3.7. С увеличением разрядного тока величина $R_{Pt}^{трвл}$ уменьшается и приближается к $R_{Pt}^{исх}$ (рис.3.7, кривая 1). Это указывает на слабую взаимную диффузию серебра и платины при напылении серебра. Напротив, при небольших токах разряда и, соответственно, больших временах напыления и температурах перегрева подложки взаимная диффузия компонентов пленки настолько велика, что приводит к изменению сопротивления на порядок, т.е. почти к полному вырождению платиновой пленки.

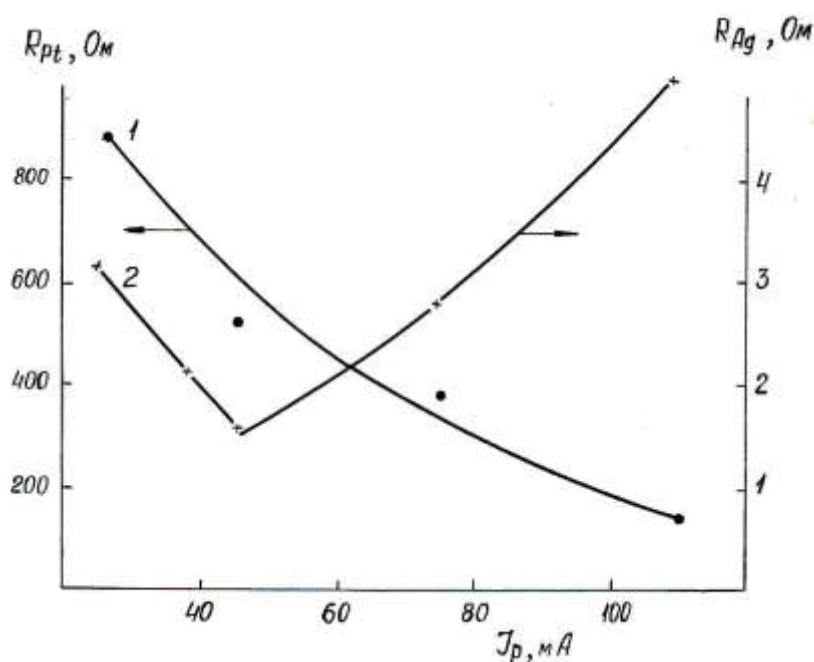


Рис.3.7. Влияние тока разряда на сопротивление резистивного электрода в предельно окисленном (1) и восстановленном (2) состояниях

Несколько неожиданный вид имеет зависимость R_{Ag} от тока разряда I_p при напылении серебра (рис.3.7, кривая 2). На этой кривой имеется четко выраженный минимум, соответствующий разрядному току в области 45 мА. Этот минимум свидетельствует о существовании оптимальной величины диффузионного слоя, при котором достигается максимальная ста-

бильность R_{Ag} . Можно, очевидно, предположить, что минимум кривой 2 совпадает с максимальной величиной диффузионного слоя (область с переменным составом $Pt_x Ag_y$), поскольку крайние значения кривой 1 совпадают в верхней части с вырождением диффузионного слоя, а в нижней - с начальным этапом его образования.

Режим 5 в табл.3.1 отличается от режима 2 только тем, что катод в процессе напыления охлаждался парами жидкого азота. Это ведет к изменению температуры в зоне разряда и на подложке, по сравнению с режимом 2, при равном времени распыления. Проявившийся эффект изменения R_{Ag} и R_{Pt} аналогичен эффекту увеличения тока разряда.

Как следует из анализа результатов, приведенных на рис.3.7 и в табл.3.1, метод катодного распыления не позволяет обеспечить независимую вариацию толщины слоя серебра и величины диффузионного слоя платина-серебро, поскольку изменение толщины требовало увеличения времени напыления, что, в свою очередь, приводило к увеличению глубины диффузии серебра в платину.

Независимое управление толщиной пленки серебра и величиной диффузионной зоны на границе раздела возможно путем комбинации «горячего» и «холодного» способов напыления серебра, т.е. комбинацией катодного и ионно-плазменного распыления [234]. Вначале катодным распылением наносился первый слой серебра, обеспечивающий высокую степень адгезии и требуемую величину диффузионного слоя, а затем ионно-плазменным распылением наносилась основная масса серебра до заданного значения сопротивления пленки. При отработке режима напыления в качестве обратной связи были использованы результаты резистометрических исследований в сочетании с традиционными потенциодинамическим, потенциостатическим и гальваностатическим способами проведения окислительно-восстановительных процессов на тонкопленочных серебряных электродах в растворах хлоридов (см. гл.7).

3.5. Влияние режима осаждения пленок хрома в вакууме на их электрохимические свойства

Процессы получения, структура, электрофизические и механические свойства пленок хрома, полученных методами вакуумного напыления, описаны достаточно полно [235, 236]. Известно, например, [236, 237], что чистота и свойства пленок хрома в значительной степени зависят от скорости нанесения, атмосферы остаточных газов, толщины пленки и температуры подложки. Скау и Тан [238] нашли, что пленки хрома с оптимальными электрофизическими свойствами можно получить в вакууме $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре подложки 270°C и скорости нанесения 21 нм/с. В [239] показано, что удельное сопротивление ρ пленок хрома возрастает с уменьшением скорости осаждения от 3 до 0,2 нм/с. При давлении выше $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па [240] концентрация Cr_2O_3 в пленке становится существенной, что также ведет к возрастанию ρ . Предполагается, что причиной этого является более длительное взаимодействие пленки с активными остаточными газами. Холленд [241] предлагает уменьшить влияние атмосферы камеры на электрофизические свойства хромовых пленок, получаемых катодным распылением, путем наложения на подложку отрицательного смещения ~ 150 В. Это позволило повысить степень очистки подложки от адсорбированных ионов остаточных газов и получить толстые пленки хрома со свойствами, близкими к свойствам массивного металла. Однако в литературе недостаточно сведений о влиянии режима нанесения тонких металлических пленок хрома на их электрохимические параметры.

Такие исследования были проведены нами для пленок хрома, нанесенных на полированную поверхность ситалла марки ИСТ-06-ТХО-781-000 методом термического испарения в вакууме на установке УВН-2М1 и методом катодного распыления с использованием трехэлектродной системы на установке УРМ 3.279.026. Толщина пленок измерялась на микроинтерферометре МИИ-4, а скорость их роста в процессе осаждения фиксиро-

ввалась по контрольному сопротивлению и времени нанесения. Удельное поверхностное сопротивление пленок измерялось четырехзондовым методом [224] на измерителе удельного сопротивления ИУС-3 с ламповым индикатором отсчета.

Прежде всего, была исследована зависимость удельного сопротивления пленок хрома от скорости нанесения, давления газов в рабочей камере и толщины пленок. На рис.3.8 представлена зависимость удельного сопротивления ρ от скорости осаждения (кривые 1, 2) и давления газов в камере (кривые 1', 2') при нанесении пленок хрома толщиной 55 нм методами термического испарения при температуре подложки 200 °С (кривые 1, 1') и катодного распыления в атмосфере аргона (кривые 2, 2'). Как видно из приведенного рисунка, ρ хромовых пленок, полученных обоими методами вакуумного нанесения, уменьшается с увеличением скорости осаждения и понижением давления в камере. Сопротивление термических пленок (кривые 1, 1') обычно ниже, чем катодных (кривые 2, 2'). Это, очевидно, связано с взаимодействием напыляемого хрома с остаточными газами и, в первую очередь, с кислородом [242]. Сильной окисленностью пленок объясняется их высокая химическая стойкость - они плохо растворяются в таких стандартных травителях как соляная кислота и смесь концентрированных фосфорной, азотной и фтористоводородной кислот.

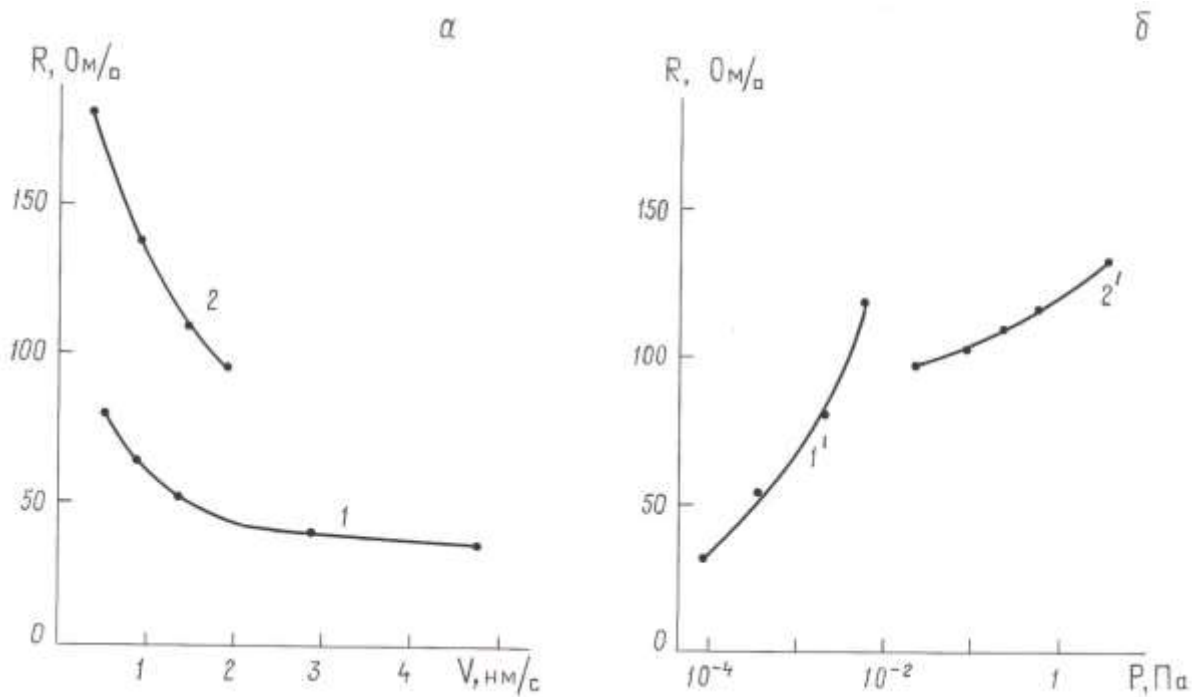


Рис. 3.8. Зависимость сопротивления пленок хрома, полученных термическим испарением (1,1') и катодным распылением (2,2') в вакууме, от скорости осаждения (а) и давления остаточных газов (б).

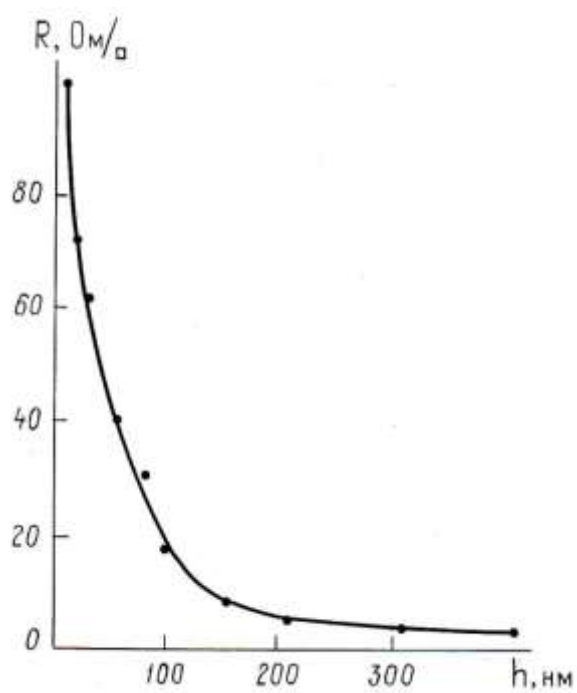


Рис.3.9. Зависимость удельного сопротивления пленок хрома, полученных термическим испарением в вакууме, от толщины

Влияние толщины пленки на величину ее удельного сопротивления показано на рис.3.9. Пленки тоньше 10 нм имеют островковую природу и потому величины их проводимости нестабильны и плохо воспроизводимы [243]. С увеличением толщины пленок от 15 до 100 нм наблюдается линейное уменьшение удельного сопротивления. Для пленок с толщиной выше 150 нм удельное сопротивление изменяется незначительно и по своей величине приближается к ρ массивного хрома. Так как области применения тонкопленочных хромовых покрытий и предъявляемые к ним требования достаточно разнообразны, исследование электрохимических параметров хромовых пленок представляет несомненный теоретический и практический интерес для дальнейшего совершенствования технологии их получения и обработки. В табл.3.2 приведены результаты измерения электрохимических параметров тонкопленочных хромовых электродов, полученных термическим испарением и катодным распылением в вакууме.

Для термических пленок повышение давления (p) остаточных газов и температуры подложки (T), а также уменьшение скорости напыления (V) способствуют сдвигу стационарного потенциала в анодную сторону, т.е. пленки получают более окисленными. Для катодных пленок увеличение давления остаточных газов в камере при напылении пленки не влияет на величину ее стационарного потенциала, а уменьшение скорости напыления сдвигает потенциал в анодную сторону. R , τ - кривые для пленок хрома, полученных в различных условиях, при потенциале $E_r = -0,4$ В (по о.в.э. в том же растворе) характеризуется четко выраженным минимумом (рис.3.10).

Таблица 3.2

**Влияние режима осаждения на электрохимические характеристики тонко-
пленочных хромовых электродов**

Термическое испарение				Катодное испарение			
Но- мер об- разца	Условия по- лучения	Стан- дартный потен- циал, В	Глуби- на ми- ниму- ма со- про- тивле- ния, %	Но- мер об- раз- ца	Условия по- лучения	Стан- дартный потен- циал, В	Глуби- на ми- ниму- ма со- про- тивле- ния, %
1	$p=1,33 \cdot 10^{-2}$ Па $T=150$ °С $v=1,5$ нм/с	0,57	1,7	7	$p=1,33 \cdot 10^{-1}$ Па $T=25$ °С $v=1$ нм/с	0,65	4,27
2	$p=8 \cdot 10^{-4}$ Па $T=150$ °С $v=1,5$ нм/с	0,43	-	8	$p=1,33 \cdot 10^{-1}$ Па $T=25$ °С $v=1,8$ нм/с	0,48	1,95
3	$p=1,33 \cdot 10^{-3}$ Па $T=25$ °С $v=1,5$ нм/с	0,37	0,3	9	$p=1,33 \cdot 10^{-1}$ Па $T=25$ °С $v=1,5$ нм/с	0,53	0,18
4	$p=1,33 \cdot 10^{-3}$ Па $T=300$ °С $v=1,5$ нм/с	0,55	0,81	10	$p=1,06$ Па $T=25$ °С $v=1,5$ нм/с	0,55	0,23
5	$p=1,33 \cdot 10^{-3}$ Па $T=150$ °С $v=2,5$ нм/с	0,47	-				
6	$p=1,33 \cdot 10^{-3}$ Па $T=150$ °С $v=0,1$ нм/с	0,52	1,06				

Первоначальное уменьшение сопротивления пленки вызвано, вероятно, восстановлением Cr_2O_3 , образующегося в процессе нанесения пленок хрома. Последующий рост сопротивления пленки связан с ее растворением, о чем свидетельствуют результаты анализа на содержание ионов хрома в растворе, выполненного дифенилкарбазидным методом. Таким образом,

как следует из рис.3.10, чем сильнее окислена пленка, тем глубже минимум на R, τ - кривых. Такая же корреляция существует между глубиной минимума и стационарным потенциалом. Для термических пленок, напыленных при $p = 8 \cdot 10^{-4}$ Па и скорости напыления 2,5 нм/с, минимума не наблюдается, т.е. пленки получаются мало окисленными. Из сказанного выше следует, что форма потенциостатической R, τ - кривой, полученной при потенциале $E = -0,4$ В, является эффективным методом контроля качества и окисленности хромовой пленки.



Рис.3.10. Потенциостатические R, τ – кривые при $E_r = -0,4$ В для пленок хрома, полученных методом термического испарения (1-6) и катодного распыления (7-10).

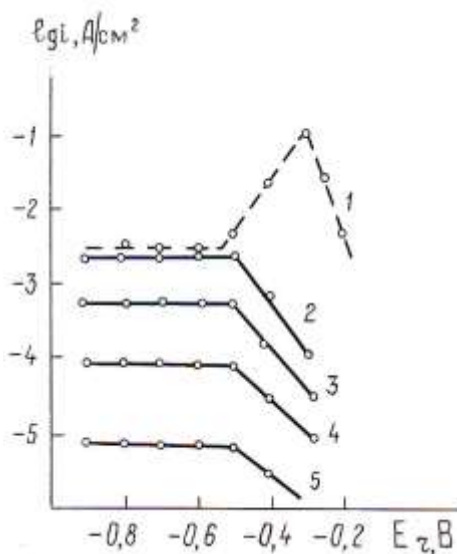


Рис.3.11. Потенциостатические поляризационные кривые для хрома в $5 \cdot 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$. 1 - компактный хром; 2-4 - термические пленки толщиной 150, 55, 10 нм, соответственно ($V = 1 \text{ нм/с}$, $p = 9,31 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$); 5 - катодная пленка хрома толщиной 55 нм ($V = 1 \text{ нм/с}$, $p = 1,06 \text{ Па}$)/

На рис.3.11 приведены потенциостатические поляризационные кривые в интервале потенциалов от -0,9 до -0,2 В для пленок хрома различной толщины. Кривые построены по данным анализа. Для сравнения на рис.3.11 пунктиром обозначена поляризационная кривая для массивного образца.

В отличие от массивного хрома, для тонкопленочных хромовых электродов в исследуемом интервале потенциалов отсутствует максимум тока на поляризационных кривых и снижается скорость растворения хрома. С уменьшением толщины пленок скорость их растворения уменьшается (рис.3.11, кривые 2-4), причем чем тоньше пленка, тем резче выражена эта зависимость. Следует отметить также, что скорость растворения пленок хрома, полученных методом катодного распыления (рис.3.11, кривая 5), всегда ниже, чем скорость растворения термических пленок такой же толщины. Это, по-видимому, связано с легированием катодных пленок примесями, входящими в состав подложки и атмосферы остаточных газов. Как показано в [244], первые слои конденсата, действительно, представляют собой продукт взаимодействия металла и подложки, являясь по своему составу переходным слоем между хромовой пленкой и подложкой. Сказыва-

ется это и на области пассивности, которая расширяется при увеличении окисленности тонкопленочных электродов. Как видно из рис.3.11, потенциал начала пассивации пленок хрома сдвинут в сторону катодных значений на -0,2 В по сравнению с массивным металлом и равен -0,5 В.

Характер последующего использования пленочного покрытия диктует условия его осаждения и толщину, а резистометрический метод может быть применен для оценки качества тонкопленочных металлических электродов.

3.6. Получение пленок хрома газофазным пиролизом

В качестве исходных летучих МОС хрома были использованы бисэтилбензолхром (БЭБХ, жидкость «Бархос») и гексакарбонил хрома (ГКХ). Оба материала выпускаются промышленностью и легко доступны для широкого применения.

Пленки хрома получали на опытной установке (рис.3.12), состоящей из реактора 1 с расположенным внутри резистивным столом-нагревателем 2, на котором помещаются предварительно отмытые и высушенные подложки 3. Исходное МОС загружается в обогреваемый печью 7 испаритель 5, соединенный с реактором через вентиль-натекатель 4. В реакторе создается разрежение $1,33 \cdot 10^{-1}$ Па, а испаритель и стол-нагреватель с подложками разогреваются до необходимых температур, контроль которых осуществляется с помощью термопар. Экспериментальным путем для исследуемых МОС были подобраны такие температурные условия, при которых осаждение пленок шло со скоростью $10 \div 60$ мкм/ч, а содержание углерода регулировалось в пределах $0,1 \div 10$ вес.%. По достижении заданных температур испарителя и подложек открывается вентиль - натекатель испарителя, пары МОС поступают в реактор, давление в котором возрастает до $13,3 \div 6,65$ Па. При контакте с нагретыми подложками происходит термо-

распад паров МОС, в результате чего осаждается пленка хрома, а летучие продукты разложения удаляются в вакуумную линию.

Толщина пленки регулируется по времени осаждения, а визуальный контроль осуществляется через смотровое окно 6. Для прекращения процесса перекрывается вентиль-натекатель 4, отключается обогрев испарителя и стола-нагревателя и вся система охлаждается в вакууме до комнатной температуры. Затем выключается вакуумный насос, реактор разгерметизируется и извлекаются подложки. Параметры процесса осаждения и некоторые характеристики пиролитических пленок хрома приведены в табл.3.3.

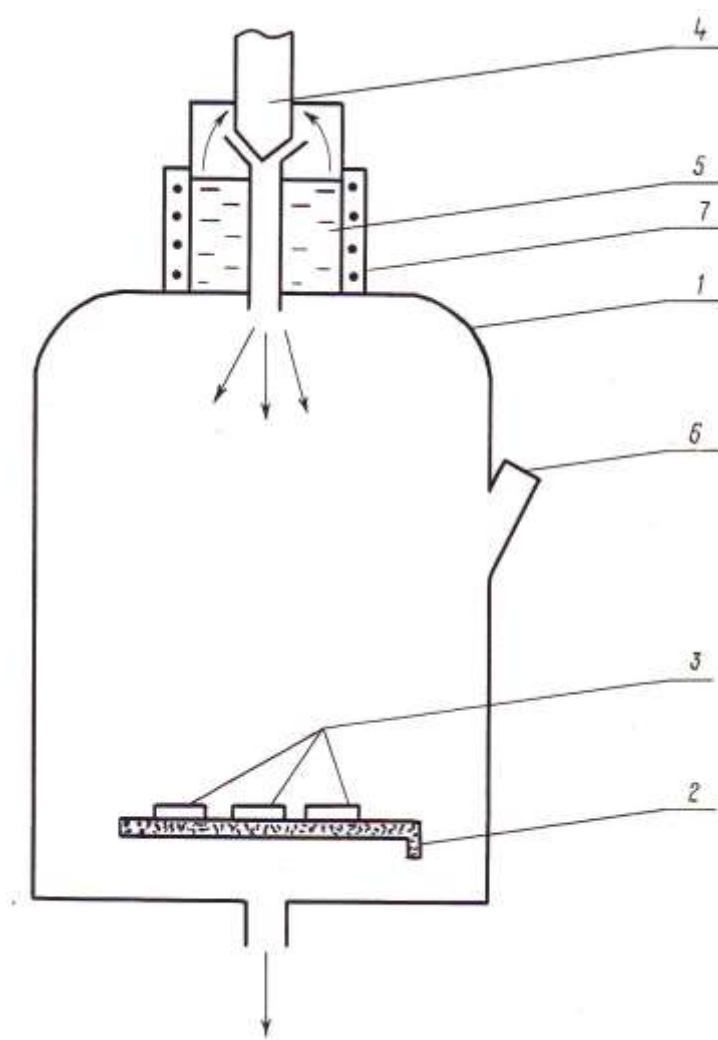


Рис.3.12. Схема опытной установки для пиролитического осаждения пленок хрома

Таблица 3.3

Параметры процесса осаждения пиролитических пленок хрома из МОС

Исходное МОС	Температура испарителя, °С	Температура подложки, °С	Остаточное давление, Па	Скорость осаждения, мкм/ч	Содержание углерода в пленке, % (вес)
БЭБХ	120 - 150	400 - 450	$13,3 - 1,33 \cdot 10^{-1}$	20 - 60	1 - 12
ГКХ	20 - 30	200 - 250	$13,3 - 1,33 \cdot 10^{-1}$	10 - 40	0,1 - 5

3.7. Приготовление пленок висмута

Пленки висмута представляют особый интерес с точки зрения теории поверхностной проводимости, как отмечалось выше. Кроме того, висмут не является металлом в строгом понимании этого термина, хотя электрохимическое поведение висмута в растворах электролитов при отрицательных зарядах типично для металлических электродов [171]. В таком случае можно ожидать специфики эффекта поля при изменении потенциала пленки.

Пленки висмута готовились термическим испарением высокочистого висмута (99,9999%) в вакууме $\sim 10^{-4}$ Торр на свежерасщепленную слюду в качестве подложки, нагретую до 340-430 К для улучшения адгезии [62, 63, 245-247]. Толщина пленок оценивалась гравиметрически с точностью ± 3 нм. В некоторых случаях толщина определялась посредством интерференционного микроскопа и профилометра. Обычно использовались пленки толщиной 20-150 нм. Более тонкие пленки были островковыми, а более толстые не давали возможность провести измерения поверхностной проводимости из-за того, что изменение проводимости при изменении потенциала было слишком малым.

Электронно-дифракционные исследования пленок толщиной 20-70 нм, отделенных от подложки, показывают четкие рефлексy, относящиеся к одиночным кристаллическим блокам с тригональными осями, перпендикулярными к поверхности. Кроме этого, можно было получить доказательства присутствия в пленках малых количеств беспорядочно ориенти-

рованных кристаллитов. Размеры кристаллитов в плоскости поверхности были значительно больше, чем толщины пленок.

Данные Оже-спектроскопии показывают наличие малых содержаний серы в поверхностном слое и более значительных количеств углерода и кислорода, которые постепенно удаляются, но не полностью, в ходе спекания пленки. Возможно, что эти загрязнения попадали в пленки в ходе приготовления и/или контакта пленок с атмосферой лаборатории. Эти загрязнения не могут быть удалены в ходе циклирования потенциала пленки в растворе электролита, как это удастся сделать при циклировании пленок золота и платиновых металлов. Присутствие загрязнений следует учитывать при трактовке результатов измерений на пленках висмута.

3.8. Приготовление тонких пленок железа

Железные пленки являются привлекательным объектом исследования, поскольку изделия из железа широко применяются на практике. Одновременно это очень сложный объект, поведение железных пленок сильно зависит не только от чистоты прекурсора, но и от условий приготовления пленок. Особенности приготовления железных пленок и работы с ними описаны в [269, 270].

Следует подчеркнуть, что проведение резистометрических исследований, как и электрохимических исследований вообще, требует применения воды, реактивов, газов высокой степени очистки, а также тщательной очистки электрохимических ячеек и электродов от загрязнений. Без соблюдения этих условий получение надежных данных невозможно.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Шимизу [124-126] и Бокрис с сотрудниками [127] первыми применили резистометрический метод для адсорбционных исследований на границе раздела тонкая металлическая пленка-электролит.

В работах [124-126] резистометрическим и кулонометрическим методами изучались механизм и кинетика процессов адсорбции-десорбции водорода и кислорода на тонкопленочных платиновых электродах в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{M H}_2\text{SO}_4$. Исследования проводились в гальваностатическом режиме, а по результатам измерения сопротивления были высказаны предположения об изменении состояния поверхности пленочного электрода при изменении потенциала и о механизме протекающих на электроде окислительно-восстановительных процессов.

Бокрис и сотрудники [127] изучили адсорбцию PO_4^{3-} и ClO_4^- -ионов из концентрированных растворов при повышенных температурах на тонкопленочном Pt - электроде резистометрическим методом в потенциостатическом режиме.

В последующие годы были получены результаты, которые свидетельствуют о широких возможностях резистометрического метода.

Хансен, Андерсон и Рат [3,128,131-133,141,145] внесли существенный вклад в развитие техники резистометрии и в истолкование результатов метода поверхностной проводимости тонкопленочных электродов, предприняв попытку установить корреляцию между оптическими свойствами тонкопленочных металлических электродов и их проводимостью, с одной стороны, и величиной заряда поверхности и адсорбцией ионов, с другой. Была показана [3, 141, 247-251] возможность применения резистометрического контроля за состоянием тонкопленочного электрода при извлечении его из электрохимической ячейки (emersed electrode), а также определения коэф-

фициента Холла в электрохимических условиях. Было обнаружено, что при соблюдении определенных условий двойной электрический слой на границе пленка-раствор электролита может оставаться практически неизменным, т.е. такие составляющие, как плотная часть двойного слоя и электрический заряд поверхности, соответствуют после извлечения из раствора величине электродного потенциала в растворе. Это позволило применить методы *ex situ*, например, рентгеновскую спектроскопию и измерение работы выхода, для изучения адсорбции на границе пленка-раствор с извлечением электрода [141, 251].

Интерес к резистометрии был стимулирован также работами Фуджихиры и Куваны [137] и Клавилье и сотр. [139, 252, 253].

В этой главе рассмотрены данные, полученные с использованием резистометрии и относящиеся к различным аспектам адсорбции компонентов раствора на тонкопленочных электродах. В ходе этих работ широко использовались также метод циклической вольтамперометрии и в меньшем масштабе оптические методы и метод измерения импеданса. Достоинство тонких пленок состоит, в частности, в том, что они могут фигурировать в качестве оптически прозрачных электродов. В последнее время арсенал методов изучения тонкопленочных электродов существенно расширился.

Систематические исследования электрохимических и адсорбционных свойств тонких пленок методом поверхностной проводимости проводились в лаборатории МОПИ им. Н.К.Крупской совместно, в основном, с кафедрой электрохимии МГУ им. М.В. Ломоносова [4, 5, 130, 134, 147, 149, 229, 230, 244-246, 254-284]. Большой комплекс работ выполнен группой исследователей из Аргентины под руководством Посадаса и Туккери [6, 7, 143, 144, 146, 150, 151, 285-301]. Сравнительно недавно ряд принципиальных результатов опубликовали А.Отто и сотрудники [110, 152, 154-157, 302, 303] и группа П.Бона [161-163]. Интерес сместился в сторону изучения пленок серебра и золота, поскольку эти пленки ведут себя в широком

интервале потенциалов как идеально поляризуемые электроды. Они сохраняют сплошность до малых толщин и могут быть при определенных условиях приготовлены в текстурированном виде. Пленки платиновых металлов относятся к так называемым совершенно поляризуемым электродам [47]. На их поверхности возможна адсорбция водорода, кислорода, ионов раствора и молекул воды. Таким образом, их адсорбционное поведение оказывается более сложным. В то же время эти пленки обладают высокими электрокаталитическими свойствами, а потому их изучение имеет большое значение для приложений в электрокатализе.

Ниже полученные результаты на пленках платиновых металлов обсуждаются с точки зрения представлений об адсорбционных свойствах поверхности металлов группы платины, развитых школой А.Н Фрумкина [47, 164-170, 304-306], М.Брайтером [307], Б.Конвеем [308, 309]. Многочисленные работы по электрохимии золота, серебра и висмута рассмотрены в [171, 310]. За последние 40 лет достигнут большой прогресс в изучении электрохимических свойств граней монокристаллов платиновых металлов, золота и серебра. Это связано с разработкой методов приготовления хорошо оформленных граней этих металлов, прежде всего так называемого метода Клавилье [311, 312] (flame annealing technique). Особенно большой объем данных на гранях монокристаллов платиновых металлов получен группой Х.Фелью из Аликанте. Обзоры этих работ представлены в [172, 313]. Эти достижения в той или иной мере учтены при трактовке результатов метода поверхностной проводимости.

Накопленные экспериментальные результаты позволяют в первом приближении получить феноменологическую картину явлений, происходящих при взаимодействии адсорбированных частиц с поверхностью электрода. Для создания адекватной количественной модели границы раздела фаз необходимо учитывать эффекты дискретности заряда и взаимодействия адсорбированных частиц между собой и с растворителем, поскольку

при этом изменяются энергии связей, конфигурация и локализация адсорбатов. Электрохимические измерения, обеспечивающие надежную регистрацию адсорбционных процессов, не позволяют, однако, перейти к непосредственному описанию структуры границы фаз на молекулярном уровне, в частности, определить заряд адсорбированной частицы, т.е. количественно охарактеризовать степень переноса заряда, который характеризует адсорбционные явления [47, 164-166, 169, 170, 314-324].

Определенные надежды в этом плане возлагают на дополнение электрохимических измерений современными физическими методами исследования поверхности твердого тела и квантово-химическими расчетами высокого уровня. Методы оптической спектromетрии (см. например [325-331]) чувствительны к электронным свойствам поверхности и позволяют регистрировать изменения этих свойств при адсорбции, а также характеризовать различные моно- и полислойные покрытия при электросорбции и пассивации. Однако расшифровка и интерпретация результатов спектроскопических измерений в системе твердое тело - жидкость является сложной проблемой, решение которой не всегда еще может быть дано однозначно. Большой объем информации получен за последние десятилетия зондовыми методами –сканирующей туннельной микроскопией (СТМ) и атомно-силовой микроскопией (АФМ) [332-339]. Эта информация заслуживает более детального анализа и сопоставления с результатами классических электрохимических измерений. Несомненно полезным дополнительным в этом ряду может быть метод поверхностной проводимости, который является родственным спектроскопическим методам и позволяет получать новую информацию о свойствах металлической обкладки двойного электрического слоя.

4.1. Сопоставление результатов резистометрических и потенциодинамических исследований тонкопленочных электродов

Уже первые работы [123-129, 135] продемонстрировали некоторые возможности метода резистометрии и возникающие при трактовке данных проблемы. При этом было показано, что систематическое изучение влияния состава раствора на сопротивление тонкопленочных электродов целесообразно проводить параллельно с применением традиционных электрохимических методов, среди которых на первом месте в настоящее время стоит метод циклической вольтамперометрии. Такое сопоставление можно легко осуществить, проводя одновременные потенциодинамические и резистометрические измерения с помощью аппаратуры, описанной в главе 2.

Типичные потенциодинамические и резистометрические кривые тонкопленочных поликристаллических Pt, Rh, Pd и Au электродов приведены на рис.4.1 (стрелками показано направление изменения потенциала при снятии кривых). В качестве фоновой электролита использовался раствор 0,5М H_2SO_4 , который является обычным фоновым раствором во многих электрохимических исследованиях на этих металлах в массивной форме. Сопротивление измерялось с использованием постоянного тока.

Перед измерениями пленки промывали бидистиллатом, а затем подвергали электрохимической обработке в растворе фона путем циклического изменения потенциала E_t в интервале от 0,05 до 1,4 В (по обратимому водородному электроду в том же растворе) со скоростью 0,5 - 0,6 В/с до получения воспроизводимой потенциодинамической I, E_t - кривой. Пленки Pd циклировались в интервале потенциалов от 0,15 В до 1,4 В, чтобы избежать образования бета-фазы гидроксида палладия.

Описанная процедура часто называется активацией электродов, так как позволяет удалить различные возможные загрязнения с поверхности как за счет их десорбции, так и различных окислительно-восстановительных процессов. В действительности, одновременно с этими

явлениями может происходить и целый ряд других процессов, которые объединяют под названием реконструкция и микроструктурирование.

После активации электрод выдерживался при $E_t=0,05\text{В}$ (Pd при $0,15\text{ В}$) до установления постоянного значения R , затем включалась треугольная развертка потенциала со скоростью $1,5\div 7\text{ мВ/с}$, в ходе которой записывались R , E_t и I , E_t - кривые на двухкоординатных графопостроителях. Необходимо отметить, что после циклирования I , E_t - кривые на пленках Pt, Rh, Pd и Au совпадали по форме с аналогичными кривыми для массивных поликристаллических гладких электродов.

При измерениях на переменном токе в качестве электролита фона служила $2,5\cdot 10^{-3}\text{М H}_2\text{SO}_4$. При столь малой концентрации электролита и использованной низкой частоте переменного тока ($20\text{-}40\text{ Гц}$) проводимость через раствор не оказывает влияния на результаты измерений R . Это подтверждается сравнением данных, получаемых на переменном и постоянном токе, а также изучением влияния частоты переменного тока на результаты. С учетом влияния pH на адсорбцию ионов раствора, водорода и кислорода, данные в $2,5\cdot 10^{-3}\text{М H}_2\text{SO}_4$ удовлетворительно согласуются с данными, полученными в $0,5\text{М H}_2\text{SO}_4$.

На резистометрической кривой (как и на I, E_t - кривой) тонкопленочного Pt - электрода (рис.4.1, кривая 1) можно условно выделить три характерные области: двойнослойную ($0,35 - 0,85\text{ В}$), водородную (катоднее $0,35\text{ В}$) и кислородную (аноднее $0,85\text{ В}$). В двойнослойной области сопротивление пленки растет со сдвигом потенциала в положительную сторону (рис.4.1, кривая 1'), что находится в качественном согласии с уравнением (1.14), описывающим эффект поля. Однако следует подчеркнуть, что для Pt и Rh идеальной двойнослойной области в сернокислых растворах не существует [164-166], а происходит постепенный переход от преимущественной адсорбции водорода к преимущественной адсорбции кислорода, хотя покрытие поверхности атомами водорода и кислорода в области по-

тенциалов, обычно именуемой «двойнослойная», невелико. Двойнослойная область на родии (рис.4.1, кривая 2) уже, чем на платине и палладии (кислород на родии адсорбируется, начиная с $\sim 0,6$ В). При переходе из двойнослойной области в водородную на Pt, Rh и Pd происходит уменьшение сопротивления. В случае платины в области средних и больших запылений поверхности водородом ($E_r < 0,2$ В) R мало изменяется с изменением E_r , причем намечается тенденция к росту сопротивления с приближением к $E_r = 0,05$ В. Аналогичное явление характерно и для палладия.

Выдержка пленки палладия при потенциалах водородной области приводит к росту сопротивления, что связано с насыщением палладиевого электрода водородом [340, 341]. Особенности изменения сопротивления при насыщении палладия водородом и образовании α и β -гидридных фаз рассмотрены ниже в специальном разделе.

Двойнослойная область потенциодинамической кривой Au - электрода (рис.4.1, кривая 4) характеризуется значительной протяженностью вплоть до потенциала 1,3 В. В то же время на ΔR , E_r - кривой (рис.4.1, кривая 4') при $E_r = 0,55 \div 0,7$ В отмечается минимум, который хорошо воспроизводится и с увеличением скорости развертки потенциала смещается в анодную сторону.

Данные по зависимости сопротивления пленок золота от потенциала, полученные в разных работах [131, 132, 139, 144, 145, 146, 150, 264], не очень хорошо согласуются между собой. Причины этих различий могут лежать как в условиях приготовления пленок, так и в различиях составов растворов, в которых проводились измерения.

Адсорбция кислорода приводит к резкому возрастанию сопротивления пленок Pt, Rh, Pd и Au. В кислородной области наблюдается значительный гистерезис между анодной и катодной ΔR , E_r - кривыми. Десорбция кислорода в условиях измерений обычно проявляется в виде одного

максимума тока на I, E_r - кривой и характеризуется увеличением проводимости электрода.

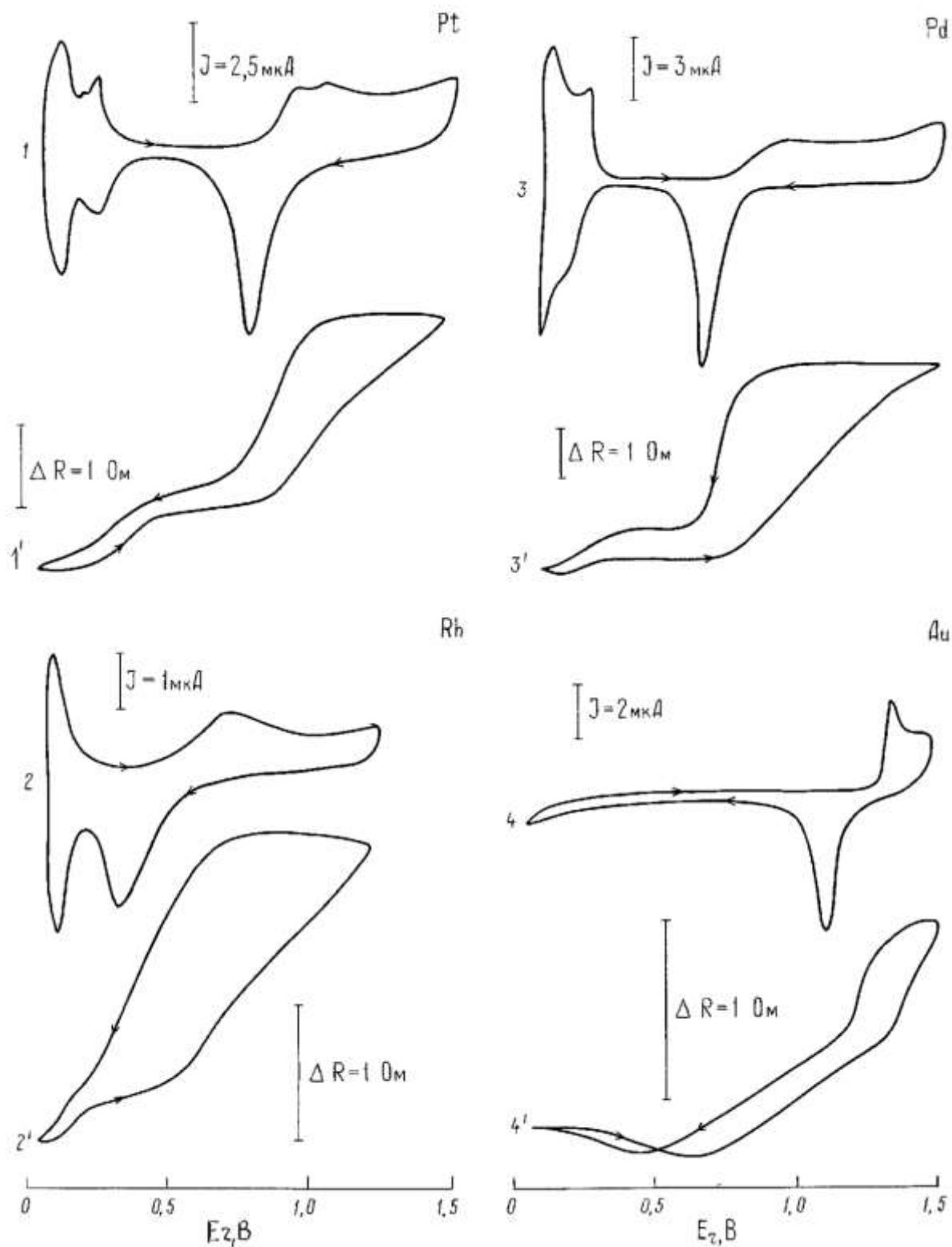


Рис.4.1. Потенциодинамические (1-4) и резистометрические (1'-4') кривые тонкопленочных электродов в растворе 0,5M H₂SO₄. Скорость развертки 5 мВ/с.

Интегрирование потенциодинамических кривых позволяет получить зависимость заряда, затрачиваемого на изменение потенциала электрода, от величины потенциала. Этот заряд идет на процессы посадки-снятия адсорбированных водорода и кислорода и на зарядение емкости двойного электрического слоя. В водородной и кислородной областях основная часть заряда затрачивается на посадку-снятие водорода и кислорода. В двойнослойной области интегрированием, в принципе, можно получить зависимость свободного заряда поверхности от потенциала электрода (с точностью до константы интегрирования). При этом надо учитывать, что на платиновых металлах истинная двойнослойная область отсутствует и часть заряда в той области потенциалов, которая называется двойнослойной, тратится на посадку-снятие водорода или/и кислорода. Кроме того, часть пропущенного электричества может затрачиваться на фарадеевские процессы с участием веществ, присутствующих в растворе, например, следовых количеств кислорода, от которых непросто избавиться стандартным пропусканием инертного газа (аргона или азота) через систему.

Получив зависимость заряда от потенциала, далее обычно строят зависимость между зарядом и изменением сопротивления электрода, что позволяет выявлять факторы, определяющие поверхностную проводимость пленки, т.е. роль адатомов водорода и кислорода, эффект поля, роль ионной адсорбции, адсорбции органических веществ и т.д. Отдельного обсуждения заслуживает роль адсорбции молекул воды, которая также зависит от потенциала и в принципе может сказываться на величине поверхностной проводимости.

4.1.1. Влияние адсорбции водорода и кислорода на сопротивление пленок

На потенциодинамической кривой тонкопленочного Pt - электрода, как и в случае массивных электродов, в водородной области наблюдаются

два максимума тока, отвечающие так называемому слабосвязанному (низкие потенциалы) и прочносвязанному (более высокие потенциалы) водороду. Расположение и высота максимумов, а также их количество (в некоторых работах зафиксировано пять максимумов тока или своеобразных областей на I, E_T -кривой в серной кислоте) оказываются сильно зависящими от типа электролита и от структуры поверхности электрода (разное распределение кристаллографических граней и адсорбционных центров, гетерогенность поверхности, связанная с адсорбцией и взаимным влиянием водорода, анионов и катионов, адсорбция воды и т.д.). Измерения на грани Pt(111) приводят к весьма необычной форме кривой, которая получила специальное название –butterfly- и обусловлена двумерными фазовыми переходами в поверхностном слое [172].

В [342, 343] методами УФ и видимой спектроскопии отражения изучалась адсорбция водорода на поликристаллическом платиновом электроде. Прочносвязанный водород дает только небольшое увеличение отражения на длине волны света 435 нм, а слабо адсорбированный водород приводит к более существенному уменьшению отражательной способности электрода. Физическая причина таких изменений оптических свойств поверхности неясна. Изменение степени заполнения поверхности водородом отражается и на изменении поверхностной проводимости. Действительно, на резистометрической кривой тонкопленочного Pt - электрода (кривая I', рис.4.1) наблюдается уменьшение сопротивления в области адсорбции прочносвязанного водорода, и плато при $E_T < 0,2$ В (область слабосвязанного водорода). При этом следует отметить, что если в области малых заполнений наблюдается почти линейная зависимость приращения проводимости от величины пропущенного заряда, то в области средних и больших заполнений скорость приращения проводимости резко снижается и асимптотически приближается к некоторому пределу. Если принять, что основным фактором изменения проводимости при адсорбции водорода является

изменение числа электронов проводимости, то полученную на рис.4.2 кривую 1 можно качественно объяснить следующим образом. Изменение числа электронов в зоне проводимости пропорционально прошедшему заряду, что и наблюдается на первом участке. Согласно модели адсорбции водорода, предложенной Тойя и Гориути [344,345], эффективное увеличение числа электронов проводимости составляет 0,25 на s - атом и -0,02 на r – атом Pt. Отклонение от линейности при заполнении поверхности платины водородом можно объяснить компенсацией противоположных эффектов при совместной адсорбции s и r атомов. При этом эффективное сечение рассеяния электрона в металле, соответствующее r - атомам, на порядок больше такового для s - атомов. С увеличением степени заполнения увеличивается эффект межатомного взаимодействия адсорбированных частиц, что ведет к ослаблению их связи и перераспределению атомов на поверхности. Оба эффекта, по-видимому, имеют место при адсорбции водорода на платине, хотя количественный вклад в изменение проводимости каждого из этих эффектов различен. Результаты резистометрических измерений могут быть объяснены при предположении о существовании на поверхности платины по крайней мере двух различных форм адсорбированного водорода. Это согласуется с развитой Тойя [77] протонной моделью адсорбции водорода. Корректность этой модели подвергается сомнению. С учетом современных данных о поведении отдельных граней монокристалла Pt эта модель должна быть существенно видоизменена. Измерения проводимости, выполненные при осаждении и растворении меди на пленках платины, как будет показано в дальнейшем, также свидетельствуют о наличии, по меньшей мере, двух форм адсорбированной меди, т.е. о существовании двух разных типов центров адсорбции.

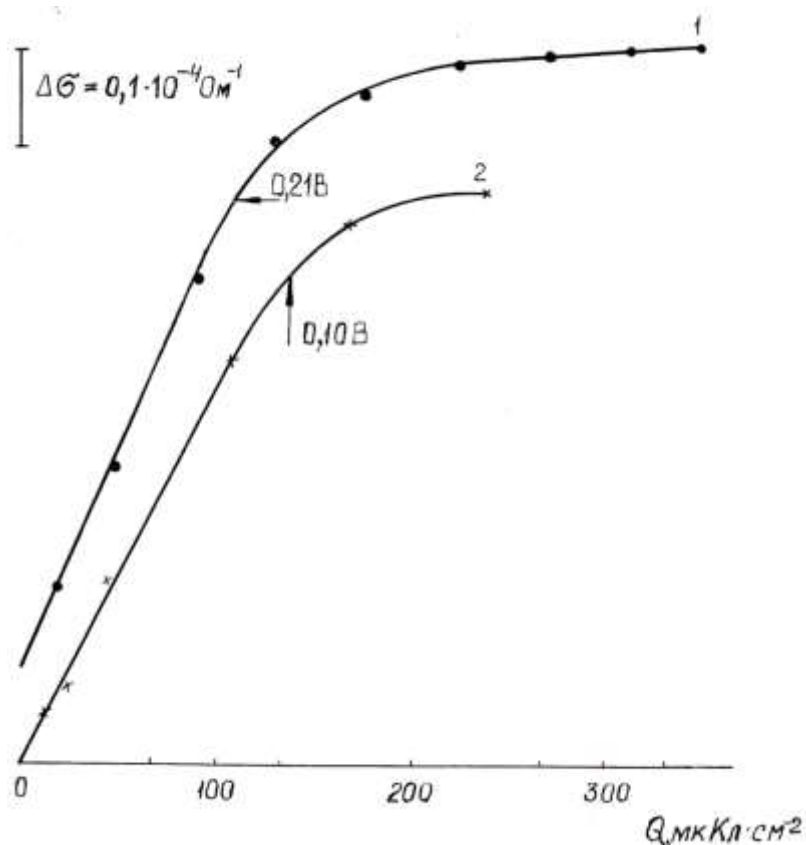


Рис.4.2. Влияние адсорбции водорода на проводимость тонкопленочных Pt (1) и Rh (2) электродов в растворе 0,5M H₂SO₄.

При адсорбции водорода на родии (рис.4.2, кривая 2) в области малых и средних заполнений также наблюдается линейная зависимость приращения проводимости от количества пропущенного электричества и выход на предел при увеличении заполнения. При этом на вольтамперограммах родия виден только один максимум тока.

Несмотря на значительное количество экспериментальных данных, современные представления относительно адсорбции кислорода на металлах платиновой группы и золоте носят феноменологический характер и нуждаются в дальнейшей детализации [308, 309]. Полученные разными исследователями результаты резистометрических исследований адсорбции кислорода на тонких пленках Pt, Rh и Au в сернокислых растворах находятся в хорошем согласии. $\Delta\sigma$, Q -кривые адсорбции и десорбции кислорода на Pt, Rh и Au в растворе 0,05M H₂SO₄, построенные по результатам ре-

зистометрических и потенциодинамических измерений (рис.4.1), приведены на рис.4.3. Каждая кривая характеризуется двумя участками с разными наклонами, отвечающими, по-видимому, различным формам адсорбированного кислорода. С ростом заполнения поверхности кислородом возможен переход к образованию оксида, приобретающего свойства фазы. На самом деле, анализ потенциодинамических кривых свидетельствует о том, что число форм адсорбированного кислорода, например, на платине, больше двух [308,309]. Любопытно, что на катодных резистометрических кривых также наблюдается два линейных участка, хотя снятие адсорбированного кислорода реализуется в виде одного максимума тока в потенциодинамических условиях.

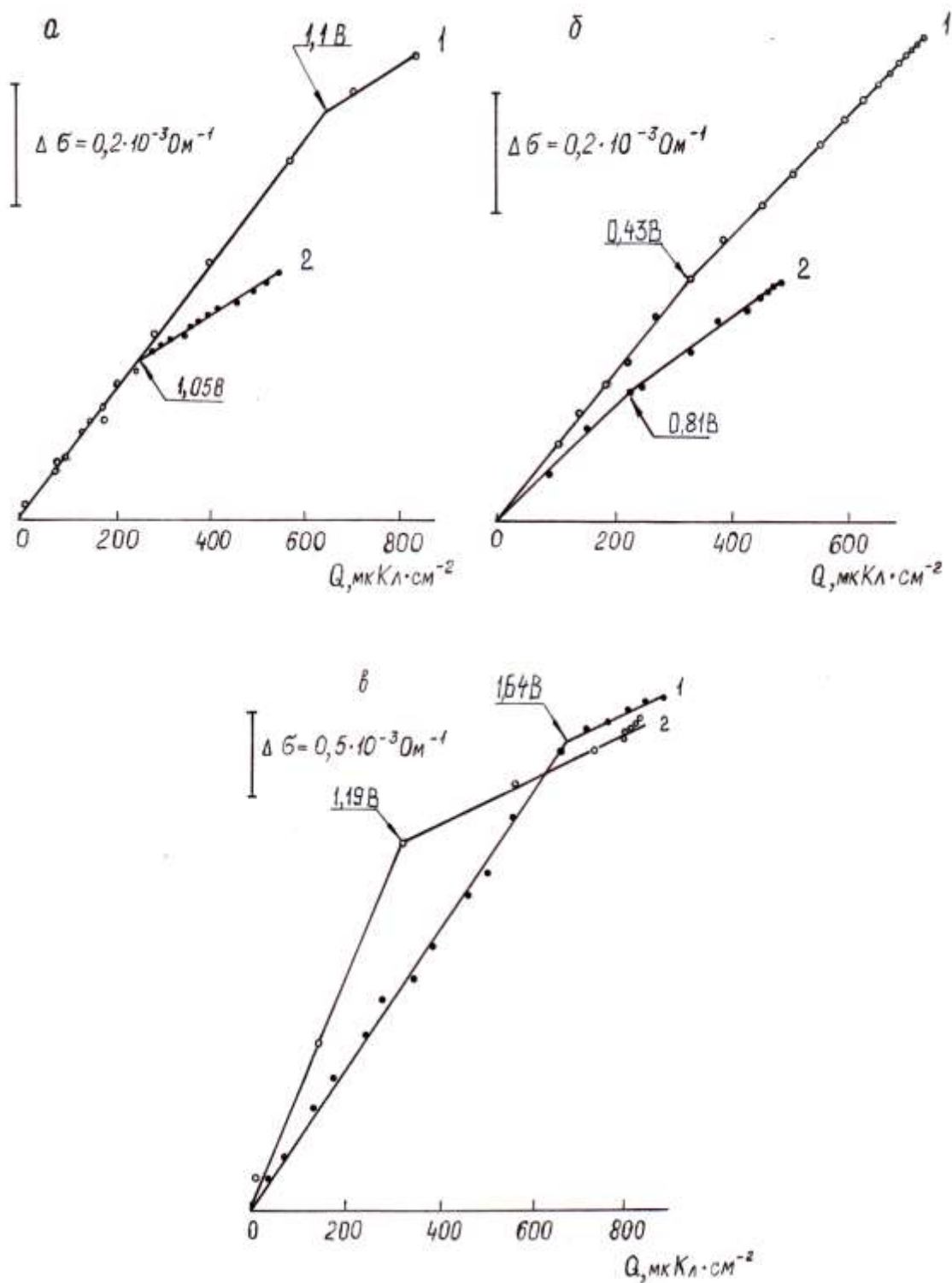


Рис.4.3. Влияние адсорбции (а) и десорбции (б) кислорода на проводимость тонкопленочных Rh (1) и Pt (2) электродов в растворе 0,5M H₂SO₄; в - то же при адсорбции (1) и десорбции (2) кислорода на тонкопленочном Au - электроде

Таким образом, метод поверхностной проводимости предоставляет некоторую дополнительную информацию о формах адсорбированных водорода и кислорода по сравнению с методом вольтамперометрии.

В ряде работ предпринимались попытки количественного характеризования зависимости сопротивления от величин адсорбции водорода и кислорода и трактовки этих зависимостей с помощью соответствующих теоретических подходов.

Так, Фуджихира и Кувана [137] нашли, что зависимость проводимости σ пленки платины от потенциала в интервале 0,35-0,20 В приблизительно прямолинейна в соответствии с соотношением

$$\Delta\sigma/\sigma = \alpha_H \Delta Q_H / Q_H \quad (4.1)$$

где Q_H – адсорбция водорода в электрических единицах. Средняя величина коэффициента пропорциональности α_H равна $0,65 \pm 0,06$. Роль водорода в сопротивлении пленки авторы связывают не с вкладом в концентрацию электронов проводимости, а с уменьшением коэффициента зеркальности поверхности при адсорбции водорода. В кислородной области на начальном участке адсорбции кислорода величина $\Delta\sigma/\sigma$ по данным тех же авторов изменяется линейно с $\Delta Q_O/Q_O$ и наклон зависимости близок к 1. Предполагается, что такой наклон соответствует адсорбции кислорода в форме $PtOH$. Этот наклон не зависит от толщины пленки. При дальнейшем заполнении поверхности кислородом наклон уменьшается почти в два раза до $0,46 \pm 0,02$. Изменение наклона можно связать с образованием PtO , которое начинается при $\sim 1,1$ В, и с соответствующим изменением коэффициента зеркальности.

В [139] была получена зависимость сопротивления от потенциала на пленках золота предпочтительной ориентации (111) в 0,02М NaF. Как при адсорбции, так и при десорбции кислорода на ΔR -Q зависимости было зафиксировано, независимо от толщины пленки, пять линейных участков (рис.4.4). Эти результаты были интерпретированы в рамках представлений

о существовании различных структур и валентных состояний адсорбированного кислорода, причем переход от одной формы к другой с иным значением сечения рассеяния происходит резко без одновременного сосуществования разных форм либо постепенного перехода одной формы в другую.

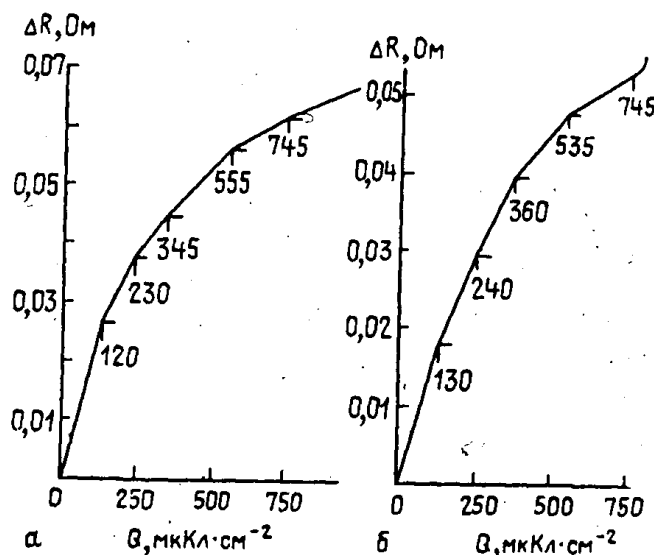


Рис.4.4. ΔR , Q -зависимости при адсорбции (а) и десорбции (б) кислорода на тонкопленочном Au-электрод. Цифры на кривых - значения удельного заряда, мкКл·см⁻² [139].

В растворе 1 N H₂SO₄ согласно Туккери и Посадасу [285] в интервале потенциалов 1,3-1,8 В (по нормальному водородному электроду) зависимость между количеством адсорбированного кислорода и изменением сопротивления пленки золота при адсорбции и при десорбции кислорода линейна с постоянным наклоном во всем ряду покрытий, но этот наклон растет с увеличением скорости развертки потенциала. Наклон зависимости при восстановлении кислорода зависит от величины анодного потенциала при посадке кислорода и увеличивается при потенциалах, превышающих 1,6 В. Предполагается, что при 1,6 В достигается монослой AuO. Аналогичные данные получены и в растворе K₂SO₄. Различие с представленными выше данными для KF авторы связывают со специфической адсорбцией ионов HSO₄⁻ на золоте. Зависимость эффекта от скорости развертки потен-

циала свидетельствует, видимо, о медленности адсорбции бисульфат-анионов. Выдерживание электрода при постоянном потенциале приводит к увеличению сопротивления, что авторы связывают с увеличением сечения рассеяния адсорбированных частиц во времени. На основании совместных резистометрических и вольтамметрических измерений были предложены механизмы образования адсорбированного кислорода и возможных трансформаций монослоя AuO с возникновением, в конечном итоге, объемного оксида в решетке металла. В [286] была более подробно изучена адсорбция бисульфат-ионов на пленках золота с использованием мультимпульсного потенциостатического метода. Зависимости сопротивления от времени фиксировались после специальной программы изменения потенциала либо в процессе линейного изменения потенциала после предварительного наложения импульсов потенциала. Временные зависимости были объяснены медленной кинетикой адсорбции анионов, соответствующей первому порядку.

Таким образом, при адсорбции – десорбции водорода и кислорода на пленках благородных металлов найдены линейные зависимости между изменением сопротивления и степенью заполнения поверхности адсорбатом. Такую зависимость можно связать с изменением коэффициента зеркальности, предположив, что он меняется линейно с заполнением при условии постоянства сечения рассеяния. В принципе, линейную зависимость можно ожидать и при изменении числа свободных электронов в пленке при образовании адсорбата. В таком случае изменение сопротивления будет характеризовать относительную интенсивность взаимодействия атомов водорода или кислорода с электронным газом металла в разных областях потенциодинамической кривой. Однако более детальная количественная трактовка в настоящее время затруднительна. В целом, линейные зависимости при малых заполнениях поверхности адсорбатами или при малых изменениях свободного заряда вытекают из различных теоретических

представлений о влиянии разных факторов на сопротивление тонкопленочных электродов. На опыте же линейные зависимости, как было показано выше и продемонстрировано на других примерах в дальнейшем, часто наблюдаются в очень широком диапазоне заполнений поверхности. Объяснение этого результата требует дальнейшего развития теории поверхностной проводимости.

4.1.2. Оценка роли эффекта поля в двойнослойной области

В ряде работ были предприняты попытки объяснить зависимость сопротивления пленок от потенциала в двойнослойной области в растворах поверхностно-неактивных электролитов на основе эффекта поля.

Андерсон и Хансен [131,132] построили зависимость изменения сопротивления пленок золота от изменения вольтамперометрического заряда поверхности металла q^M в растворе 0,1M Na₂SO₄ и получили удовлетворительное согласие с уравнением (1.) теории эффекта поля. Однако в [145] те же авторы констатировали, что изменение сопротивления пленок золота в 0,01 NaF при pH 5,1 существенно (в 2,4 раза) меньше, чем предсказывает теория эффекта поля. Туккери и сотрудники [285, 286] на пленках золота в 0,5M H₂SO₄ нашли, что наклон зависимости $\Delta R/R - q_m$ равен $4,64 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{мкКул}^{-1}$. Эта величина близка к величине $4,22 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{мкКул}^{-1}$, вытекающей из ур. (1.) для пленки толщиной 25 нм.

Туккери и Посадас анализировали применимость уравнений теории эффекта поля для пленок золота [146] и пленок серебра [293] в растворах KF и KPF₆. В этих работах заряды поверхности были найдены путем интегрирования зависимостей дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала. Было обнаружено, что при низких концентрациях электролита зависимость $\Delta R/R - q^M$ на серебре проходит через минимум при потенциале нулевого заряда. Однако ход этой зависимости при отрицательных зарядах поверхности оказывается нелинейным и, кроме того, меняется с из-

менением концентрации электролита сложным образом, а не в соответствии с тем, что ожидалось бы по теории эффекта поля. При положительных зарядах поверхности обсуждаемая зависимость изменения сопротивления от заряда практически линейна, но ее наклон не соответствует ожидаемому по ур.(1.). Для пленок золота было получено [146] практически линейное изменение сопротивления пленки с ростом отрицательного заряда поверхности в 0,02 М K_2SO_4 . Однако авторы, сопоставляя результаты в сульфатных и фторидных электролитах, приходят к выводу, что данные в сульфатных растворах не соответствуют количественно эффекту поля. В качестве возможных причин обсуждалась специфическая адсорбируемость (би)сульфат-анионов, а также медленная кинетика их адсорбции в вольт-амперометрических условиях.

Фуджихира и Кувана [137] нашли линейную зависимость между относительным изменением проводимости и зарядом поверхности электрода в растворах 1М H_2SO_4 и 0,2М $HClO_4$ на пленках платины толщиной 20-30 нм. Однако точность определения наклона зависимости между изменениями проводимости и заряда поверхности была низкой. Тем не менее, авторы констатируют более высокий наклон этой зависимости по сравнению с предсказываемым теорией эффекта поля. Это может быть, по мнению авторов, обусловлено влиянием электрического поля на подвижность носителей заряда, которое постулировалось в работе Юречке [49]. Авторы не учитывают, однако, что в сульфатных, а тем более в перхлоратных растворах истинная двойнослойная область на платине отсутствует.

В целом, можно сделать вывод, что данные для платины в двойнослойной области для сульфатных, перхлоратных и фосфатных растворов [127, 255, 264] лишь качественно согласуются с эффектом поля. Роль присутствия адсорбированных водорода и кислорода в этом несомненна. Она подтверждается данными для пленок родия и палладия [255]. Возрастание сопротивления со сдвигом потенциала в анодную сторону более слабо, чем

на платине, выражено на пленках палладия и более сильно на пленках родия. Соответственно на палладии более слабо, чем на платине, а на родии более сильно перекрываются области адсорбции водорода и кислорода.

4.1.3. Размерные эффекты проводимости

В относительно небольшом числе работ были получены данные, которые позволяют сделать выводы о размерных эффектах в электрохимии тонких пленок, т.е. о зависимости удельного сопротивления пленки от ее толщины.

Фуджихира и Кувана [137] получили такие данные на пленках платины в растворах 1 М H_2SO_4 для двойнослойной области потенциалов, не учитывая, однако, что на платине, в действительности, нет истинной двойнослойной области в сернокислых растворах. Основываясь на [ур.\(1. \)](#), авторы отложили величины $\rho_f d$ (ρ_f – удельное сопротивление пленки) против d и экстраполировали полученную прямую к $d = 0$. Отрезок, отсеченный при экстраполяции, оказался в четыре раза больше, чем предсказывает [ур.\(1. \)](#). Если не предполагать, что ρ может иметь отрицательные значения, то не удастся получить разумных величин ℓ_0 . Был сделан вывод, что [ур.\(1. \)](#) не позволяет адекватно описать опытные данные. Однако вполне возможно, что пленки платины в этой работе были слишком далеки от идеальности.

В [139] был изучен размерный эффект на примере пленок золота в растворе NaF. Толщины пленок варьировали в интервале 25-85 нм. Авторы преобразовали [ур. \(1. \)](#) теории Фукса-Зондгеймера к следующему виду, связав изменение сопротивления пленки с изменением коэффициента зеркальности:

$$\Delta R d^2 / G_0 = -3/8(\ell_0 \rho_b \Delta p) , \quad (4.2)$$

где G_0 – геометрическая константа, представляющая отношение длины пленки к ее ширине для прямоугольной пленки толщиной d , ρ_b – удельное

сопротивление объема металла. Тогда при постоянной степени покрытия поверхности адсорбатом (т.е. $\Delta\rho = \text{const}$) и различных толщинах пленки

$$\Delta R d^2 / G_0 = \text{const} \quad (4.3)$$

Из опыта было получено, что при $-0,75$ В (отн. нас. каломельного электрода), что соответствует двойнослойной области золота, величина $\Delta\rho$ составляет примерно $0,40$, т.е. имеет разумное значение. Однако авторы пришли к выводу, что сильный разброс в экспериментальных данных не позволяет сделать вывод о безусловной применимости приведенных выше соотношений.

Рат и Хансен [145] исследовали адсорбцию иодид-ионов на пленках золота толщиной 15 , 43 , 127 и 184 нм. Исходя из представлений Ведлера-Виссмана, авторы нашли так называемый фактор размерной чувствительности α_s сопротивления пленки к ее толщине, используя при этом сечение рассеяния адсорбата σ_a и валентность электросорбции γ иода :

$$\alpha_s = \{(-1/(\gamma F))\} [(\sigma_a / \kappa)(1 + K^0 / \kappa)^{-1}] \quad (4.4)$$

Авторы предполагали, что рассеяние электронов проводимости происходит как под влиянием электронов, образующих металлическую обкладку двойного слоя, так и под влиянием адатомов иода. Если принять, что величина сечения рассеяния адатомов иода постоянна на разных пленках, то коэффициент α_s должен быть обратно пропорционален κ . Такое соотношение, действительно, выполнялось для пленок толщиной 43 , 127 и 184 нм, но данные для пленки толщиной 15 нм выпадали из этой зависимости. Следует отметить, что авторы использовали валентность электросорбции в рамках представления, предложенного Шульце и Феттером [319], условность которого была показана в работах [321-323].

4.2. Влияние концентрации электролита и pH раствора на сопротивление тонкопленочных электродов

В случае растворов поверхностно-неактивных веществ или веществ с низкой поверхностной активностью между изменением сопротивления пленки и изменением свободного заряда поверхности должно в первом приближении выполняться соотношение, вытекающее из теории эффекта поля:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \cdot \Delta q, \quad (4.5)$$

где R - сопротивление пленки при исходном потенциале. Так как в растворах поверхностно-неактивного электролита кривые зависимости заряда поверхности от концентрации электролита пересекаются в точке нулевого заряда [47, 160], то из приведенного соотношения следует, что кривые зависимости сопротивления от потенциала при разных концентрациях фона также должны пересекаться при потенциале нулевого заряда и измерение сопротивления в принципе может служить методом определения потенциала нулевого заряда тонкопленочных электродов.

Трудности при использовании этого метода возникают для электродов, адсорбирующих водород и кислород, так как адсорбция водорода и кислорода влияет на сопротивление электрода и сама зависит от состава раствора и его концентрации. Сопротивление таких тонкопленочных электродов должно зависеть и от pH раствора. На рис.4.5 приведены резистометрические кривые тонкопленочного Pt - электрода в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{M H}_2\text{SO}_4 + x \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($10^{-2} \leq x \leq 0,5$) [264]. Видно, что с увеличением концентрации Na_2SO_4 сопротивление электрода увеличивается во всем интервале потенциалов. Так как при потенциалах двойнослойной области поверхность платины в кислых растворах несет положительный заряд [165] и рост концентрации Na_2SO_4 приводит к его увеличению, то возрастание сопротивления пленок в двойнослойной области находится в качественном

согласии с уравнением (4.5). Однако количественного согласия с этим уравнением не наблюдается. Действительно, в соответствии с уравнением (4.5) при достаточном удалении от потенциала нулевого свободного заряда ΔR , E_r - кривые должны быть параллельны друг другу и при увеличении концентрации Na_2SO_4 на порядок смещаться в катодном направлении на ~ 29 мВ. На опыте в двойнослойной области потенциалов смещение кривых на пленках Pt оказывается существенно большим. Этот результат трудно объяснить перекрыванием областей адсорбции водорода и кислорода на платине и влиянием концентрации раствора на это перекрывание. Одной из наиболее вероятных причин может быть некоторая специфическая адсорбция сульфат-анионов на платине.

Сопротивление платинового электрода растет с ростом концентрации Na_2SO_4 в растворе и в водородной области потенциалов, где расположен потенциал нулевого свободного заряда платины [165]. Это явление обусловлено влиянием концентрации электролита на адсорбцию водорода, перекрывающим эффект изменения заряда двойного электрического слоя при увеличении концентрации Na_2SO_4 . Интересно отметить тот факт, что экстраполированные линейно, как это показано пунктирными линиями на рис.4.5, двойнослойные участки кривых зависимости ΔR от E_r пересекаются в водородной области вблизи потенциала нулевого свободного заряда платины [164].

На рис.4.6 сопоставлены кривые зависимости сопротивления пленок платины от E_r в растворах с различными значениями рН. Характер изменения сопротивления с ростом рН находится в согласии с влиянием рН на адсорбцию водорода и кислорода на платине, а именно в соответствии с тем, что с ростом рН возрастает прочность связи водорода и кислорода с поверхностью платины и перекрывание областей адсорбции водорода и кислорода становится более сильным [164].

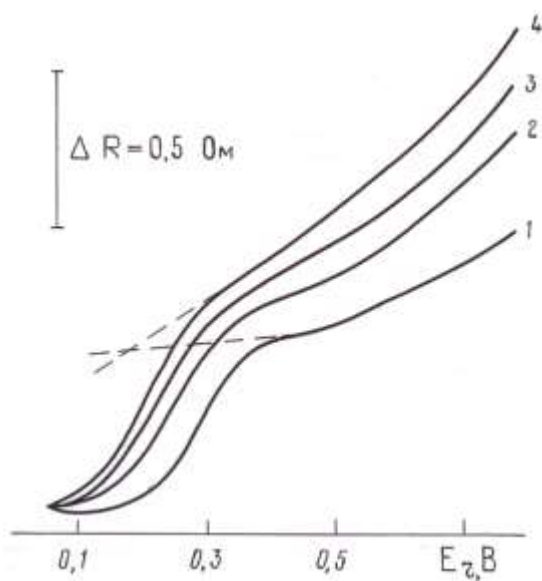


Рис. 4.5.

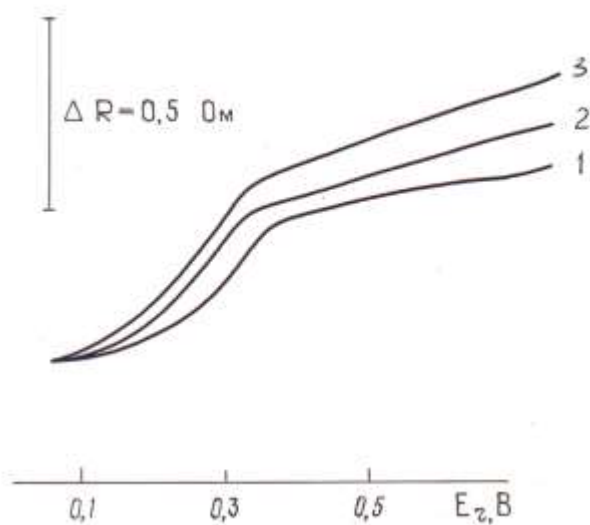


Рис. 4.6.

Рис. 4.5. Резистометрические кривые тонкопленочного Pt-электрода в растворах $5 \cdot 10^{-4} \text{M H}_2\text{SO}_4 + x \text{M Na}_2\text{SO}_4$ при различных x : 1-0; 2- $9 \cdot 10^{-3}$; 3- $4,5 \cdot 10^{-2}$; 4- $1,5 \cdot 10^{-1}$. Скорость развертки 5 мВ/с; $R_{\text{исх}} = 63 \text{ Ом}$.

Рис. 4.6. Резистометрические кривые тонкопленочного Pt-электрода в растворах H_2SO_4 , М: 1- $5 \cdot 10^{-3}$; 2- $5 \cdot 10^{-2}$; 3- $5 \cdot 10^{-1}$. Скорость развертки 5 мВ/с; $R_{\text{исх}} = 49 \text{ Ом}$.

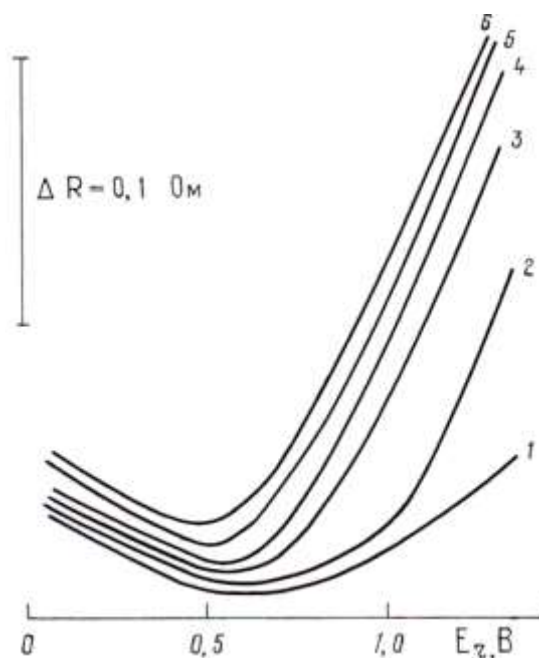


Рис. 4.7. Резистометрические кривые тонкопленочного Au-электрода в растворах $5 \cdot 10^{-4} \text{M H}_2\text{SO}_4 + x \text{M Na}_2\text{SO}_4$ при различных x : 1-0; 2- $4,8 \cdot 10^{-2}$; 3- $1,7 \cdot 10^{-1}$; 4- $3,3 \cdot 10^{-1}$; 5- $4,5 \cdot 10^{-1}$; 6- $5 \cdot 10^{-1}$. Скорость развертки 5 мВ/с; $R_{\text{исх}} = 11,7 \text{ Ом}$.

Интересные результаты были получены для золотых электродов. На основе кривых заряжения и потенциодинамических кривых считалось, что в интервале потенциалов от 0 до $\sim 1,3$ В на поверхности золота отсутствуют адсорбированные водород и кислород. Однако в работах Ватанабе и Геришера [346] по фотоэлектрохимическому исследованию золотого электрода показано, что в действительности можно ожидать посадку кислорода на золоте уже при $\sim 0,85$ В. Вместе с тем, с точки зрения проверки уравнения (4.5), золото кажется привлекательным объектом, так как его потенциал нулевого заряда лежит в интервале потенциалов от 0 до 0,85 В [310].

Результаты измерения сопротивления пленок золота (рис.4.7) показали, что картина сложнее ожидаемой [264]. Во-первых, как уже отмечалось выше, сопротивление пленок золота проходит через минимум, во-вторых, во всем интервале потенциалов сопротивление золотой пленки растет с ростом концентрации раствора. Аналогичный минимум был обнаружен и в растворах NaF. В то же время на кривых активной и реактивной составляющих импеданса для компактного золотого электрода в сульфатном растворе обнаружен максимум при потенциале 0,55 В [347]. Если в анодной области потенциалов на восходящей ветви ΔR , E_r - кривой возрастание сопротивления находится в качественном согласии с уравнением (4.5), то рост сопротивления с ростом концентрации при более низких потенциалах, а также само наличие минимума над ΔR , E_r - кривой не могут быть объяснены на основе этого уравнения. Возможно, что уменьшение сопротивления тонкопленочных Au - электродов в интервале E_r от 0 до 0,75 В и возрастание R с ростом концентрации электролита вызваны зависящей от потенциала, состава раствора и его концентрации адсорбцией молекул воды на поверхности золота. Предположение о роли адсорбции воды в электрохимическом поведении золота высказывалось и ранее в некоторых работах [146]. Отсутствие прямых данных об адсорбции воды на золоте не позволяет, однако, в настоящее время дать более детальное истолкование полу-

ченными результатами. Некоторые подходы к выяснению закономерностей адсорбции воды на платине и золоте были намечены на основе методов лазерного разогрева [348,349] и спектроскопических методов [350]. Однако пока количественные характеристики адсорбции воды на золоте не получены. В работе [351] была изучена адсорбция молекул воды из пара на серебре и было обнаружено, что влияние адсорбции воды на поверхностное трение в атомном масштабе очень мало. Отсюда был сделан вывод об очень малом сечении рассеяния молекул воды ($\sim 0,0006 \text{ нм}^2$). Таким образом, вопрос о роли воды в резистометрических эффектах требует дальнейшего анализа.

4.3. Адсорбция анионов на тонкопленочных электродах

4.3.1. Адсорбция анионов на пленках платиновых металлов

Для исследования адсорбции анионов на платиновых металлах в качестве фонового электролита часто выбирают растворы серной или хлорной кислот. Сульфат-ионы, как отмечалось неоднократно выше, обладают некоторой поверхностной активностью. Однако она существенно ниже, чем адсорбируемость Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , которые являлись объектами наиболее интенсивных исследований.

При изучении адсорбции анионов в [255, 256] введение в раствор фона добавок солей с поверхностно-активными анионами обычно проводилось при постоянном значении потенциала ($E_r = 0,05 \text{ В}$ для Pt, Rh, Au и $0,135 \text{ В}$ для Pd), при котором электрод выдерживался до установления постоянного сопротивления. После этого включалась треугольная развертка потенциала ($2 \div 5 \text{ мВ/с}$) и регистрировалось изменение тока и сопротивления от потенциала (рис.4.8-4.11).

В присутствии Cl^- и Br^- - ионов сопротивление пленок Pt (рис.4.8, кривые 2, 3) и Au (рис.4.11, кривые 2, 3) при $E_r = 0,05 \text{ В}$ не изменяется, однако при более анодных E_r величины R возрастают. Значительное увеличение

сопротивления тонкопленочного золотого электрода в присутствии Cl^- - ионов в растворе после завершения цикла анодно-катодной поляризации (рис.4.11, кривая 2) связано с его частичным растворением. Введение $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ KI при $E_r = 0,05$ В вызывает резкое увеличение сопротивления пленок Pt (рис.4.8, кривая 4) и Au (рис.4.11а, кривая 4).

В случае пленок родия (рис.4.9) и палладия (рис.4.10а) возрастание сопротивления в присутствии всех галогенид-ионов происходит уже при исходном E_r , что свидетельствует об адсорбции этих ионов уже при 0,05 В. Результаты резистометрических исследований находятся в согласии с данными по адсорбции анионов на платине и родии, полученными методом радиоактивных индикаторов [167]. Если за меру адсорбции принять величину приращения сопротивления, то галогенид-анионы по адсорбируемости можно расположить в следующем порядке: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, что согласуется с результатами, полученными другими методами для массивных металлов [164,171,310].

Потенциодинамические кривые для тонкопленочных электродов (рис.4.10б, 4.11б) в присутствии галоидных ионов также находятся в хорошем согласии с аналогичными кривыми для массивных металлов.

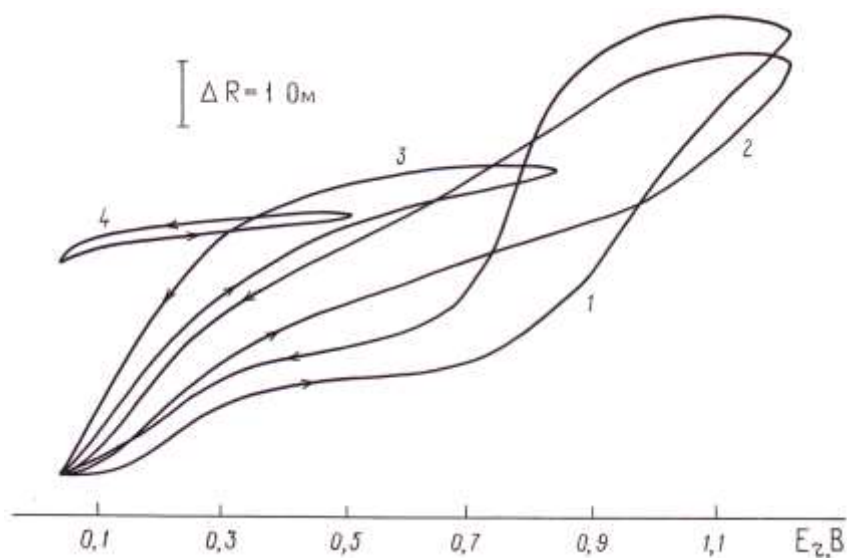


Рис. 4.8. Зависимость сопротивления пленок Pt от потенциала в $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ H_2SO_4 (1) и с добавками $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ KCl (2), KBr (3), KI (4).

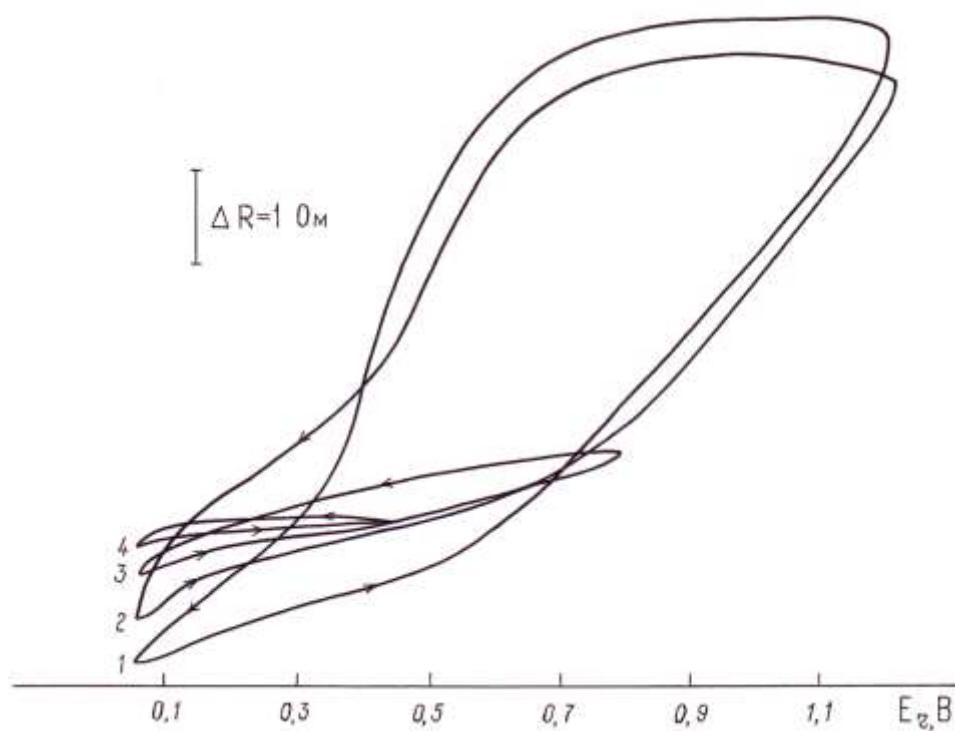


Рис.4.9. Зависимость сопротивления пленок Rh от потенциала в $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ H_2SO_4 (1) и с добавками $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ KCl (2), KBr (3), KI (4).

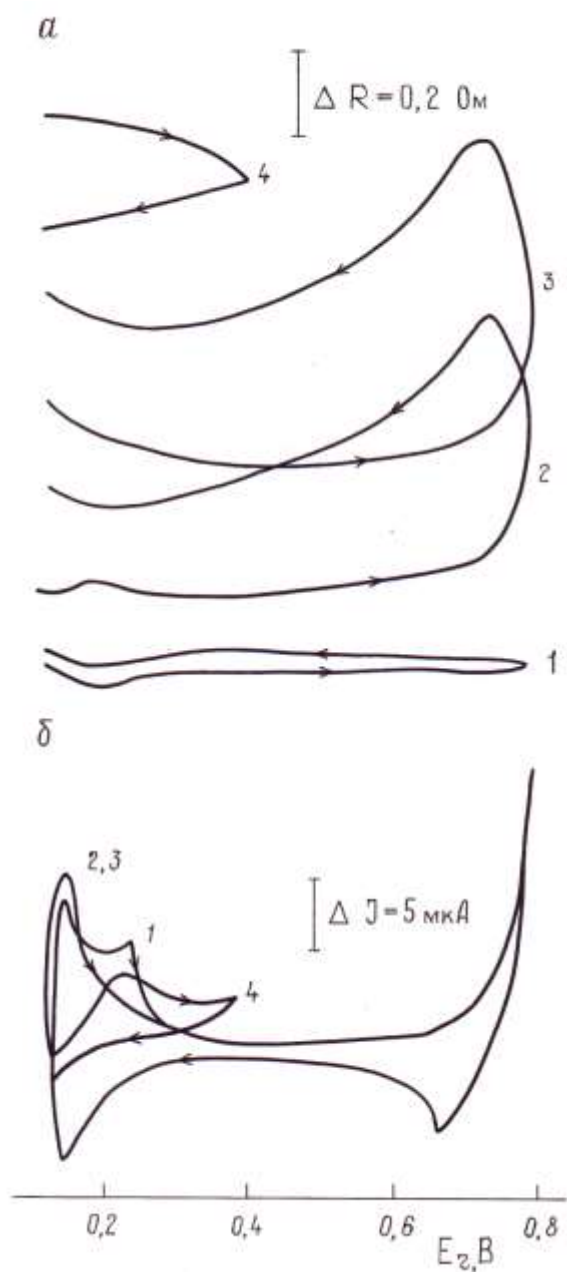


Рис. 4.10.

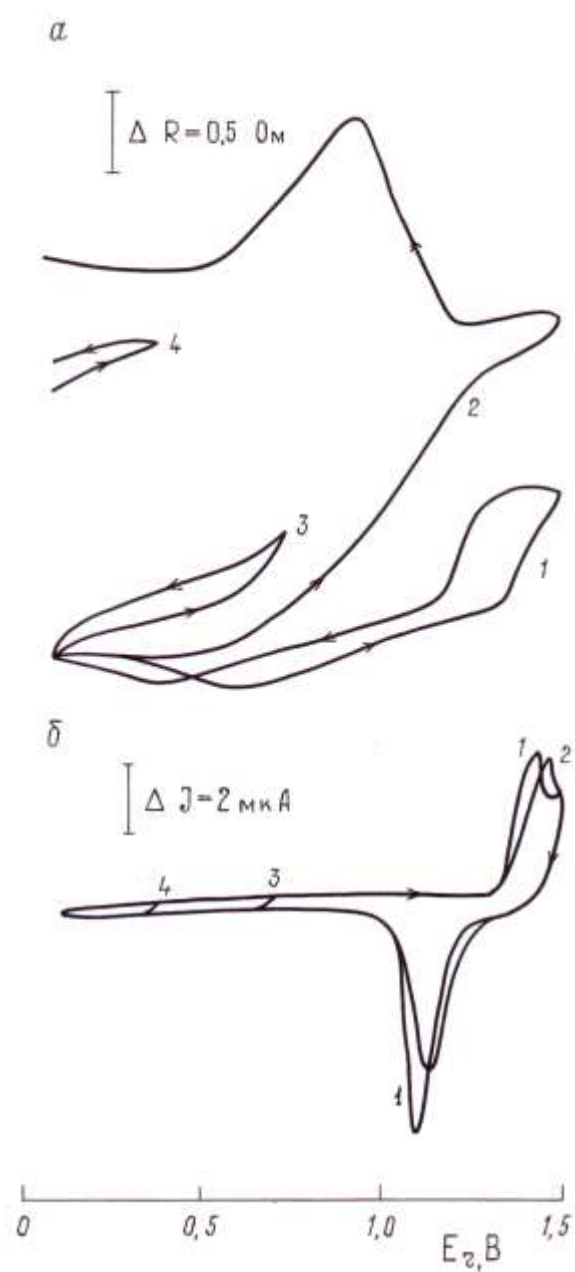


Рис. 4.11.

Рис.4.10. Резистометрические (а) и потенциодинамические (б) кривые тонкопленочного Pd - электрода в 0,5M H₂SO₄ (1) и с добавкой 10⁻³M KCl (2), KBr (3) и KI (4). Скорость развертки потенциала - 5 мВ/с; R_{исх.}=43 Ом.

Рис.4.11. Резистометрические (а) и потенциодинамические (б) кривые тонкопленочного Au - электрода в 0,5M H₂SO₄ (1) и с добавкой 3·10⁻⁶M KCl (2), KBr (3) и KI (4). Скорость развертки потенциала - 4 мВ/с; R_{исх.}=50 Ом.

Возможность использования метода поверхностной проводимости для изучения адсорбции анионов и некоторых катионов на пленках платины была показана также Дикинсоном и Саттонном [135].

4.3.2 Адсорбция анионов на пленках золота и серебра

Андерсон и Хансен [131-133] продемонстрировали потенциальные возможности резистометрии при изучении адсорбции ионов иода на пленках золота. Заряд специфически адсорбированных ионов Q_I оценивали из вольтамперометрических кривых в присутствии и отсутствии ионов иода в растворе. При низких величинах Q_I (до 15 мкКл/см²) была найдена прямая пропорциональность между относительным изменением проводимости и Q_I .

$$\Delta\sigma/\sigma = K_I Q_I \quad (4.6)$$

где константа K_I оказалась больше 2. При увеличении степени покрытия поверхности ионами иода зависимость переставала быть прямолинейной.

В [3, 141, 145] была обсуждена возможность нахождения валентности электросорбции галоидных ионов на золоте из линейной зависимости от относительного изменения сопротивления пленки от поверхностной концентрации анионов, которая определялась вольтамметрически. Для этого использовался также метод дифференциальной резистометрии. Были получены и сопоставлены сечения рассеяния частиц адсорбатов. Оказалось, что сечение рассеяния иодид-иона $\sim 0,015$ нм², а для бромид-иона составляет $\sim 0,66$ от соответствующей величины для иодида. Отношение сечений рассеяния близко к отношению поперечных сечений атомов брома и иода ($\sim 0,76$). Измерения в растворах NaCl [3] на эпитаксиальных (111) пленках золота подтвердили линейную зависимость между изменением сопротивления и зарядом адсорбированных ионов, найденным из вольтамперометрических кривых. В этой системе было найдено, что фарадеевский процесс выделения водорода на золоте не влияет на величину сопротивления плен-

ки. В целом, был сделан вывод, что теория Фукса-Зондгеймера с модификациями, предложенными Грином и О'Доннеллом [87] и Ватанабе [88], удовлетворительно объясняет экспериментальные результаты.

Кажущееся сечение рассеяния для бисульфат-анионов было оценено в [286] на пленках золота по данным резистометрии и вольтамперометрии в 0,5М H₂SO₄. Общее изменение сопротивления было объяснено двумя эффектами - эффектом поля и электронным дисперсионным эффектом:

$$(\Delta R/R)^T = q^M (n_0 e d)^{-1} - k' \Gamma_{\text{HSO}_4} \quad (4.7)$$

Величина Γ_{HSO_4} представляет поверхностную плотность специфически адсорбированных сульфат-ионов, а k' – их сечение рассеяния. Были получены небольшие величины k' . Для объяснения этого результата авторы приняли, что фактически эта величина отражает разность сечений рассеяния бисульфат-иона и молекул воды, поскольку адсорбция бисульфат-ионов сопровождается вытеснением адсорбированных на поверхности металла молекул воды. Сечение рассеяния бисульфат-ионов было определено также в [287] из уравнения, вытекающего из модели Виссмана [83]:

$$\Delta(\Delta R/R) / (\delta \theta_{\text{HSO}_4}) = \ell_0 S \epsilon_{\text{HSO}_4} / d \quad \dots (4.8)$$

где ℓ_0 – эффективная длина свободного пробега электрона в пленке, S – величина заряда поверхности, соответствующего полному монослою анионов (222 мкКул/см²) и d – толщина пленки. Оно оказалось равным 0,2 Å² на ион. Эта величина ниже, чем найденные для I⁻ (1,1 Å²) и Br⁻ (0,71 Å²) в работе Рата и Хансена [145].

Туккери и Посадас [146] использовали одновременные измерения поверхностной проводимости и импеданса золотых пленок для изучения адсорбции анионов из растворов 0,04М KF, KBr, KI и 0,01М K₂SO₄. Величины адсорбции анионов оценивались по емкостным данным. При сдвиге потенциала в положительном направлении изменение сопротивления выходило на предел, причем предельная величина росла в ряду F⁻ < HSO₄⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻. Выход на предел связывают с достижением предель-

ного покрытия поверхности по достижении достаточно больших положительных значений потенциала. При этом предполагалась для галоидных ионов адсорбция с переносом заряда.

Для пленок серебра [293] порядок изменения сопротивления с природой аниона такой же, как и для пленок золота, причем при больших адсорбциях анионов наклоны зависимостей относительного изменения сопротивления от заряда адсорбированных ионов для обоих металлов оказываются одинаковыми, хотя величины адсорбций, достигаемых на серебре, выше, чем на золоте. Любопытно, что величины наклонов оказываются близкими к ожидаемым в соответствии с теорией эффекта поля. В случае слабо адсорбирующихся ионов типа F^- и PF_6^- наклоны значительно меньше.

Сопротивление пленок серебра при адсорбции ионов Cl^- и ClO_4^- было анализировано в [152]. Изменение сопротивления в присутствии Cl^- в два раза больше, чем при адсорбции ClO_4^- . Вместе с тем, при адсорбции Cl^- резистометрические кривые показывают гистерезис, тогда как в присутствии ClO_4^- гистерезиса нет. В интервале потенциалов $-0,3 \div 0$ В по нас. кал. электроду образуется монослой $AgCl$ и сопротивление резко возрастает из-за уменьшения толщины проводящего слоя и увеличения числа рассеивающих центров. При обратном сканировании сопротивление опять уменьшается из-за восстановления слоя $AgCl$, а в дальнейшем и из-за десорбции Cl^- . При потенциалах отрицательнее точки нулевого заряда ($-0,9$ В по нас. к.э.) сопротивление одинаково для хлоридных и перхлоратных растворов.

Винкес, Шумахер и Отто [155] разработали методику выращивания эпитаксиальных пленок серебра толщиной около 20 нм и изучили методом резистометрии адсорбцию галоидных ионов (Cl^- , Br^- , I^-) на $Ag(100)$ и $Ag(111)$ и адсорбцию SCN^- на $Ag(100)$. При адсорбции галоидных ионов сопротивление возрастает в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$, т.е. в соответствии с ростом специфической адсорбируемости анионов на серебре. Метод резистомет-

рии позволяет фиксировать фазовые переходы в адслоях. В случае системы $\text{Ag}(111)/\text{Cl}^-$ отмечено образование упорядоченного адслоя ($3^{1/2} \times 3^{1/2}$) $\text{R}30^\circ$. Упорядоченные слои рассеивают электроны проводимости в одном определенном направлении, тогда как неупорядоченные - по различным каналам. Поэтому упорядоченные слои уменьшают только ту часть проводимости, которая является адсорбат-наведенной. Фазовых переходов не было обнаружено при адсорбции Br^- и I^- на $\text{Ag}(111)$. На $\text{Ag}(100)$ в присутствии SCN^- фиксируются область ионной адсорбции, выход на предельное заполнение и область фазового перехода в адслое. *Ex situ* XPS измерения позволили обнаружить, что фазовый переход сопровождается увеличением плотности упаковки на $\sim 50\%$. XPS измерения указывают на наличие двух различных ориентаций адсорбированных SCN^- , а также при определенных предположениях позволяют судить об изменении степени переноса заряда при адсорбции в зависимости от потенциала и даже, как полагают авторы, о величине различных составляющих термодинамической валентности электросорбции для этого иона.

В [351] было изучено влияние перхлорат-анионов на сопротивление пленки $\text{Ag}(111)$ в растворе $0,05 \text{ M KClO}_4$. Адсорбция анионов увеличивает сопротивление пленки и вызывает гистерезис между анодным и катодным ходом кривых. Уменьшение сопротивления зафиксировано в потенциостатическом режиме при скачкообразном изменении потенциала от более анодных потенциалов к менее анодным, когда происходит десорбция анионов и адсорбция катионов K^+ .

Зависимость сопротивления от потенциала на эпитаксиальных пленках $\text{Ag}(100)$ в контакте с раствором $0,04\text{M KClO}_4 + 0,01\text{M KBr}$ была измерена и проанализирована в [156]. Одновременно определялись величины адсорбции ионов брома методом XRD и хронокулонометрии. Найдено линейное возрастание сопротивления со степенью покрытия, значительный гистерезис при анодном и катодном сканах и достаточно медленное уста-

новление сопротивления при адсорбции ионов брома после потенциостатического перехода к области их адсорбции. Авторы обсуждают полученные результаты на основании модели возникновения ковалентных связей при адсорбции в рамках представлений Ньюнса-Андерсона.

4.3.3. Изучение кинетики адсорбции ионов методом поверхностной проводимости

На рис.4.12 представлены ΔR , E_r - кривые тонкопленочного Au - электрода, полученные при добавлении различных количеств KCl и KBr к раствору фона [267]. Рабочий электрод выдерживали в исследуемом растворе при $E_r=0,05$ В в течение 2 мин для достижения адсорбционного равновесия, затем включали развертку потенциала. Как видно из рисунка, сопротивление электрода при начальном потенциале $E_r=0,05$ В при добавлении KCl практически не изменяется, но при более анодных потенциалах сопротивление электрода возрастает и тем более значительно, чем выше концентрация KCl. Минимум на ΔR , E_r -кривой, природа которого обсуждалась выше, смещается в катодную сторону. Сдвиг потенциала минимума при изменении концентрации KCl на порядок составляет 90 мВ (рис.4.13).

При добавлении KBr сопротивление электрода возрастает во всей области потенциалов, причем сильнее, чем в присутствии KCl той же концентрации. Минимум на ΔR , E_r - кривой в присутствии Br^- - ионов не наблюдается, что связано с сильным возрастанием сопротивления при анодных потенциалах уже при малых концентрациях KBr.

Если принять, что в случае ионной адсорбции

$$|\Delta\sigma| \simeq k\Gamma, \quad (4.9)$$

где Γ - поверхностная концентрация адсорбированных ионов, k - постоянная, то можно изучать кинетику ионной адсорбции, получив зависимость $\Delta\sigma$ от времени при переключении потенциала от значения, где отсутствует адсорбция данного иона, к потенциалу адсорбции.

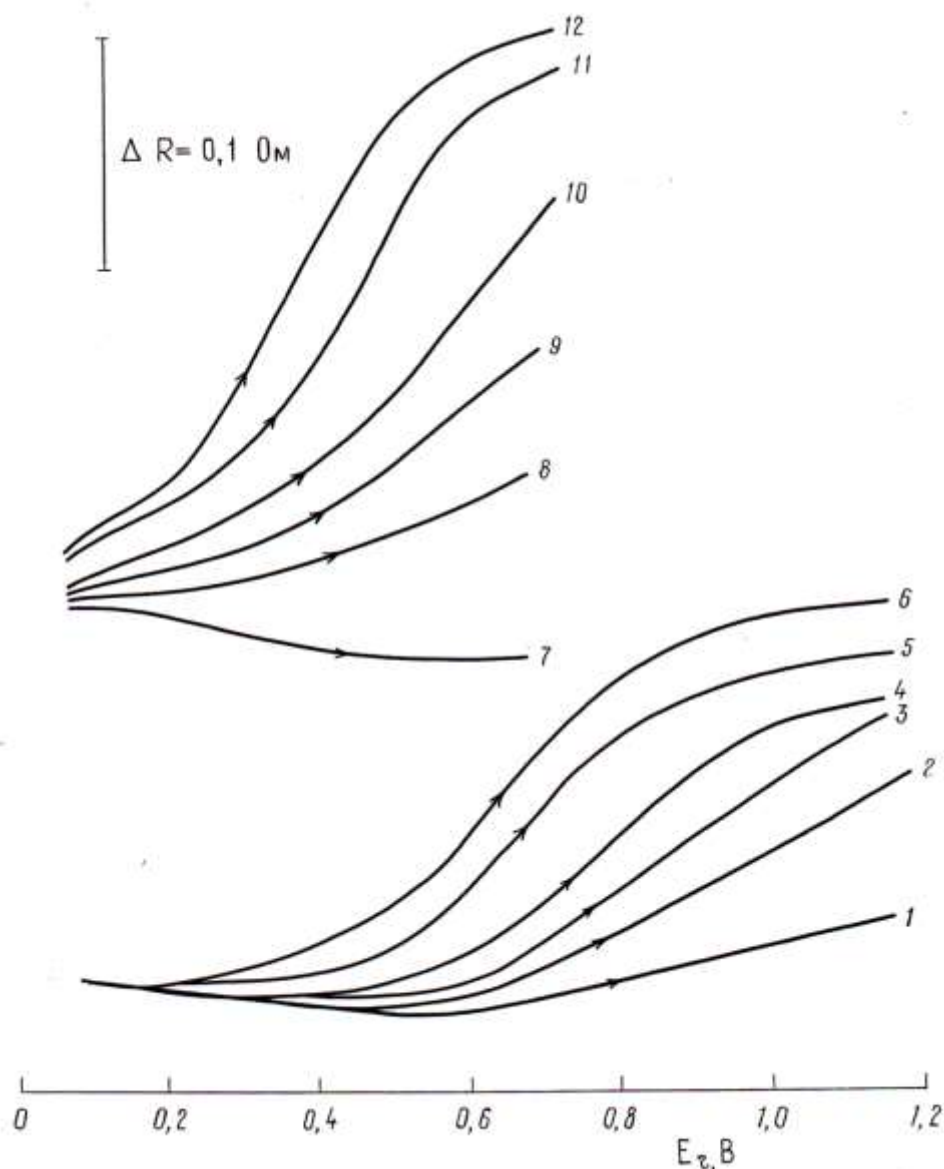


Рис. 4.12. Резистометрические кривые тонкопленочного Au – электрода в 0,5M H₂SO₄ с различной концентрацией KCl, M: 1-0; 2-10⁻⁶; 3-3·10⁻⁶; 4-2·10⁻⁵; 5-3·10⁻⁴; 6-10⁻³ и KCl, M: 7-0; 8-3·10⁻⁶; 9-5,6·10⁻⁶; 11-10⁻⁴; 12-10⁻³. Скорость развертки 2 мВ/с; R_{исх.} = 10,2 Ом.

Если скорость адсорбции определяется диффузией, то, как известно [352], должно выполняться соотношение:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{eq}} = 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{k_0^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{(Dt)^{\frac{1}{2}}}{k_0}\right), \quad (4.10)$$

где Γ_{eq} - равновесное значение Γ при данном потенциале, k_0 - константа, c_0 - концентрация адсорбата в объеме раствора, D - коэффициент диффузии, t

- время. Для малых значений t , отвечающих условию $\frac{(Dt)^{\frac{1}{2}}}{k_0} \ll 1$, уравнение (4.10) преобразуется в

$$\Gamma \simeq 2c_0 \frac{(Dt)^{\frac{1}{2}}}{\pi^{1/2}}, \quad (4.11)$$

c_0 - концентрация адсорбата в объеме раствора.

Таким образом, если $|\Delta\sigma| \sim t^{1/2}$, то процесс адсорбции определяется диффузией. Пример такой зависимости приведен на рис.4.14 для тонкопленочного золотого электрода в присутствии ионов Cl^- и Br^- .

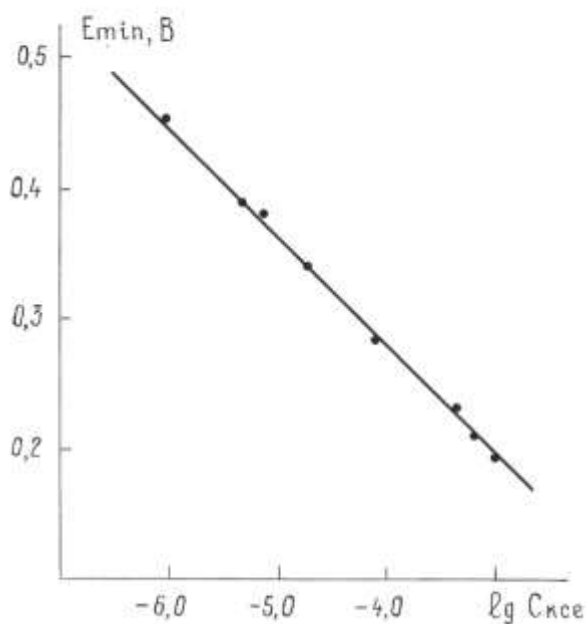


Рис. 4.13

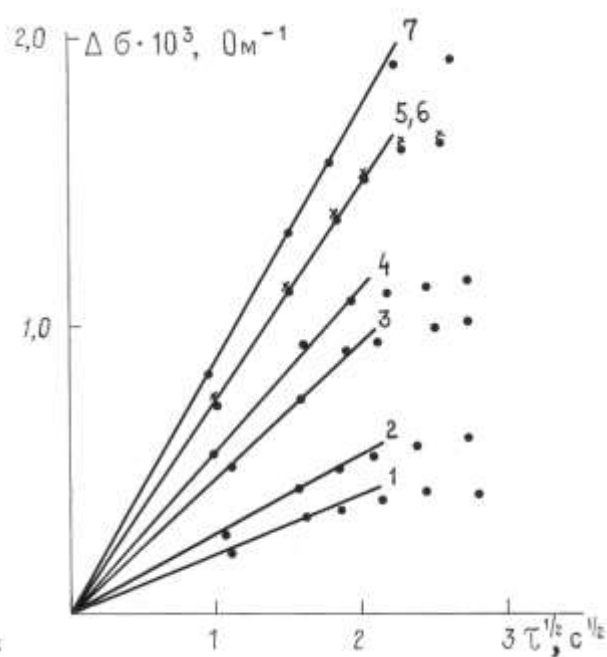


Рис. 4.14

Рис. 4.13. Зависимость потенциала минимума резистометрических кривых на золоте от концентрации.

Рис. 4.14. Временная зависимость изменения проводимости тонкопленочного Au-электрода в $5 \cdot 10^{-5} \text{M KCl} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при переключении потенциала от 0,05 В до 0,6 (1), 0,7 (2), 0,8 (3), 0,9 (4) В и в $5 \cdot 10^{-5} \text{M KCl} + 0,5 \text{M H}_2\text{SO}_4$ до 0,5 (5), 0,6 (6) и 0,7 (7) В.

Кинетика адсорбции в идеальном адсорбированном слое описывается уравнением

$$\Gamma = \Gamma_{\text{eq}}[1 - \exp(-k_{\text{адс}}c_0 + k_d)t], \quad (4.12)$$

где $k_{\text{адс}}$ и k_d - константы скорости адсорбции и десорбции соответственно [353]. Логарифмируя (4.12), можно получить

$$\ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{eq}}} \right) = (-k_{\text{адс}}c_0 + k_d)t \quad (4.13)$$

Из уравнения (4.13) следует, что поскольку $\frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{eq}}} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_{\text{eq}}}$, то

$$\ln \left(1 - \frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_{\text{eq}}} \right) \sim t,$$

где $\Delta\sigma_{\text{eq}}$ – изменение проводимости при установлении адсорбционного равновесия.

Кинетика адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности описывается уравнением Рогинского-Зельдовича, причем при достаточно больших t

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}} \approx \frac{1}{\alpha f} \ln t + \text{const}, \quad (4.14)$$

где Γ_{max} - максимальная величина Γ . Отсюда

$$\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{max}} \cong \left(\frac{1}{\alpha f} \right) \ln t + \text{const}. \quad (4.15)$$

Таким образом, если кинетика адсорбции определяется уравнением Рогинского-Зельдовича, должна соблюдаться линейная зависимость $|\Delta\sigma|$ от $\ln t$.

Кинетика адсорбции In (III) на тонкопленочном Au -электроде изучалась в растворе $4 \cdot 10^{-3} \text{ M In (III)} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при ступенчатом изменении потенциала от 0,8 В до E_r адсорбции в интервале 0,00-0,10 В [272, 275]. Найдено, что в области величин $t = 20-70$ с временные зависимости $\Delta\sigma$ линейны в координатах $\Delta\sigma - \ln t$, т.е. кинетика адсорбции описывается уравнением Рогинского - Зельдовича. С целью нахождения зависимости константы скорости адсорбции от потенциала был предложен способ интерпретации результатов измерений с использованием исходного уравнения (4.15). Для двух разных потенциалов адсорбции E_1 и E_2 приближенно выполняется:

$$\ln (K_{v2}/K_{v1}) \simeq Y_2/X_2 - Y_1/X_1 - \ln(X_1/X_2), \quad (4.16)$$

где K_{v1} и K_{v2} – значения K_v при потенциалах E_1 и E_2 , соответственно, $X_1=(\partial\Delta\sigma/\partial\ln t)_{E_1}$ и $X_2=(\partial\Delta\sigma/\partial\ln t)_{E_2}$; Y_1 и Y_2 – отрезки на оси $\Delta\sigma$, отсекаемые экстраполированными линейно $\Delta\sigma$, $\ln t$ -зависимостями для E_1 и E_2 к $\ln t = 0$.

Установлено, что при адсорбции In (III) на Au константа скорости адсорбции, рассчитанная по уравнению (4.16), экспоненциально убывает с анодным значением E_r :

$$K_v = K_v^0 \exp\left(-\frac{\beta n F E_r}{RT}\right) \quad (4.17)$$

где K_v^0 – величина K_v при $E_r = 0$ В, n – число электронов, участвующих в медленной адсорбционной стадии. Величина βn в изученной области потенциалов составляет $\sim 0,43$.

Кинетика адсорбции на экспоненциально-неоднородной поверхности подчиняется уравнению Бэнхема-Барта:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = k \cdot t^{\frac{1}{n}}, \quad (4.18)$$

где n – постоянная. В этом случае $|\Delta\sigma| \sim t^{\frac{1}{n}}$.

Таким образом, временная зависимость величины сопротивления является чувствительной функцией характера поверхностной неоднородности.

4.3.4. Изотермы адсорбции Cl^- и Br^- - ионов на золоте

Как следует из уравнения (4.9), для построения изотермы адсорбции по результатам измерения поверхностной проводимости можно поступить двояким образом. По первому способу можно предположить, что уравнение (4.9) выполняется вплоть до достижения максимального покрытия поверхности адсорбатом: $|\Delta\sigma|_{\max} = k \cdot \Gamma_{\max}$. Тогда

$$\frac{|\Delta\sigma|}{|\Delta\sigma|_{\max}} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \theta, \quad (4.19)$$

где $|\Delta\sigma|_{\max}$ - изменение σ при достижении максимального покрытия, θ - степень заполнения поверхности адсорбатом. Расчет изотерм адсорбции при разных потенциалах в неявном виде содержит дополнительное предположение о том, что величина k от потенциала не зависит.

По второму способу можно произвести измерения в условиях, когда процесс адсорбции лимитируется диффузией. Тогда, используя уравнение (4.11), получаем:

$$|\Delta\sigma| \approx 2kc_0 \frac{(Dt)^{\frac{1}{2}}}{\pi}, \quad (4.20)$$

т.е. величина k непосредственно определяется из наклона зависимости $|\Delta\sigma|$ от $t^{1/2}$ и нет необходимости прибегать к априорному предположению о постоянстве k .

Были использованы и сопоставлены оба метода построения изотерм адсорбции.

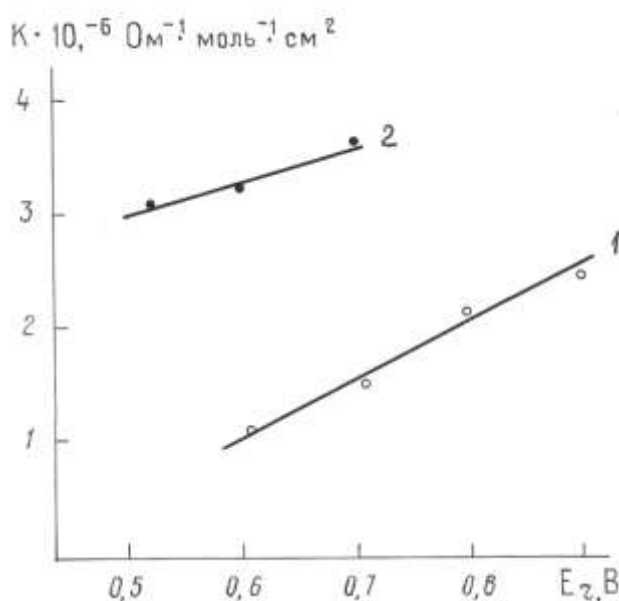


Рис. 4.15. Зависимость коэффициента k (уравнение 4.20) от потенциала при адсорбции Cl^- (1) и Br^- (2) – ионов на тонкопленочном Au-электроде.

Изучение временной зависимости $\Delta\sigma$ проводили при переключении потенциала от $E_r = 0,05$ В до 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и 0,5; 0,6; 0,7 В для растворов с добавками $5 \cdot 10^{-5}$ М KCl и KBr соответственно. Полученные данные представлены на рис.4.14, из которого следует, что между $\Delta\sigma$ и $t^{1/2}$ наблюдается

прямая пропорциональная зависимость, т.е. в указанных растворах скорость адсорбции лимитируется диффузией. Отклонения от прямолинейности при больших t связаны с нарушением условий выполнения уравнения (4.11). Различия в наклоне прямых показывают, что при адсорбции Br^- и Cl^- величина k зависит от потенциала. Этот факт непосредственно указывает на зависимость степени переноса заряда при адсорбции анионов от потенциала. Из наклона прямых по уравнению (4.20) вычислены величины k , при этом для расчета использованы значения коэффициентов диффузии $D_{\text{Cl}^-}=2,04 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ и $D_{\text{Br}^-}=2,09 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$. Величины k в зависимости от потенциала при адсорбции Cl^- и Br^- на тонкопленочном Au - электроде приведены на рис.4.15. Возрастание k с увеличением анодного значения потенциала связано, вероятно, с увеличением степени переноса заряда аниона. Более высокое значение k для Br^- позволяет сделать вывод о том, что при одинаковой величине Γ и E при адсорбции Br^- перенос заряда реализуется в большей степени, чем при адсорбции Cl^- . Поэтому с дальнейшим ростом E_r величина k для Br^- изменяется в меньшей степени, чем для Cl^- . Таким образом, возрастание адсорбируемости анионов на Au - электроде при переходе от Cl^- к Br^- , найденное различными методами, видимо, сопровождается и возрастанием степени ковалентности связи металл-анион.

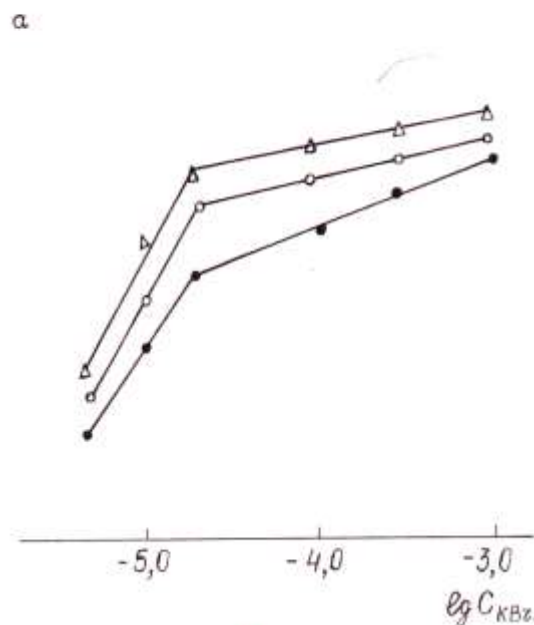
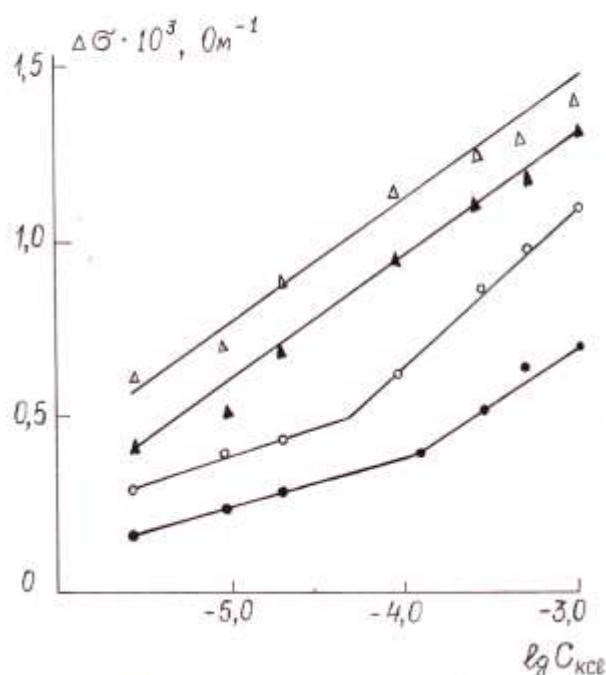
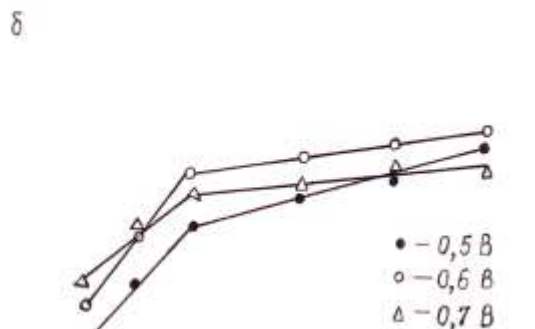
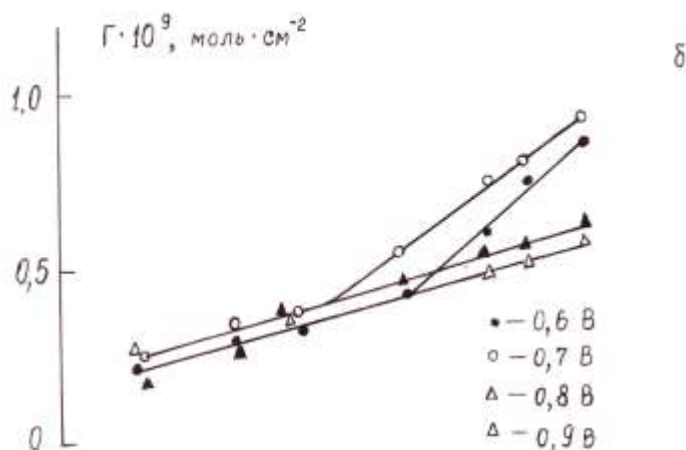


Рис. 4.16

Рис. 4.17

Изотермы адсорбции Cl^- - ионов (рис.4.16) и Br^- - ионов (рис. 4.17) на тонкопленочном золотом электроде в растворе $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2,5 \cdot 10^{-5}\text{M KГ}$ при разных потенциалах ($\Gamma = \text{Cl}$ и Br соответственно).

На рис.4.16 и 4.17 показаны изотермы адсорбции Cl^- и Br^- при разных потенциалах, построенные двумя разными способами. Изотермы рис.4.16а и 4.17а получены непосредственно из резистометрических кривых (рис.4.12) по первому способу. Изотермы рис.4.16б и 4.17б рассчитаны из изотерм рис.4.16а и 4.17а по уравнению (4.9) с подстановкой величины k (рис.4.15) для соответствующего потенциала (по второму способу). Пер-

вый способ приводит к неправильным результатам, так как не учитывает зависимость k от потенциала, хотя расположение изотерм относительно друг друга при разных потенциалах и их форма кажутся вполне разумными. При расчете изотерм по второму способу их взаимное расположение существенно изменяется (рис.4.16б). Вопрос о том, почему величины адсорбции Cl^- при 0,6 и 0,7В оказываются выше, чем при 0,8 и 0,9В для $c_{\text{KCl}} > 10^{-4}$ М, остается открытым. Возможно, что причиной этого явления служит зависящее от потенциала комплексообразование в адсорбированном слое, обнаруженное методом спектроскопии комбинационного рассеивания [354].

При условии, что на один поверхностный атом золота приходится один анион ($\Gamma_{\text{max}} \approx 2,2 \cdot 10^{-9}$ моль·см⁻²), фактор неоднородности найден равным ~ 30 и ~ 42 для 0,8 и 0,9 В соответственно.

В случае Br^- оба способа приводят к близким результатам из-за относительно слабой зависимости k от потенциала. Наличие в этом случае двух участков на изотермах в полулогарифмических координатах может свидетельствовать о том, что часть ионов Br^- при больших покрытиях адсорбирована относительно слабо и между ними сохраняются силы отталкивания. Фактор неоднородности на нижнем участке изотерм не зависит от потенциала и составляет ~ 8 , т.е. существенно меньше, чем для ионов Cl^- , вероятно, вследствие более сильного переноса заряда.

Измерения сопротивления тонкопленочных электродов могут дать и количественную характеристику степени переноса заряда при адсорбции. Действительно, в соответствии с теорией проводимости тонких пленок, на границе пленка-раствор должна наблюдаться прямая пропорциональность между $|\Delta\sigma|$ и изменением полного заряда поверхности ΔQ , т.е.

$$|\Delta\sigma| = k_r |\Delta Q| \quad (4.21)$$

Из уравнений (4.9) и (4.21) можно получить:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \Gamma}\right)_{E_r} = \frac{k}{k_r} \quad (4.22)$$

Величина $\left(\frac{\partial Q}{\partial \Gamma}\right)_{E_r}$ получила в литературе [47, 355] название формального коэффициента переноса заряда. Для её определения необходимо дополнительно резистометрическим методом найти k , для чего требуется записать зависимость тока от времени при $E_r = \text{const}$ при введении адсорбата в контакт с электродом.

Полученные данные также ясно показывают, что построение изотерм адсорбции для ионов, при адсорбции которых наблюдается лишь частичный перенос заряда, можно проводить только с учетом зависимости коэффициента переноса заряда от потенциала. Это замечание, по-видимому, справедливо не только для метода поверхностной проводимости, но и для оптических методов, например, метода спектроскопии электроотражения [356].

4.4. Адсорбция поверхностно-активных катионов на металлах платиновой группы, золоте и серебре

Изучению адсорбции катионов на металлах Pt – группы, золоте и серебре посвящено значительное число работ. Обзор исследований на гладких поликристаллических и дисперсных платиновых металлах дан в [165, 166]. Катионы по адсорбируемости располагаются в ряд: $H^+ < Na^+ (K^+) < Cs^+ < Ca^{2+} < Cd^{2+} < Tl^+$. Поверхностно-активные катионы оказывают существенное влияние на процесс адсорбции водорода на платиновых металлах, что выражается в перераспределении $N_{\text{адс}}$ по энергиям связи и вытеснении $N_{\text{адс}}$ при достаточно сильной адсорбции катиона. При сильной хемосорбции возникает перенос заряда ионов на поверхность металла. При полном переносе заряда ион переходит в адатомное состояние, причем этот переход происходит при «недонапряжении», т.е. до достижения равновесного потенциала реакции



В англоязычной литературе для этого процесса предложен и широко используется термин «underpotential deposition» – upd. Явление upd наблюдается также на золоте, серебре и ряде других материалов.

В [357-359] предположение о переходе ионов в адатомное состояние при достижении определенного недонапряжения обосновывалось выигрышем в энергии при образовании связи Pt-M, хотя прямых экспериментальных данных в пользу переноса заряда ионов на поверхность металла при адсорбции приведено не было. В [360] высказано предположение об образовании поверхностных сплавов платины с катионами кадмия. В [361] было показано, что о степени переноса заряда при адсорбции катионов можно судить по результатам совместной с катионом адсорбции анионов. Если адсорбция катионов без переноса заряда должна сопровождаться значительной соадсорбцией анионов (адсорбция сульфат-ионов на платине при адсорбции Zn^{2+} [362]), то при наличии переноса заряда следует ожидать лишь небольших величин адсорбции анионов при больших адсорбциях катионов (в присутствии ионов таллия адсорбция SO_4^{2-} - ионов близка к нулю в широком интервале потенциалов [363-366]).

В 60-70-ых годах прошлого века изучение процесса образования и свойств адатомов развивалось постепенно, хотя и в ускоряющемся темпе [367-376]. Затем произошло лавинообразное возрастание числа публикаций, описывающих свойства адатомов различных металлов на поверхности электродов, и появились обстоятельные обзоры по этой тематике [377-379]. С одной стороны, эти исследования имеют большое практическое значение (катализ, источники тока, хемотроника и др.), а с другой стороны, представляют большой теоретический интерес с точки зрения понимания такого фундаментального явления, как перенос заряда при адсорбции.

Метод поверхностной проводимости нашел достаточно широкое применение для изучения адсорбции катионов на пленках золота, серебра и платиновых металлов.

4.4.1. Адсорбция катионов на пленках золота и серебра

Андерсон и Хансен [131-133] методом поверхностной проводимости изучили адсорбцию Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ и для сравнения I^- на пленках золота и показали, что величина изменения проводимости в присутствии катионов Li^+ , Na^+ и K^+ на порядок меньше, чем при адсорбции I^- и Cs^+ , т.е. ионы I^- и Cs^+ относительно сильно адсорбируются на Au. Было высказано предположение, что изменение проводимости электрода при адсорбции указанных ионов связано и с изменениями электронной плотности в поверхностном слое, и с изменениями поверхностного рассеяния электронов адсорбтом.

В дальнейшем измерения методом поверхностной проводимости были распространены на большое число систем, в том числе и на такие, для которых происходит значительный перенос заряда при адсорбции.

Хансен [141] применил метод поверхностной проводимости для изучения upd свинца и меди на 30 нм пленке поликристаллического золота. Сопротивление пленок измерялось как в ходе линейного изменения потенциала, так и при скачкообразном изменении потенциала и одновременной фиксации требуемого для этого количества электричества Q_{upd} , которое предполагалось эквивалентным числу ионов, претерпевших upd. Очень большое увеличение сопротивления наблюдалось при увеличении степени покрытия поверхности свинцом до $\sim 1/2$. При дальнейшем увеличении заполнения поверхности свинцом сопротивление проходило через максимум и начинало уменьшаться практически в соответствии с тем, что можно было бы ожидать при увеличении свободного отрицательного заряда поверхности по мере сдвига потенциала в отрицательную сторону. Быстрое уве-

личение сопротивления в ходе развертки потенциала автор связывает со значительным поверхностным рассеянием электронов проводимости адатомами свинца. Затем, вероятно, часть электронов из добавленных адатомов свинца тонет в «Ферми-море» золота, и некоторые электроны от новых адатомов дают вклад в проводимость золота. При upd меди сопротивление золота уменьшается монотонно с ростом полного заряда поверхности. Таким образом, адатомы меди играют такую же роль, какую играли бы адатомы золота. Это объяснение согласуется с тем фактом, что «Ферми-море» меди ведет себя сходно с «Ферми-морем» золота.

Эволюция отклика сопротивления золотой пленки при адсорбции ионов свинца была подробно изучена Ратом [3]. При этом были получены данные как о влиянии upd свинца, так и о влиянии ионов свинца, присутствующих в растворе, на сопротивление золота в области потенциалов окисления поверхности золота. Был получен существенный гистерезис между анодной и катодной резистограммами в области небольших запылений поверхности адатомами свинца и отсутствие гистерезиса при больших покрытиях поверхности свинцом. Хотя присутствие ионов свинца в растворе мало влияет на кислородную область на золоте, на резистометрических кривых наблюдается значительный эффект и появляется выраженный минимум на кривой, полученной при анодной развертке потенциала. Автор полагает, что некоторая часть свинца адсорбируется необратимо, вероятно, на межкристаллитных границах. Весьма эффектные кривые upd свинца на Au и соответствующие резистограммы даны на рис.4.18.

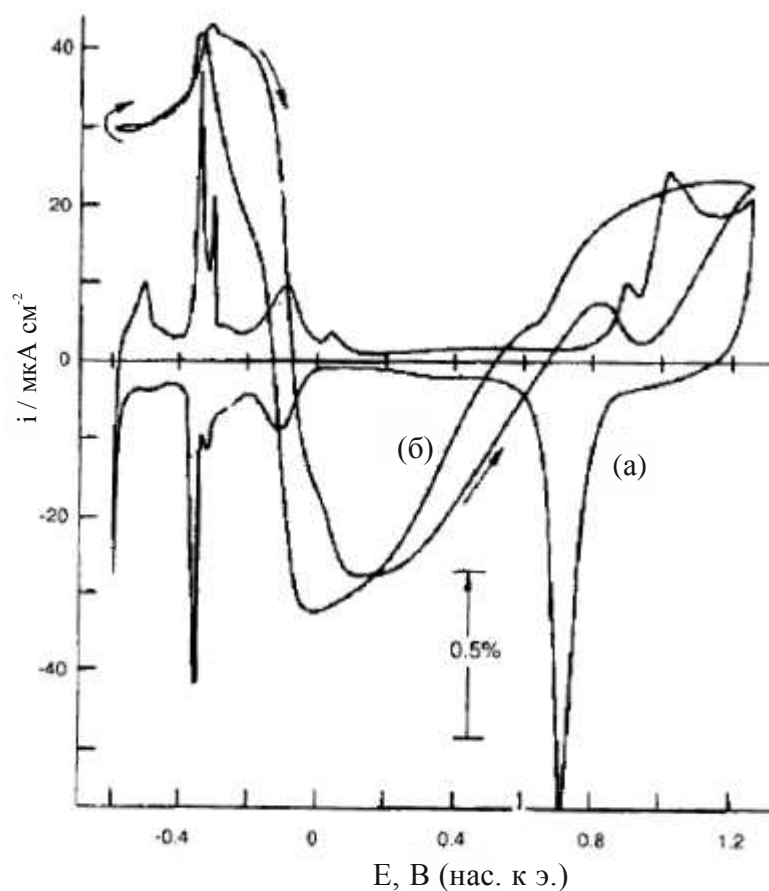


Рис.4.18. Циклическая вольтаммограмма (а) и резистометрическая кривая (б) при upd свинца на пленке золота. Электролит – 1 мМ $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ + 10 мМ HClO_4 . Скорость развертки потенциала – 10 мВ сек^{-1} . По данным [3]

Ганон и Клавилье [253] изучили влияние адсорбции свинца и висмута на сопротивление пленки золота с преимущественной ориентацией (111). Разные наклоны зависимостей $\Delta R/Q_{\text{upd}}$ были получены для этих адсорбатов. Такой результат был объяснен в рамках теории рассеяния электронов поверхностными структурами, которое должно быть разным в случае Pb и Bi. В частности, для трактовки начальных наклонов зависимостей авторы применили поверхностное правило Линде [380], сформулированное на основании изучения проводимости объемных сплавов, в виде

$$\Delta \rho_f (\% \text{ ad}) = a_0 + b_0 Z^2, \quad (4.23)$$

где $\Delta\rho_f$ – изменение сопротивления из-за изменения рассеяния электронов проводимости адатомами, $(\%ad)$ – число адатомов в процентах к числу атомов субстрата, a_0 и b_0 константы для данного субстрата, Z – разность валентностей атомов адсорбата и субстрата. Величина $Z = Z_{ads} - Z_{substr}$, если адсорбат играет роль замещающей примеси, и $Z = Z_{ads}$, если адсорбат играет роль межрешеточной примеси. Это правило было подтверждено для адсорбции примесей на пленках из газовой фазы [41-46]. Для начальной стадии адсорбции (малые покрытия) было найдено, что a_0 близко к нулю [253]. Из этого был сделан вывод, что вначале адсорбция происходит на ступенях и продвигается вдоль ступеней. Зависимость $\Delta R - Q_{Pb}$ для свинца имела такой же вид, как и при адсорбции свинца из паровой фазы на пленках золота при низкой температуре ($-40^\circ C$) [41]. По-видимому, адатомы адсорбируются сначала на идентичных местах поверхности (на ступенях). Затем наклон зависимости изменяется вследствие возникновения некоторой переходной структуры вблизи ступеней. Переходная структура трансформируется с образованием стабильной структуры $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, которая растет на (111) террасах по островковому механизму. Максимум на $\Delta R - Q_{upd}$ зависимости появляется в результате образования компактного слоя адатомов свинца. При еще более высоких заполнениях возникают структуры $2(2 \times 2)$ и $3(2 \times 2)$. На начальном этапе заполнения поверхности при осаждении Bi на золоте также выполняется правило Линде. Адсорбция происходит, видимо, на ступенях. Первый излом на $\Delta R - Q_{upd}$ зависимости соответствует, по-видимому, переходу к более стабильной структуре (2×2) . Затем происходит переход к $2(2 \times 2)$ структуре с меньшим расстоянием между адатомами и более высоким коэффициентом зеркальности. В результате сопротивление уменьшается, но медленнее, чем в случае адатомов свинца. При этом, видимо, заполнение приближается к монослойному. При более высоких заполнениях происходит образование поверхностной структуры $6(111) \times (100)$. Выраженная в величинах заряда адсорбция висму-

та составляет 465 мкКл см⁻². Эта величина меньше, чем соответствует плотноупакованному гексагональному слою (480 мкКл см⁻²) для поверхности, на которой нет ступеней.

В [291] были подвергнуты анализу данные измерений поверхностной проводимости в ходе upd процессов для Tl, Cd, Pb, Bi, Cu, Ag на пленках золота и Tl, Cd, Pb, Bi на пленках серебра. Для низких покрытий поверхности пленок адсорбатом, когда расстояние между адатомами значительно больше длины волны электрона на уровне Ферми, при условии, что все места для адсорбции эквивалентны, найдена линейная зависимость между изменением сопротивления и степенью заполнения поверхности для большинства систем. За исключением адатомов Cu и Ag, во всех других случаях данные описываются поверхностным правилом Линде в виде

$$(\Delta R/R) \Gamma_{\text{adat}}^{-1} = a_0 + b_0(Z_{\text{ads}} - Z_{\text{subs}})^2, \quad (4.24)$$

где Γ_{adat} - поверхностная концентрация адсорбата. Остальные обозначения объяснены выше. Величины a_0 и b_0 зависят от природы субстрата. Различие между субстратами может быть объяснено на основании размерной коррекции, предложенной в [85] для объемных загрязнений. Установлено, что относительное изменение сопротивления коррелирует с атомными радиусами адсорбатов. Если размеры атомов адсорбата сильно отличаются от размера атомов субстрата, то поверхностный адатомный слой оказывается менее плотным, а рассеяние электронов проводимости более диффузным.

Поведение адатомов Ag и Cu отличалось от поведения других адатомов [291]. В случае Ag, в согласии с поверхностным правилом Линде, никакого эффекта адатомов не наблюдалось, вероятно, из-за сравнимых размеров атомов Ag и Cu (возможно, однако, что адатомы заполняют кинки и ступени и при этом их эффект отсутствует). Адатомы Cu уменьшают сопротивление пленок золота во всем ряду покрытий, причем можно выделить три характерных участка. Уменьшение на первом участке вызвано,

вероятно, тем, что адслой меди более плотно упакован, чем слой поверхностных атомов золота, а потому более зеркально отражает электроны проводимости. При дальнейшем возрастании покрытия адатомами меди возможен уже предполагавшийся выше перенос валентных электронов меди в зону проводимости золота и увеличение числа свободных электронов. Предполагается, что в принципе можно также провести корреляции между эффектом адатомов и их атомным объемом. Относительное изменение сопротивления хорошо коррелирует с величинами атомных объемов для различных адатомов (за исключением Tl).

В [155] был изучен процесс upd таллия на Ag(100) и Ag(111) тонкопленочных электродах. Найдено значительное различие в кривых на разных гранях серебра. Различие между upd потенциалами на производной резистограмме составило около 100 мВ для граней Ag(100) и Ag(111).

При попытке изучить upd ртути на золотых пленках [294] было обнаружено явление диффузии адатомов ртути в объем пленки, что приводило к сильному возрастанию сопротивления пленки. Адсорбция ртути происходит только на местах, свободных от поверхностных оксидов, причем процесс оказывается обратимым. Наличие резких изломов на зависимости относительного изменения сопротивления от количества адатомов ртути может свидетельствовать об островковой природе адслоя и о переходе от согласованной (commensurate) к несогласованной (incommensurate) поверхностной структуре. Так как атомы адсорбата имеют больший радиус, чем атомы субстрата, то этот последний переход должен наблюдаться при степени заполнения поверхности адатомами ртути $\sim 0,7$. Применение правила Линде к полученным данным позволяет предположить, что атомы ртути выступают как межузельная примесь.

Фонтичелли, Посадас и Туккери [301] изучили поведение поликристаллической пленки золота при адсорбции меди и цинка и при адсорбции цинка на слое адсорбированной меди. Выбор этих систем определялся

стремлением разобраться в явлениях образования поликомпонентных адслоев, которые могут обладать интересными электрокаталитическими свойствами. Кроме того, при образовании композитных слоев возможно возникновение поверхностных сплавов из адатомов разной природы (в данном случае возможно образование сплавов Cu и Zn). Эти авторы подтверждают данные об уменьшении сопротивления пленки при адсорбции адатомов меди на золоте, которые были получены в некоторых работах ранее. Авторы рассмотрели явление снижения сопротивления с точки зрения эффекта рассеяния электронов поверхностью и предположили, что не исключено усиление зеркальности рассеяния при плотном заполнении поверхности адсорбатом по сравнению с чистой поверхностью. Такое более плотное заполнение поверхности возможно из-за того, что атомы меди имеют меньший радиус (0,128 нм), чем атомы золота (0,145 нм). Наоборот, если слой адсорбата менее упакован, чем слой атомов поверхности субстрата, то рассеяние становится более диффузным и сопротивление пленки увеличивается. Возможно также, что адатомы меди адсорбируются в первую очередь на дефектных местах поверхности, способствуя увеличению фактора зеркальности. При таком объяснении не учитывается эффект поля, анализ которого требует в данной системе дополнительных данных.

Влияние адсорбции ионов цинка на сопротивление пленки Au изучалось в [301] на фосфатном фоне и оказалось осложненным соадсорбцией анионов фосфорной кислоты, которая вызывала рост сопротивления пленки. Авторы пришли к выводу, что адатомы меди ингибируют адсорбцию ионов цинка по аналогии с влиянием посторонних адатомов на адсорбцию водорода платиновыми металлами. Никаких свидетельств образования поверхностных сплавов меди и цинка обнаружено не было. Наиболее вероятная причина этого состоит в том, что в изученных условиях ион цинка не переходит в состояние адатома.

Из-за широкого применения технологии никелирования изделий определенный интерес представляет изучение поведения тонких пленок в присутствии ионов никеля. Такие исследования на пленках золота были проведены в [300] на нитратно-тиоцианатном фоне. Одновременно эти измерения позволили сделать вывод, что адсорбция тиоцианат-анионов увеличивает сопротивление пленки золота. Метод поверхностной проводимости позволил наблюдать переход от адатомного слоя к более толстым слоям никеля. Если адатомы никеля увеличивали сопротивление пленки, то переход к более толстым слоям никеля со сдвигом потенциала электрода к более отрицательным значениям приводил к уменьшению сопротивления электрода вследствие увеличения толщины проводящего слоя. В отличие от выводов работы [302] в рассмотренном выше исследовании не было получено каких-либо указаний на возможность образования поверхностных сплавов никеля с золотом.

Как было уже отмечено, при upd катионов можно ожидать выполнение поверхностного правила Линде. Туккери и Посадас проиллюстрировали выполнение этого соотношения для большого числа адатомов при не слишком больших величинах заполнения поверхности (рис.4.19). Одновременно выполнение этого правила может косвенно свидетельствовать о полном переносе заряда при адсорбции указанных катионов.

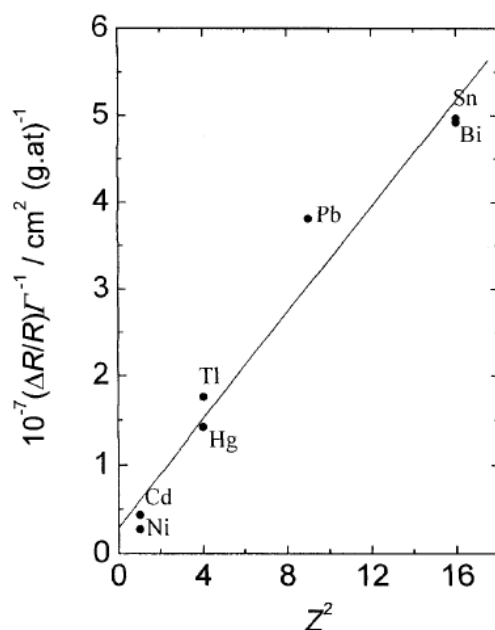


Рис.4.19. Выполнимость правила Линде при адсорбции катионов на пленках золота по данным Туккери и Посадаса [301]

Высокая чувствительность поверхностной проводимости к upd различных катионов позволяет разработать метод обнаружения следовых концентраций катионов в растворах. С этой целью в [154] было исследовано UPD свинца на эпитаксиальных (111) пленках серебра. Было установлено, что можно достичь предела обнаружения ионов свинца в количестве, составляющем 1% от монослоя адатомов свинца. Для этого использовалось дифференцирование резистометрической кривой по потенциалу и сравнение получаемых данных с вольтамперометрическим откликом с учетом тока заряжения двойного слоя. Было показано также, что параллельно с заполнением первого монослоя свинца начинает расти второй. Метод определения следов металлов был назван методом вольтомметрии («voltohmmetry»). Циклическая вольтомметрия позволяет определять до 20 мкг l^{-1} свинца с чувствительностью $3,2 \text{ мОм / мкг l}^{-1}$. Этим методом могут быть определены такие загрязнения, которые не подвергаются фарадеевским превращениям на электродах, поскольку изменение сопротивления проис-

ходит из-за адсорбции компонентов вне зависимости от их редокс-превращений.

Резистометрия была использована в [157, 302] с целью определения следов различных катионов (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ , Zn^{2+}) в водных растворах на пленках поликристаллического золота. Для качественного анализа могут быть использованы положения на оси потенциалов изменений сопротивления при десорбции катиона в ходе анодной развертки потенциала и величина потенциала, который соответствует точке инфлексии на ниспадающей части измеряемой кривой. Особенно детально этим методом изучался процесс upd кадмия. Линейное соотношение между сопротивлением и объемной концентрацией ионов кадмия найдено в интервале от 4 до 1 ppm. Было показано, что можно с помощью резистометрии провести различие между комплексными ионами Cd-EDTA и гидратированными катионами кадмия.

4.4.2. Адсорбция катионов на тонких пленках платиновых металлов

В работах [255, 257, 258, 262, 272, 274, 275] потенциодинамические (I , E_r) и резистометрические (ΔR , E_r) кривые были получены для тонкопленочных Pt, Rh, Pd и Au - электродов в растворах H_2SO_4 в присутствии катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Tl^+ , Ni^{2+} , In^{3+} , Sn(IV) , Cu^{2+} , Ag^+ . Потенциодинамические кривые в присутствии этих катионов, как правило, находятся в хорошем согласии с аналогичными кривыми для массивных и дисперсных электродов. Ниже потенциодинамические и резистометрические измерения обсуждены параллельно.

4.4.2.1. Адсорбция катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , In^{3+}

Катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} , в отличие от адатомов галоидов, вызывают уменьшение сопротивления пленок Pt (рис.4.20а, кривые 2, 3). Интервал потенциалов, в котором прослеживается этот эффект, полностью совпадает

с интервалом потенциалов адсорбции Zn^{2+} и Cd^{2+} на Pt, найденным методом меченых атомов [167, 361-366]. Адсорбция ионов Ti^{+} приводит к увеличению сопротивления пленки Pt при $E_r = 0,05-0,7$ В (рис.4.20а, кривая 4).

В работе [255] для анализа данных по проводимости пленок в растворах H_2SO_4 и HClO_4 было использовано уравнение (1.14) и данные по зависимости свободного заряда поверхности от потенциала, т.е. расчет проводился в рамках эффекта поля. Из-за отсутствия соответствующих данных для пленок Pt величины $\Delta q'$ были взяты для платинированного Pt - электрода [165,166] в растворах, отличающихся по концентрации от использованных выше. Поэтому далее приводятся лишь те выводы из сопоставления расчетов и опыта, на которые указанные обстоятельства не могут оказать существенного влияния.

Нормировка рассчитанной резистометрической кривой в растворе подкисленного KCl была проведена по участку опытной ΔR , E_r - кривой в интервале $E_r = 0,5 - 0,7$ В. Данный раствор был выбран на том основании, что в нем наблюдается идеальная двойнослойная область на Pt. Полученное при этом значение коэффициента $\Delta R/\Delta q$ использовалось далее для расчета ΔR , E_r - кривых в других системах.

Как это не удивительно, из сопоставления опытных и рассчитанных (рис.4.21) кривых следует, что в растворах, содержащих ионы SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- и Zn^{2+} эффект поля позволяет объяснить не только знак, но и в первом приближении величины изменения R пленок Pt. Ожидать полного количественного совпадения расчета и опыта трудно прежде всего из-за того, что адсорбция катионов меняет не только свободный заряд поверхности, но влияет также на адсорбцию водорода на платине. Кроме того, при расчете использовались $\Delta q'$, E_r - кривые для платинированного Pt - электрода. Текстура поверхности пленки наверняка отличается от текстуры поверхности платинированной Pt, что может привести к различию в строении двойного электрического слоя на этих образцах Pt.

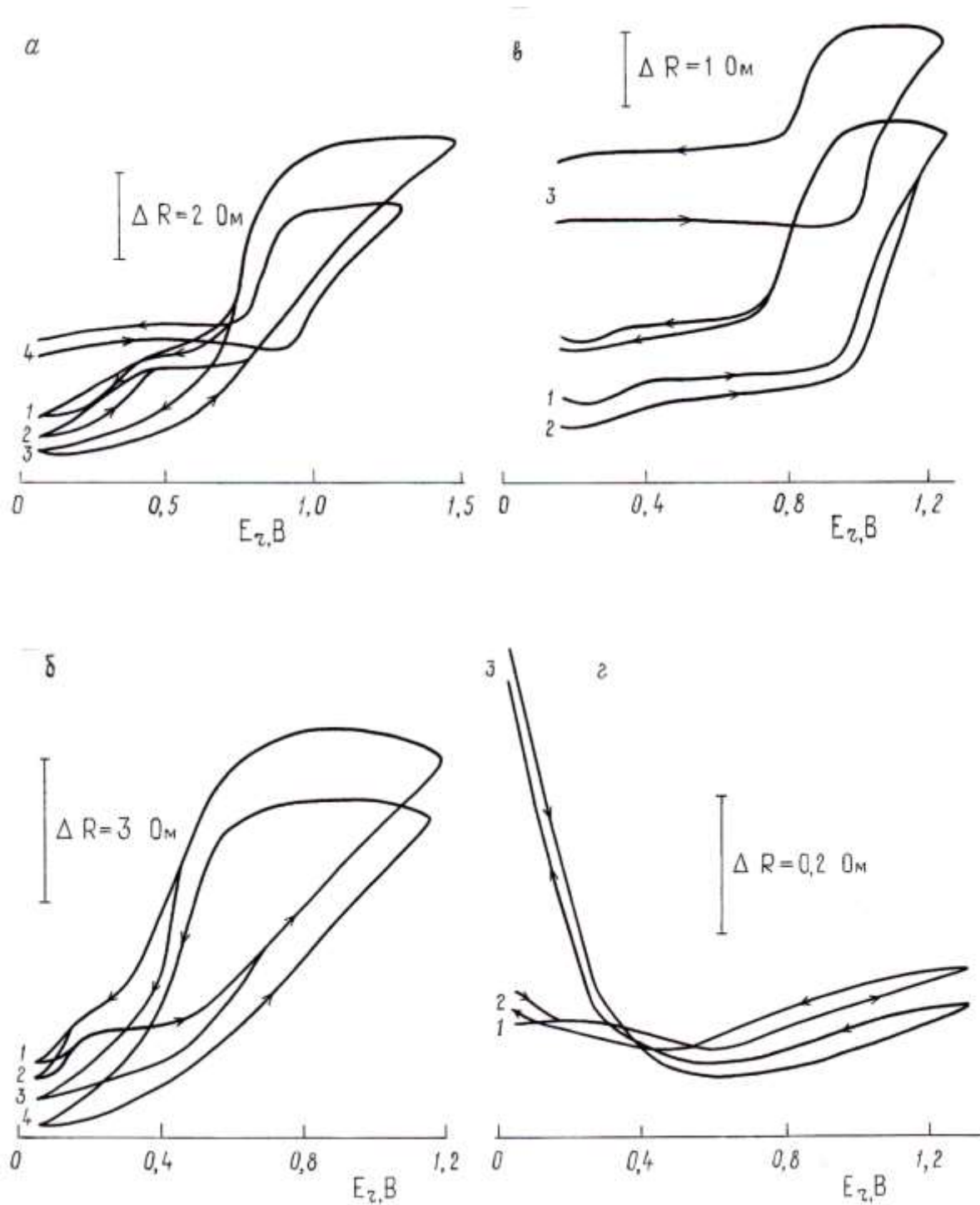


Рис.4.20. Зависимость сопротивления пленок Pt (а), Rh (б), Pd (в) и Au (г) от потенциала в растворах: а- $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ H_2SO_4 (1) и с добавками $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ZnSO_4 (2), CdSO_4 (3), Ti_2SO_4 (4); б, в - $0,5 \text{M}$ H_2SO_4 (1) и с добавками 10^{-3}M ZnSO_4 (2), CdSO_4 (3), Ti_2SO_4 (4); г - $0,5 \text{M}$ H_2SO_4 (1) и с добавками $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ CdSO_4 (2), Ti_2SO_4 (3).

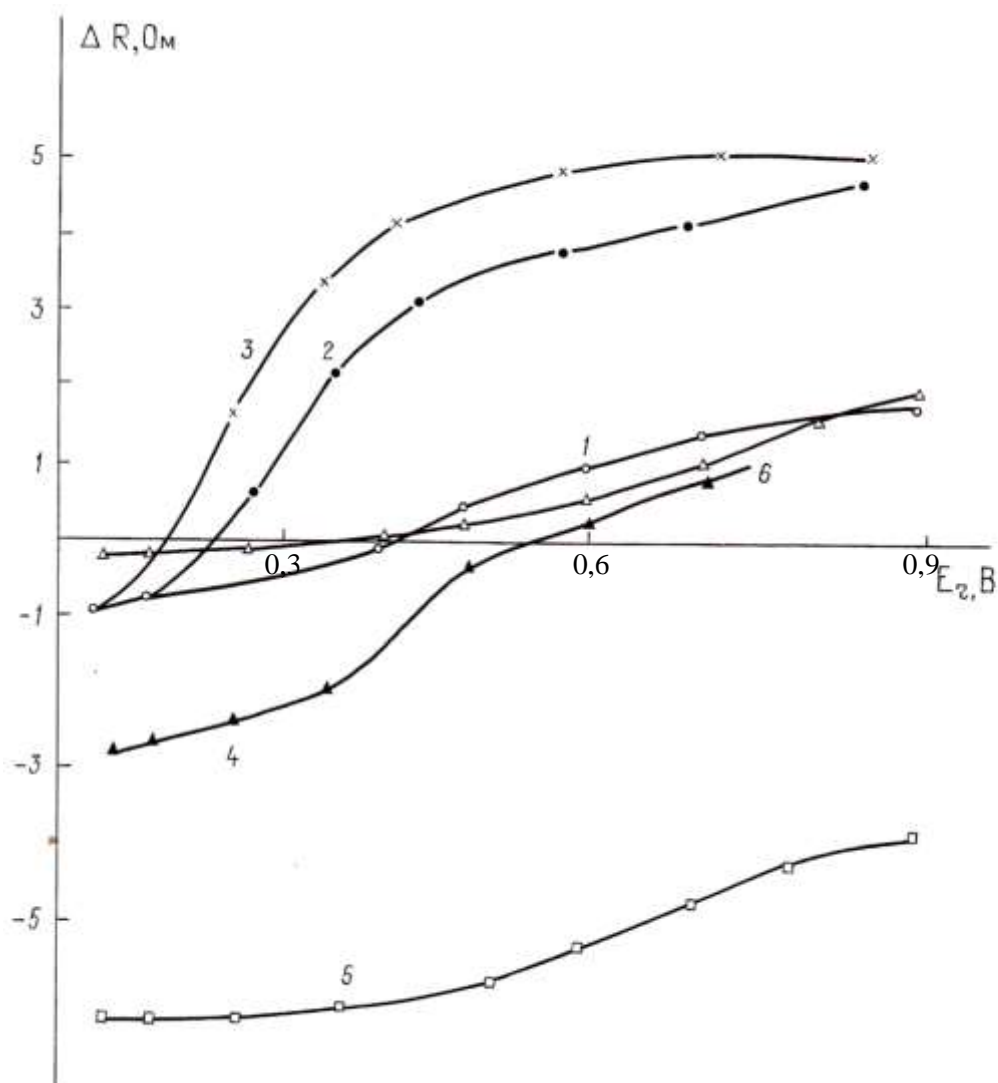


Рис.4.21. Рассчитанные по уравнению: $\Delta R/R = -\alpha \Delta q / q \Delta R$, E_r – кривые для пленок Pt в растворах: $10^{-3}N$ H_2SO_4 + $3 \cdot 10^{-2}N$ Na_2SO_4 (1); $0,1N$ KCl pH 2,3 (2); $10^{-3}N$ HBr + $3 \cdot 10^{-3}N$ $NaBr$ (3); $10^{-2}N$ H_2SO_4 + $3 \cdot 10^{-3}N$ $ZnSO_4$ (4); $10^{-3}N$ H_2SO_4 + $3 \cdot 10^{-3}N$ Na_2SO_4 + Tl_2SO_4 , причем $\Gamma_{Tl} = 53$ мКл/см² (5, 6).

Если относить адсорбированные ионы Tl^+ к ионной обкладке двойного слоя, то следовало бы ожидать сильного снижения R в их присутствии (рис.4.21, кривая 5). При отнесении ионов Tl^+ к металлической обкладке в соответствии с эффектом поля должно наблюдаться небольшое увеличение R в водородной области и некоторое снижение R при более анодных E_r (рис.4.21, кривая 6). Наблюдаемое на опыте сильное возрастание R в присутствии Tl^+ явно указывает на значительный перенос заряда при адсорбции этого иона на Pt. При этом, вероятно, начинают играть роль эффекты рассеяния, локализации электронов проводимости и, возможно, уменьшения толщины проводящего слоя.

Снижение сопротивления тонкопленочного Rh - электрода при адсорбции Tl^+ в кислых растворах связано, по-видимому, с тем, что потенциал нулевого свободного заряда Rh более отрицателен, чем для Pt, то есть в этом случае эффект поля является определяющим.

4.4.2.2. Адсорбция In^{3+} на платине

Данные по адсорбции трехзарядных катионов на платиновых электродах и их влиянию на адсорбцию водорода и кислорода немногочисленны [381]. Интерес в этом плане представляет катион In^{3+} , который, по сравнению с другими трехзарядными катионами, обладает наибольшей поверхностной активностью. Кроме того, индий десорбируется в интервале потенциалов 0,4 - 0,7 В, что облегчает анализ результатов, так как при этих потенциалах на поверхности платины количества адсорбированных водорода и кислорода малы. Адсорбция In^{3+} при $E_r = 0,05$ В заканчивается в течение одной-двух минут; при смещении потенциала в анодную сторону скорость адсорбции In^{3+} уменьшается. Снижение скорости адсорбции можно связать, по-видимому, с ростом гидрофильности поверхности платины по мере десорбции водорода. Косвенно вывод о росте гидрофильно-

сти платины при снятии $H_{\text{адс}}$ следует из измерений на суспензиях Pt - черни, которые рассмотрены ниже.

На рис.4.22 (а, б) приведены соответственно I , $E_{\text{г}}$ и R , $E_{\text{г}}$ - кривые тонкопленочного Pt - электрода в растворе 0,5М H_2SO_4 (кривая 1) и 10^{-3}M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,5\text{M}$ H_2SO_4 (кривая 2). Результаты по адсорбции In^{3+} указывают на некоторое преимущественное сокращение количества слабосвязанного водорода и расширение области потенциалов адсорбции водорода. Из рисунка видно, что десорбция индия происходит в области потенциалов 0,5 - 0,7 В и проявляется в виде максимума тока на I , $E_{\text{г}}$ - кривой. Полного вытеснения $H_{\text{адс}}$ при адсорбции индия не наблюдается: около 20% $H_{\text{адс}}$ остается невытесненным при максимальном заполнении поверхности индием, когда пик десорбции индия достигает своей предельной величины.

Адсорбция индия не влияет на адсорбцию кислорода и на платинированной платине [381], и на тонкопленочных Pt – электродах.

Как видно из рис.4.22б, в присутствии катионов In^{3+} сопротивление тонкопленочного Pt - электрода уменьшается и изменяется характер R , $E_{\text{г}}$ - кривой, в частности, возрастает гистерезис в водородной и двойнослойной областях. Уменьшение R при адсорбции In^{3+} связано, вероятно, в первую очередь с эффектом поля, т.е. поведение In^{3+} аналогично поведению таких катионов, как Zn^{2+} и Cd^{2+} .

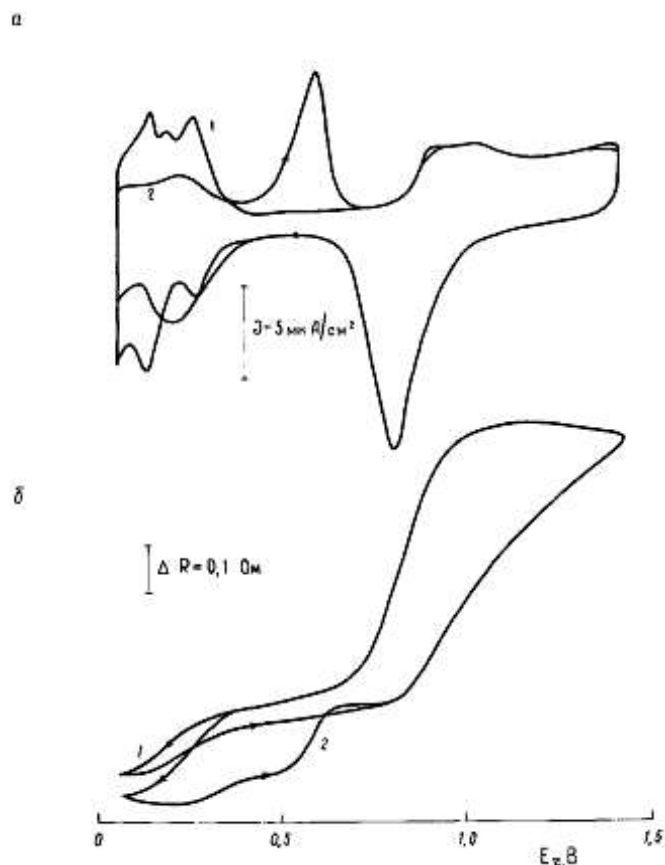


Рис.4.22. Потенциодинамические (а) и резистометрические (б) кривые тонкопленочного Pt - электрода в $0,5M H_2SO_4$ (1) и с добавлением $10^{-3}M In_2(SO_4)_3$ (2). Скорость развертки 5 мВ/с , $R_{\text{исх}} = 52 \text{ Ом}$.

На рис.4.23 представлены зависимости зарядов, связанных с адсорбированным водородом (Q_H) и индием (Q_{In}) и отнесенных к адсорбции водорода при $E_r = 0,05 \text{ В}$ в растворе фона (Q_H^0), от концентрации $In_2(SO_4)_3$ в растворе. Величины Q_H^0 , Q_H и Q_{In} получены интегрированием соответствующих участков I , E_r - кривых за вычетом заряда двойного слоя. Эти данные показывают, что адсорбция In^{3+} в области средних заполнений подчиняется изотерме Темкина. Предположив, что предельное заполнение поверхности индием равно $\sim 0,7$, находим, что фактор неоднородности поверхности при адсорбции индия составляет ~ 8 . Установлено, что водород не вытесняет предварительно адсорбированный на поверхности платины индий. Действительно, если адсорбцию In^{3+} провести при $E_r = 0,25 \text{ В}$, а затем переключить потенциал на $E_r = 0,05 \text{ В}$ и в потенциодинамическом ре-

жиме снять I , E_r - кривую, то оказывается, что пик десорбции индия даже несколько возрастает по сравнению с пиком на кривой, записанной от $E_r = 0,25$ В.

На рис.4.24 показана зависимость между зарядом, связанным с вытесненным водородом ΔQ_H , и зарядом, затрачиваемым на десорбцию индия Q_{In} . Величина наклона $\frac{\Delta Q_H}{Q_{In}}$ равна $\sim 1,2 - 1,3$. Если предполагать, что при адсорбции In^{3+} переходит в In^0 , то найденная величина $\frac{\Delta Q_H}{Q_{In}}$ свидетельствовала бы о том, что один атом In вытесняет ~ 4 атома $H_{адс}$. Столь высокий коэффициент вытеснения кажется маловероятным, если исходить из чисто геометрических соображений.

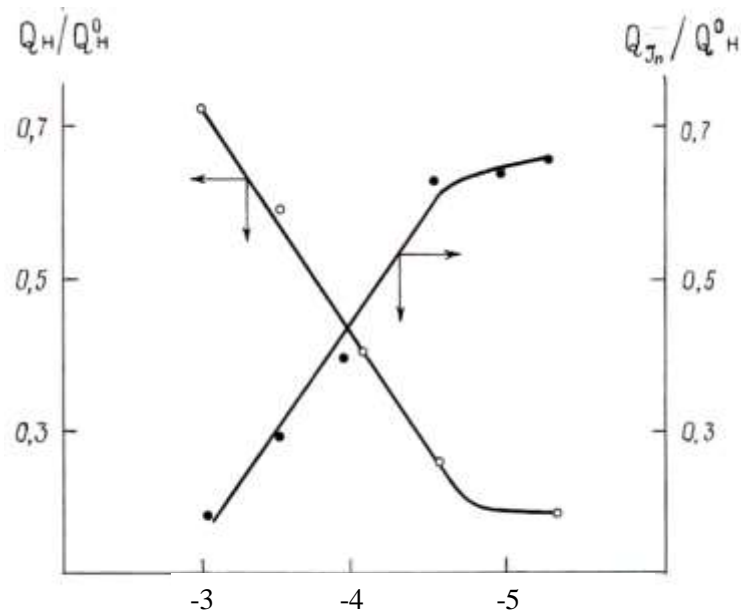


Рис.4.23. Зависимость Q_H/Q_H^0 и Q_{In}/Q_H^0 от концентрации $In_2(SO_4)_3$ на фоне 0,5M H_2SO_4 .

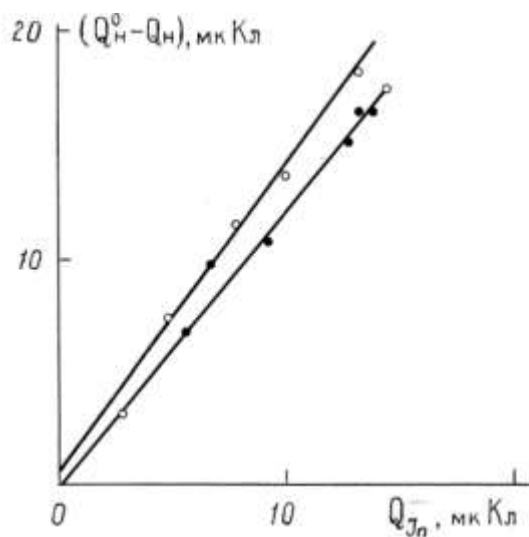


Рис. 4.24.

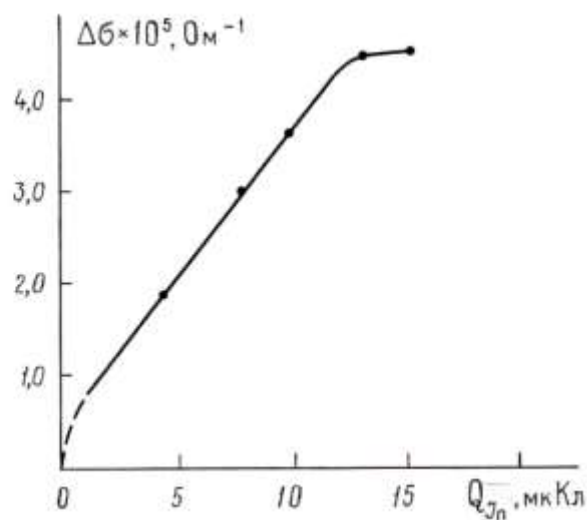


Рис. 4.25.

Рис.4.24. Влияние концентрации раствора фона на зависимость между зарядом, связанным с вытесненным водородом, и зарядом, затраченным на десорбцию индия: ● – 0,5M H_2SO_4 ; ○ - 0,05M H_2SO_4 .

Рис.4.25. Зависимость $\Delta\sigma$ тонкопленочного Pt - электрода от заряда, связанного с адсорбированным индием при $E_r = 0,4$ В. Фон - 0,05M H_2SO_4 .

Величины $\frac{\Delta Q_H}{Q_{In}}$, снижение сопротивления тонкопленочного электрода при адсорбции индия и описанное выше влияние индия на адсорбцию водорода позволяют сделать вывод лишь о частичном переносе заряда в процессе адсорбции In^{3+} . В противоречии с этим находится полученная величина фактора неоднородности f , типичная для адсорбции с полным переносом заряда [277]. Возможно, однако, что сравнительно низкое значение f указывает на адсорбцию ассоциатов In^{3+} с SO_4^{2-} . Подобное явление отмечено для случая адсорбции Cd^{2+} в присутствии ионов SO_4^{2-} [86,253].

На рис.4.25 показана зависимость изменения проводимости тонкопленочного Pt - электрода от количества адсорбированного индия в электрических единицах. В значительном интервале E_r наблюдается линейная зависимость между этими величинами. Аналогичное явление наблюдалось также, как показано выше, при десорбции водорода, кислорода и меди на платине и родии. Это еще раз демонстрирует, что резистометрический метод можно использовать для определения величин адсорбции целого ряда адсорбатов в области средних степеней заполнения поверхности.

4.4.2.3. Адсорбция ионов меди на пленках платиновых металлов

Адсорбция ионов меди относится к числу наиболее изученных модельных процессов, исключительно интересных для понимания явления образования и растворения адатомов. Этот процесс приобрел особое внимание после работы Брайтера [369, 383], в которой было показано, что на гладком и платинированном платиновом электродах при потенциалах, более положительных, чем равновесный потенциал системы Cu/Cu^{2+} , наблюдается адсорбция ионов меди с переносом заряда. С помощью дискового электрода с кольцом было обнаружено, что медь адсорбируется в атомарном состоянии [370]. К аналогичному выводу пришли авторы работы [387], которые исследовали адсорбцию Cu^{2+} на Pt методами рентгенов-

ской фотоэлектронной спектроскопии и Оже-спектроскопии. В отличие от этого в [372] было получено, что валентность электросорбции меди равна 1,46. В [370] наблюдалась линейная зависимость логарифма количества адсорбированной меди от потенциала, а по данным работы [375] адсорбция Cu^{2+} подчиняется изотерме Темкина. В [369,383] приводятся данные, согласно которым до осаждения объемной меди образуются два монослоя адатомов меди. Отмечалось также образование Cu^+ при потенциалах, близких к равновесному потенциалу меди [369, 370,383]. Большой объем данных по адсорбции меди на гранях монокристалла платины получен в последние годы А.И.Даниловым, в том числе и в сотрудничестве с группой Фелью [388-390].

Фуджихира и Кувана[137] нашли, что при адсорбции меди в интервале заполнений до предельного выполняется соотношение

$$\Delta\sigma/\sigma = \alpha_{\text{upd}}\Delta Q/Q_{\text{upd}} \quad (4.25)$$

и величина α_{upd} для адатомов меди равна 0,65.

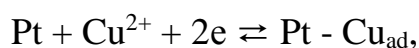
Уменьшение сопротивления платиновой пленки в присутствии адатомов меди найдено также в [258]. Предполагалось, что число свободных электронов в пленке изменяется при адсорбции адатомов меди вследствие переноса валентных электронов от адатома меди в зону проводимости платины. В работе [266] найдено, что сопротивление родиевой пленки также уменьшается в присутствии адатомов меди практически линейно во всем диапазоне покрытий вплоть до полного заполнения поверхности адатомами меди.

Представляло интерес найти качественные и количественные закономерности адсорбционного поведения домонослойных осадков меди на тонкопленочных электродах из платиновых металлов.

Адсорбция меди на тонкопленочных электродах изучалась потенциодинамическим и резистометрическим методами при потенциалах положительнее равновесного потенциала системы Cu/Cu^{2+} . Измерения проводи-

лись в растворах $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + x\text{M CuSO}_4$, где $x = 10^{-2}$ (Pt), $3 \cdot 10^{-3}$ (Rh), $6 \cdot 10^{-5}$ (Pd).

На рис.4.26а представлены потенциодинамические кривые Pt, Rh, Pd - электродов в растворе $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ и в том же растворе с добавкой сульфата меди. В случае Pt на анодной ветви I, E_r - кривой при потенциалах «двойнослойной» области в присутствии сульфата меди наблюдаются три пика, соответствующие десорбции адатомов меди, причем второй пик имеет сложную структуру. В соответствии с литературными данными эти пики отвечают различным формам адсорбированных атомов меди на Pt. Схематически суммарный процесс адсорбции-десорбции меди на поверхности платинового электрода можно записать следующим образом:



хотя надо учитывать, что полное равновесие в потенциодинамических условиях не устанавливается.

Как видно из рис.4.26а, десорбция адатомов меди практически полностью заканчивается при потенциале $\sim 0,88$ В. Так как плотности тока в $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ и в растворе с добавкой сульфата меди совпадают при потенциалах $E_r \geq 1,12$ В, то при этом потенциале на Pt в растворе с добавкой Cu^{2+} адсорбировано такое же количество кислорода, как и на электроде в растворе фона. Поскольку плотность тока в области потенциалов $0,88 - 1,12$ В в растворе с добавкой сульфата меди несколько меньше, чем в растворе фона, то, вероятно, небольшое количество меди остается на поверхности платины и при $E_r > 0,88$ В, но не в адатомном, а в «ионном» состоянии, а адсорбция кислорода на Pt в присутствии Cu^{2+} начинается при более низких потенциалах, чем в растворе фона.

Из I, E_r - кривых следует, что на Rh в области потенциалов $0,30-0,45$ В наблюдается небольшое плато и всего лишь один пик десорбции адатомов меди при потенциале около $0,64$ В. При $E_r > 0,9$ В кривая в растворе с до-

бавкой Cu^{2+} совпадает с кривой в растворе фона. Отсюда следует, что медь полностью десорбируется с поверхности Rh - электрода в ходе анодной развертки.

Путем сопоставления количества вытесненного водорода и количества адсорбированной меди была определена стехиометрия замещения атомарного водорода адатомами меди. На Pt и Rh один адатом меди замещает один адсорбированный атом водорода. Такая стехиометрия замещения, очевидно, свидетельствует о том, что медь адсорбируется в виде нейтральных частиц, так как при адсорбции меди в виде ионов следовало бы ожидать большего значения коэффициента замещения.

На тонкопленочных Pd - электродах наблюдается только один пик десорбции адатомов меди при потенциале 0,5 В. С увеличением концентрации меди в растворе пик расширяется и усложняется в результате адсорбции полислоев меди. Так как адсорбция меди не влияет на количество растворенного в палладии водорода [376], то количество адсорбированного водорода сокращается, причем в первую очередь вытесняется прочносвязанный водород.

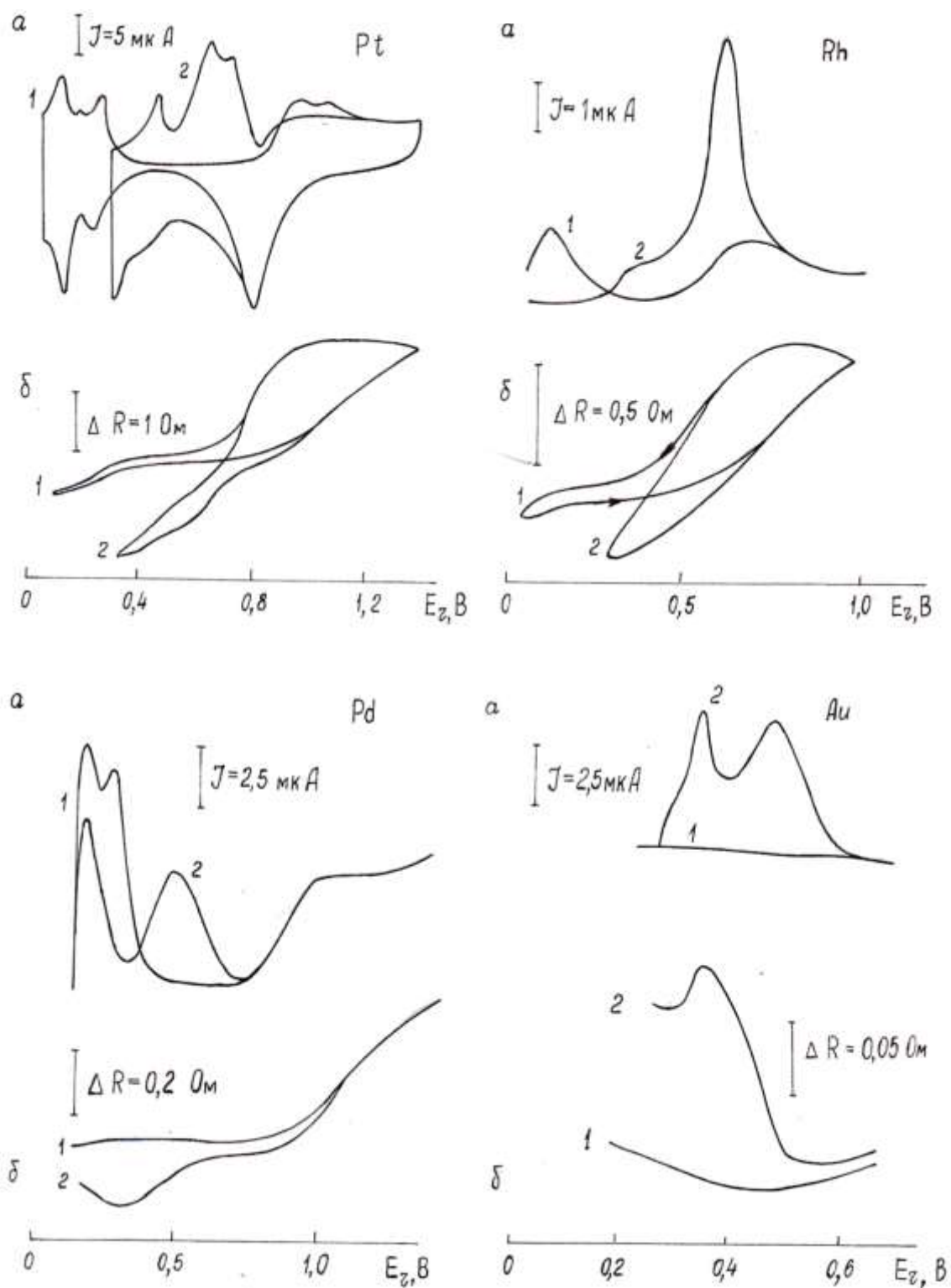


Рис.4.26. Потенциодинамические (а) и резистометрические (б) кривые тонкопленочных электродов в растворах 0,5M H₂SO₄ (1) и 0,5M H₂SO₄ + xM CuSO₄ (2), где $x = 10^{-2}$ (Pt), $3 \cdot 10^{-3}$ (Rh), $6 \cdot 10^{-5}$ (Pd)

Зависимость изменения сопротивления тонких пленок Pt, Rh, Pd от потенциала представлена на рис.4.26б. Из рисунка видно, что кривая для раствора с добавкой сульфата меди совпадает с кривой для раствора фона

при потенциале 1,1 В для Pt и Pd, 0,9 В для Rh, что указывает на полную десорбцию меди при этих потенциалах и удовлетворительно коррелирует с результатами потенциодинамических измерений.

При адсорбции атомов меди сопротивление тонкопленочных Pt, Rh и Pd электродов уменьшается. Как отмечалось ранее, адсорбция Zn^{2+} и Cd^{2+} на платине (рис.4.20а кривые 2,3) тоже уменьшает сопротивление, в то время как адсорбция Tl^{+} (рис.4.20а, кривая 4) ведет к увеличению сопротивления электрода по сравнению с сопротивлением в растворе серной кислоты. В случае адсорбции анионов и слабо адсорбирующихся катионов установлена связь между изменением сопротивления тонкопленочных электродов и изменением плотности свободного заряда, а также получено полуколичественное совпадение экспериментальных и рассчитанных (рис.4.21) кривых. Наблюдаемый рост сопротивления при адсорбции Tl^{+} объяснялся частичным переносом заряда и сдвигом п.н.з. в отрицательную сторону. Эти представления, однако, не позволяют объяснить значительное уменьшение сопротивления тонкопленочных Pt, Rh и Pd электродов при адсорбции меди. Интересно отметить, что между ΔR и θ_{Cu} (рис.4.27) на Pt и Rh для не слишком высоких степеней заполнения в первом приближении наблюдается линейность. Этот факт, вероятно, указывает на то, что величина переноса заряда ионами меди не зависит от потенциала и степени заполнения поверхности медью.

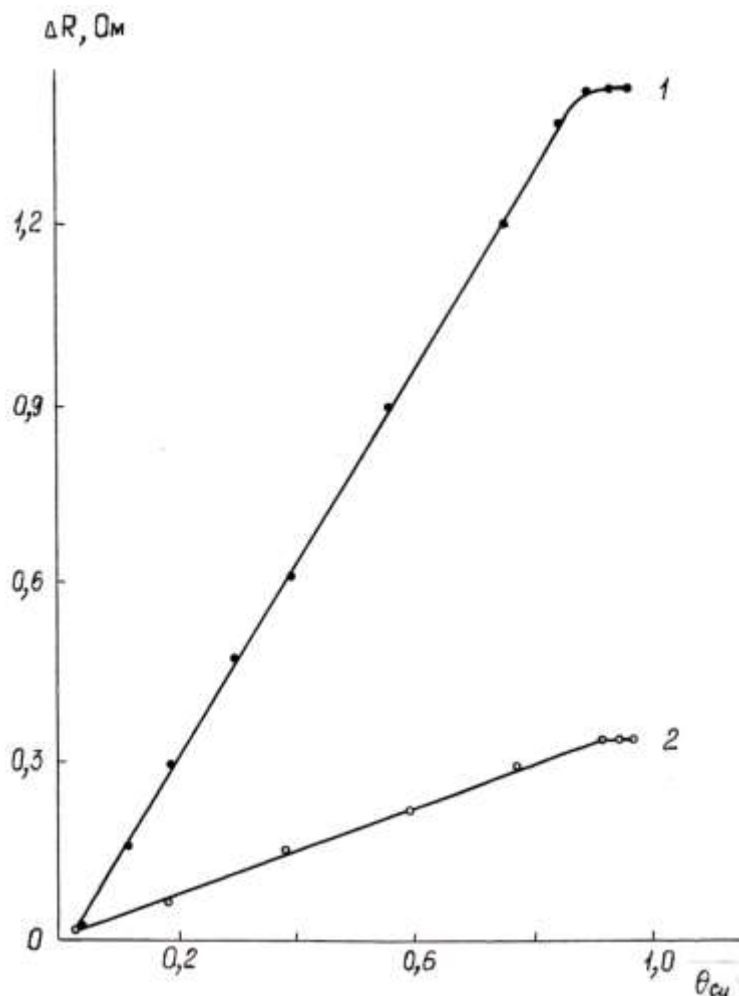


Рис.4.27. Зависимость изменения сопротивления тонкопленочных Pt (1) и Rh (2) электродов от степени заполнения поверхности адатомами меди в растворах 0,5M H₂SO₄

В случае адатомов или сильно адсорбирующихся ионов количество свободных электронов (N) в тонкопленочном электроде может зависеть как от потенциала, так и от количества адсорбированных частиц:

$$N = N(E, \theta).$$

Тогда

$$dN = \left(\frac{\partial N}{\partial E} \right)_{\theta} dE + \left(\frac{\partial N}{\partial \theta} \right)_{E} d\theta, \quad (4.26)$$

где величина $\left(\frac{\partial N}{\partial E} \right)_{\theta}$ характеризует изменение количества свободных электронов в пленке вследствие изменения свободного заряда электрода, а $\left(\frac{\partial N}{\partial \theta} \right)_{E}$ изменение количества свободных электронов в пленке вследствие

адсорбции атомов или ионов. Второй член может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от природы адсорбирующейся частицы. При адсорбции Tl^+ на платине $(\partial N / \partial \theta)_E < 0$ этот член превалирует и сопротивление электрода возрастает. В случае атомов меди наблюдается обратная картина: $(\partial N / \partial \theta)_E > 0$. При таком подходе не учитывается, однако, что коэффициент рассеяния также может измениться при адсорбции меди.

4.4.2.4. Адсорбция Sn (IV)¹

Система Pt - Sn представляет большой интерес, так как каталитическая активность платиновых электродов, поверхность которых модифицирована оловом, в процессах электроокисления ряда органических соединений значительно возрастает [391]. Интерес к адсорбции олова и кинетике этого процесса на Pt - электроде, а также к свойствам сплавов Pt-Sn сохраняется до настоящего времени.

В [367] было показано, что на домнослойных осадках олова адсорбция кислорода наблюдается при более катодных потенциалах, чем на поверхности чистой платины. С помощью мессбауэровской спектроскопии сделан вывод, что олово адсорбируется на Pt в виде нейтральных частиц и что связь Pt-Sn упрочняется при сдвиге потенциала в анодном направлении.

Адсорбция Sn (IV) была изучена [262] на пленках Pt при потенциалах положительнее стандартного потенциала системы Sn/Sn^{4+} ($E_{Sn/Sn^{4+}}^0 = 0,01$ В) из растворов 5М $H_2SO_4 + 3,4 \cdot 10^{-2}$ М Sn (IV). Высокая концентрация кислоты применялась для того, чтобы избежать гидролиза $Sn(SO_4)_2$. Для работы использовали только свежеприготовленные раство-

¹ Природа частиц, присутствующих в растворе четырехвалентного олова, в результате комплексообразования с анионами SO_4^{2-} или частичного гидролиза может быть сложной. Поэтому для обозначения частиц олова в растворе используется символ Sn(IV).

ры. Перед снятием кривых электрод выдерживался при потенциале 0,05 В в течение 5 мин.

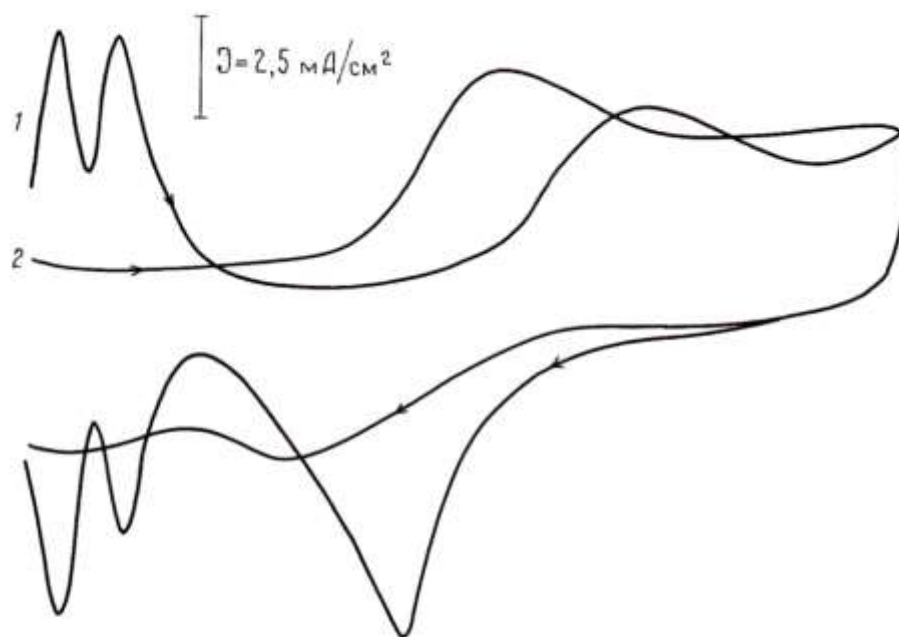
На рис.4.28 представлены потенциодинамические кривые тонкопленочного платинового электрода и кривые изменения его сопротивления в присутствии адатомов Sn. Из анодной ветви I , E_t - кривой в водородной области следует, что адатомы олова практически в одинаковой мере ингибируют адсорбцию обеих форм адсорбированного водорода и в пределе полностью вытесняют атомарный водород, что может отвечать $\theta_{Sn}=1$. При потенциале 0,8 В наблюдается пик десорбции адатомов. Как видно на рис.4.28а, в кислородной области I , E_t - кривая в растворе с добавкой Sn (IV) не совпадает с кривой в растворе фона. Аналогичная картина наблюдается и для ΔR , E_t -кривой (рис.4.28б). Это свидетельствует о том, что адатомы олова не десорбируются полностью с поверхности платинового электрода в ходе анодной развертки. Это заключение подтверждается также тем, что заряд, идущий на адсорбцию водорода, в растворе с ионами олова меньше, чем в растворе фона. На катодной ветви потенциодинамической кривой пик десорбции кислорода с поверхности Pt смещается в катодном направлении с увеличением количества адсорбированного олова. Потенциодинамические кривые тонкопленочных Pt – электродов в присутствии ионов олова имеют тот же самый вид, что и кривые для массивной платины.

Адсорбция олова, как и адсорбция таллия на Pt, при потенциале 0,05 В увеличивает сопротивление тонкопленочного Pt - электрода. Увеличение сопротивления наблюдается и после того, как заполнение достигает моно-слоя, что особенно заметно при потенциалах $E_t < 0,15$ В. Это происходит, возможно, вследствие образования поверхностного сплава олова с платиной, которое протекает медленно во времени (на возможность образования сплавов Sn-Pt указано в [392]). Эту особенность поведения адатомов олова на платине не удастся обнаружить с помощью потенциодинамических

кривых. На катодной ветви ΔR , E_t - кривой в двойнослойной области сопротивление тонкопленочного Pt - электрода в присутствии олова несколько меньше, чем в растворе фона. Возможно, адатомы уменьшают сопротивление электрода в условиях, когда образование поверхностного сплава Sn-Pt еще не происходит.

Адсорбция олова на гладком Pt - электроде практически необратима. Так, при потенциале 0,7 В скорости адсорбции и десорбции очень малы. Степень заполнения оловом практически не изменяется, если электрод выдерживать при этом потенциале. Десорбция олова при потенциалах, больших 0,8 В, происходит следующим образом: вначале наблюдается быстрое удаление некоторого количества адатомов, а затем происходит медленное растворение адсорбированного слоя в течение нескольких минут.

a



б

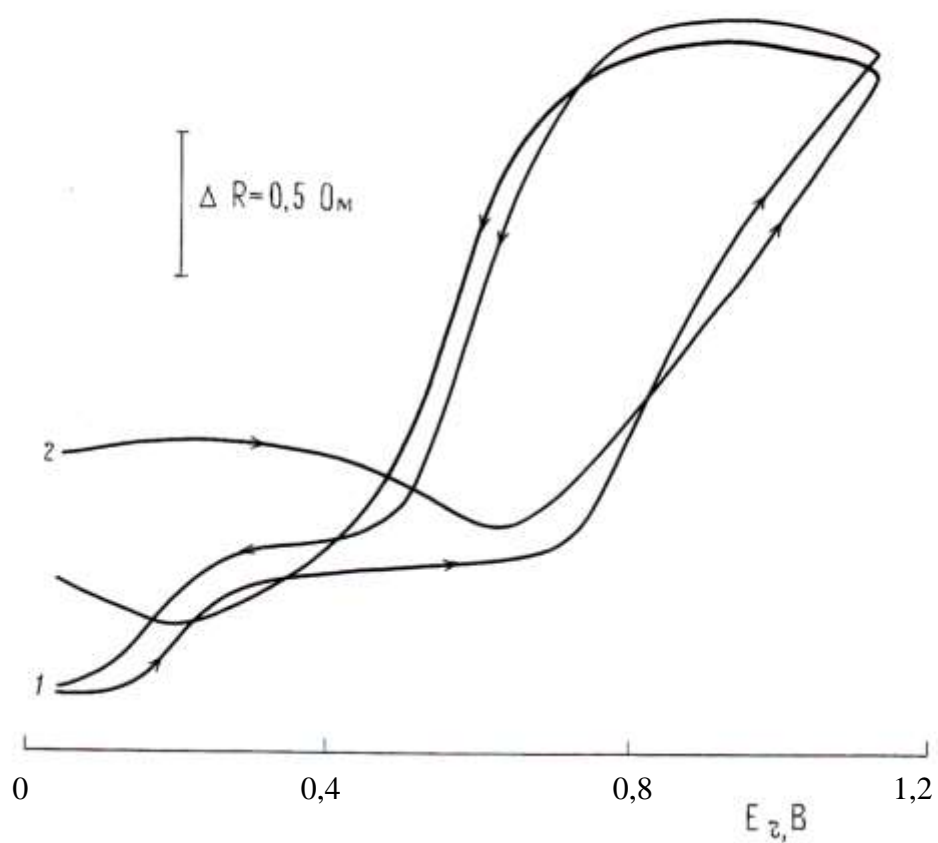


Рис.4.28. Потенциодинамические (а) и резистометрические (б) кривые платинового электрода в растворах 5М H_2SO_4 (1) и 5М H_2SO_4 + $3,4 \cdot 10^{-2}\text{M}$ Sn (IV) (2).

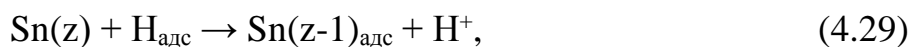
Зависимость $\theta\text{-lg}\tau$ в области средних заполнений линейна. Величина αf в среднем составляет около 2,5 для потенциалов $E_r \leq 0,20$ В и около 3,5 при $E_r \geq 0,30$ В для всех изученных концентраций Sn (IV). Значения αf увеличиваются при $E_r > 0,50$ В. Очевидно, что процесс адсорбции олова на гладком платиновом электроде описывается уравнением Рогинского-Зельдовича

$$V_{\text{адс}} = K_{\text{адс}} \cdot c \cdot \exp(-\alpha f \theta) \quad (4.27)$$

Скорость адсорбции Sn зависит от потенциала электрода. Со сдвигом потенциала от 0,10 В в анодную сторону скорость адсорбции олова увеличивается, затем проходит через максимум при 0,28 В и уменьшается при потенциалах $E_r > 0,30$ В. Такая экстремальная зависимость скорости адсорбции олова, возможно, объясняется следующим образом. В двойно-слойной области потенциалов в отсутствие адсорбированного водорода лимитирующей стадией образования адатомов олова является адсорбция $\text{Sn}(z)$ с переносом заряда



где z - степень окисления олова в исходной адсорбирующейся частице. В присутствии адсорбированного водорода образование адатомов олова, очевидно, может происходить за счет реакции взаимодействия ионов олова с адатомами водорода



Скорость адсорбции олова из растворов Sn^{2+} значительно выше, чем скорость осаждения Sn из растворов, содержащих Sn (IV), лимитируется диффузией. Из этого следует, что частицей $\text{Sn}(z)$ может быть или Sn (IV) или Sn (III).

Если константа скорости реакции (4.29) много меньше константы скорости реакции (4.28), то в водородной области, когда наиболее энергетически выгодные для адсорбции места заняты атомарным водородом, ад-

сорбция олова может замедляться. Наблюдаемое явление уменьшения скорости адсорбции в водородной области характерно и для других катионов.

4.4.2.5. Адсорбция серебра на пленках платиновых металлов

Достаточно большое число работ посвящено адсорбции серебра на металлах платиновой группы.

В ряде работ [393-403] было обнаружено, что процесс электроосаждения и растворения серебра на поликристаллических платиновых металлах не является полностью обратимым. Предполагалось, что причиной необратимости может быть осаждение серебра на окисленную поверхность платины [394]. Образующиеся слои Pt-O-Ag имеют изолирующие свойства и ингибируют растворение серебра, осажденного на платине.

Беккер [395] установил, что серебро остается после растворения на платине в виде частично разрушенных кристаллитов, и обнаружил механические потери серебра при определенных условиях.

В работах [402,403] наблюдалась лишь незначительная разница в зарядах при осаждении и растворении серебра, которую объясняли вкладом заряда двойного электрического слоя.

В случае предварительно окисленных электродов восстановление окислов и механические потери могут быть причиной несовпадения количества электричества при осаждении и растворении серебра. Наличие в растворе поверхностно-активных примесей также может быть одной из причин несовпадения зарядов в процессе осаждения и растворения серебра. В [398] установлено, что в результате многократного окисления и восстановления поверхности Pt - электрода, сопровождающего осаждение и снятие серебра, происходит накопление и упрочнение поверхностных оксидов платины.

Систематическое исследование поведения адатомов серебра на Pt/Pt – электродах, осажденных при разных потенциалах, позволило установить

образование двух типов адатомов серебра, отличающихся энергиями связи и степенью обратимости адсорбции [404]. В процессе образования каждого адатома серебра участвует 1 электрон, т.е. адсорбция ионов Ag^+ протекает с полным переносом заряда.

Изучение этого процесса для тонкопленочных электродов имеет большое значение в связи с проблемами гальванических процессов серебрения, кулонометрического анализа и хемотроники [405-407].

Исследования на тонкопленочных электродах [257] проводились в растворе $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4 + x\text{M Ag}_2\text{SO}_4$ (где $x = 10^{-7} \div 2 \cdot 10^{-5}$) в интервале потенциалов от 0,05 до 1,5 В для Pt, от 0,3 до 1,2 В для Rh и от 0,3 до 1,4 В для Pd. При исходном потенциале $E_r = 0,05$ В вводилась добавка сульфата серебра требуемой концентрации, электрод выдерживался до достижения устойчивого во времени значения сопротивления и вновь регистрировались потенциодинамическая и резистометрическая кривые в исследуемом растворе со скоростью 5 мВ/с (рис.4.29).

Как и в случае массивных металлов, на анодной ветви I , E_r - кривой (рис.4.29а) наблюдаются два пика десорбции серебра, отвечающие растворению полислоя и монослоя серебра. При этих же потенциалах наблюдаются перегибы на анодной ветви ΔR , E_r - кривой (рис.4.29б). Анодные ветви потенциодинамических (рис.4.29а) и резистометрических (рис.4.29б) кривых, полученных для исследуемых растворов (кривые 2-7) и раствора фона (кривая 1), совпадают при потенциале 1,3 В (для Pt и Pd) и 1,0 В (для Rh). Таким образом, хотя в присутствии серебра адсорбция кислорода начинается при более анодных потенциалах, чем в растворе фона, при потенциалах $E_r \geq 1,3$ В (Pt, Pd) и $E_r \geq 1,0$ В (Rh) адсорбировано одинаковое количество кислорода как в растворе фона, так и в растворе с добавкой Ag^+ .

Поверхностная концентрация адатомов серебра, а, следовательно, и степень заполнения рассчитывались из площади под пиком десорбции адатомов серебра, за вычетом площади под кривой фона, отвечающей адсорбции кислорода.

Серебро, осажденное на платине при потенциалах $0 \div 0,45$ В, вытесняет адсорбированный водород, причем слабосвязанный - в первую очередь. Для полной десорбции водорода требуется такое количество серебра, которое при равномерном заполнении поверхности составило бы 1,4 монослоя. В случае Pd адатомы серебра подавляют адсорбцию водорода преимущественно на местах с высокой энергией связи.

Результаты потенциодинамических и резистометрических измерений показывают, что на тонкопленочных электродах возможен островковый механизм адсорбции. В присутствии серебра в растворе пик тока на I, E_t - кривых (рис.4.29а, кривая 1) и второй перегиб на $\Delta R, E_t$ - кривых (рис.4.29б, кривая 2), отвечающие фазовому выделению серебра, появляются до того, как достигают максимальной величины пик тока и ΔR , отвечающие монослою серебра. Это позволяет сделать заключение, что осаждение фазовых слоев серебра предшествует окончательному завершению формирования монослоя и протекает по островковому механизму.

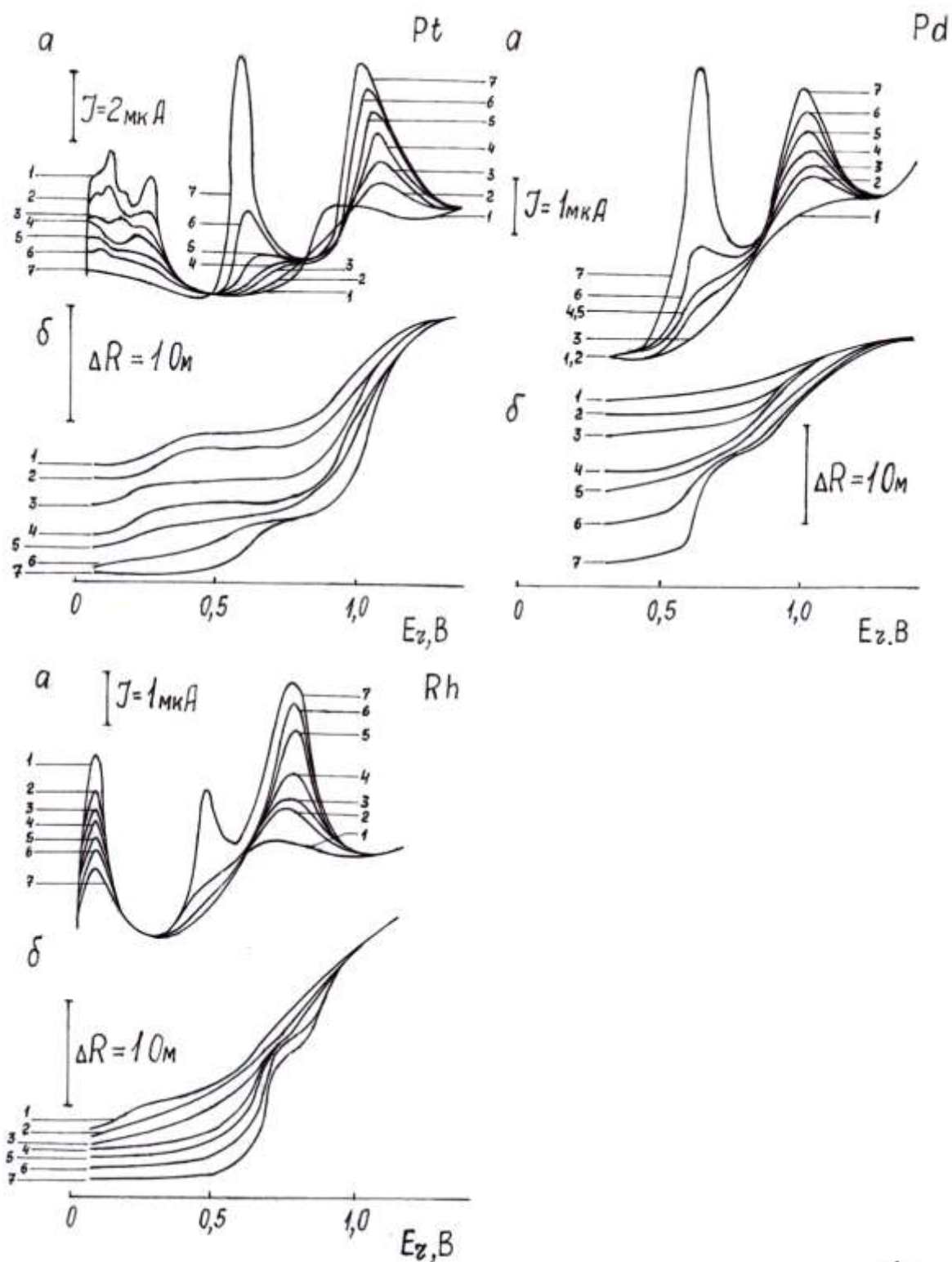


Рис.4.29. Потенциодинамические (а) и резистометрические (б) кривые тонкопленочных электродов в растворах 0,5M H_2SO_4 (1) и 0,5M $H_2SO_4 + xM Ag_2SO_4$ (2-7), где $x = 6 \cdot 10^{-4}$ (Pt), $5 \cdot 10^{-6}$ (Rh), $7 \cdot 10^{-6}$ (Pd) с разным временем выдержки при исходном потенциале, с: 30(2), 60(3), 90(4), 120(5), 150(6), 180(7).

На рис.4.30а приведены кривые зависимости приращения проводимости ($\Delta\sigma$) тонкопленочных платинового (1), родиевого (2) и палладиевого (3) электродов от заряда (Q), пропорционального количеству адсорбированного серебра. Q , находили интегрированием площади под $I; E_t$ - кривой, отвечающей десорбции серебра. На кривых можно выделить два линейных участка, отвечающих монослойному и фазовому осаждению серебра, и нелинейный участок, отвечающий переходной области. Если считать, что наклон $\Delta\sigma, Q$ - кривой отражает преимущественное влияние того или иного эффекта на проводимость тонкопленочного электрода, то очевидно, что при адсорбции полислоев серебра эффект изменения толщины слоя проводимости становится определяющим.

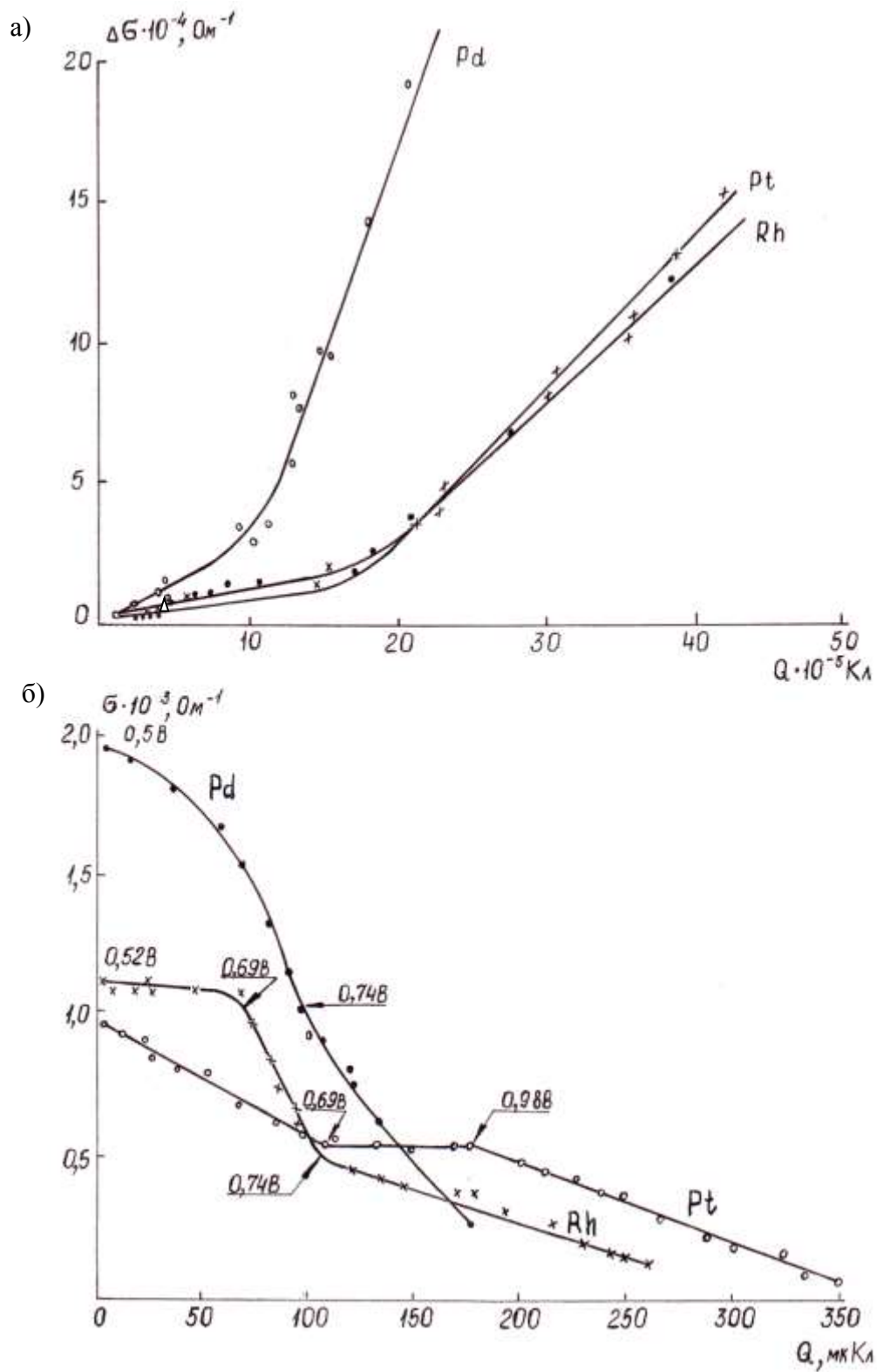


Рис. 4.30. Зависимость проводимости тонкопленочных Pt, Rh и Pd электродов от количества электричества при адсорбции (а) и десорбции (б) серебра по данным рис.4.29.

В простейшем случае существует прямая связь между проводимостью, количеством пропущенного электричества и изменением толщины пленки. Для установления такой связи были построены σ , Q -кривые (рис.4.30б) для тонкопленочных Pt (1), Rh (2) и Pd (3) - электродов в растворе $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-5}\text{M Ag}_2\text{SO}_4$. Кривые характеризуются тремя линейными участками, связанными с растворением фазового и адсорбированного серебра. Физическую картину растворения серебра можно представить как обратную при его осаждении: вначале растворяется фаза серебра в интервале потенциалов 0,56-0,69 (Pt), 0,52-0,69 (Rh) и 0,50-0,74 В (Pd). Следующий участок σ , Q - кривых характеризуется дальнейшим растворением фазы и растворением серебра, слабо связанного с поверхностью резистивного электрода: 0,69-1,04 (Pt), 0,69-0,74 (Rh) и 0,74-0,94 В (Pd). На поверхности электрода остаются островки серебра, с десорбцией которых и связан последний участок σ , Q - кривых: 1,04-1,4 В (Pt); 0,74-1,0 В (Rh) и 0,94-1,16 В (Pd).

4.5. Адсорбция органических соединений на тонкопленочных металлических электродах

К настоящему времени установлены основные закономерности адсорбции органических соединений на различных металлах, исследовано влияние природы адсорбирующегося вещества, потенциала, состава раствора, природы и модификации поверхности металлов на механизм и кинетику адсорбции [408, 409]. Основной целью и мотивацией этих исследований было и остается выяснение механизма процессов, протекающих в топливных элементах и при электросинтезе органических соединений, решение проблемы защиты металлов от коррозии и оптимизации процессов электроосаждения металлов и сплавов. Для золота и серебра адсорбция органических соединений обычно обратима, используемые для изучения адсорбции методы и подходы родственны развитым для ртути и ртутеподоб-

ных металлов. Однако на платиновых металлах адсорбция сопровождается каталитическими превращениями адсорбирующихся молекул и в подавляющем большинстве случаев необратима.

Успехи в изучении адсорбции органических веществ на каталитически активных электродах связаны с развитием и совершенствованием таких современных экспериментальных методов исследования, как импульсные потенциостатические и гальваностатические, методы электроокисления и электровосстановления в адсорбированном слое, метод радиоактивных индикаторов в сочетании с электрохимическими измерениями, а затем – оптические и другие физические методы, а в последнее время также зондовые методы.

Ники и Ширато [129] изучили влияние *n*-пентанола и бензойной кислоты на сопротивление золотых тонкопленочных электродов и установили, что максимальные изменения удельного сопротивления происходят при потенциале нулевого заряда. Разность *R*, *E*-кривых в растворе органического вещества и в растворе фона в первом случае имеет минимум, а во втором – максимум при потенциале ~0,3 В (н.к.э.). Кривые зависимости разности сопротивления от потенциала аналогичны по форме кривой зависимости степени заполнения от потенциала. Наблюдаемые противоположные по знаку эффекты при адсорбции *n*-амилового спирта и бензойной кислоты на сопротивление указывают, видимо, на роль взаимодействия золота с диполями воды, которые вытесняются адсорбатами.

Более подробно исследование адсорбции *n*-пентанола на тонкопленочном Au-электроде методами поверхностной проводимости и дифференциальной емкости проведено в работе [150]. Зависимость $\Delta R/R$ от потенциала и степени заполнения поверхности θ органическим веществом была представлена в виде:

$$\Delta R/R = K_{\theta}\theta + K_w(N'_{\uparrow} - N'_{\downarrow}) + K_q\{q_m + [C'(1-\theta) + C_o\theta] \cdot (E - E_m)\}, \quad (4.30)$$

где E_m - потенциал максимальной адсорбции; C_0 и C' - дифференциальная емкость для $\theta=0$ и $\theta=1$, соответственно; K_θ - константа, связанная с величиной сечения рассеяния электронов проводимости молекулой органического вещества на поверхности; $N'\uparrow$ и $N'\downarrow$ - количества диполей растворителя противоположных ориентаций в присутствии органического вещества. Уравнение (4.30) учитывает вклады в $\Delta R/R$ эффекта поля, эффекта рассеяния электронов проводимости органическим адсорбатом и дисперсионного эффекта при переориентации молекул растворителя у поверхности электрода. Количественное использование уравнения (4.30) ограничено отсутствием значений K_w и K_q . Кроме того, как отмечалось выше, роль воды в электрическом сопротивлении пленок требует дополнительного исследования.

По данным работы [150], адсорбция пентанола из раствора 0,04М KF+xМ C₅H₁₁ОН ($0,05 \leq x \leq 0,15$) приводит к небольшому уменьшению сопротивления тонкопленочного Au-электрода, зависящему от концентрации адсорбата. Минимум на ΔR , E-кривой в области адсорбции C₅H₁₁ОН наблюдается при том же потенциале, что и минимум на кривых дифференциальной емкости. Ввиду того, что сопротивление при постоянном θ не зависит от потенциала, величина ΔR обусловлена только увеличением θ пентанола. Предполагается, что основной причиной изменения сопротивления при адсорбции является замещение молекул растворителя на поверхности молекулами C₅H₁₁ОН и изменение связанного с этим процессом свободного заряда поверхности. На основе этого предположения можно качественно объяснить форму $\Delta R/R$, E-кривой в присутствии пентанола.

Адсорбция тиомочевина (ТМ) на тонкопленочном Pt-электроде в области E_r 0,05-0,8 В приводит к резкому увеличению сопротивления [256]. Для установления причины этого эффекта изучено влияние мочевины и H₂S на сопротивление пленки. Показано, что увеличение сопротивления

обусловлено адсорбцией адатомов серы, которые образуются при деструкции связи C-S в ТМ. Между $\Delta R/R$ и θ_{TM} реализуется линейная зависимость в области $\theta_{\text{TM}} = 0,2-0,8$.

Добавление ТМ к раствору фона в интервале потенциалов от 0,05 до 0,8 В в ходе линейной развертки потенциала приводит к скачкообразному повышению сопротивления пленки (рис.4.31а, кривая 2). Этот скачок мало зависит от концентрации ТМ (от 10^{-3} до 10^{-6} М/л). После скачка происходит постепенное увеличение сопротивления пленки в ходе циклирования потенциала ($E_r = 0,05-1,0$ В). Последний эффект, вероятно, определяется главным образом упрочнением связи ТМ с платиной, а не дальнейшей адсорбцией. Для проверки этого предположения раствор, содержащий ТМ, заменялся раствором фона после второго цикла и снималась R, E_r - кривая (рис.4.30а, кривая 2х). Затем эта замена была повторена еще раз.

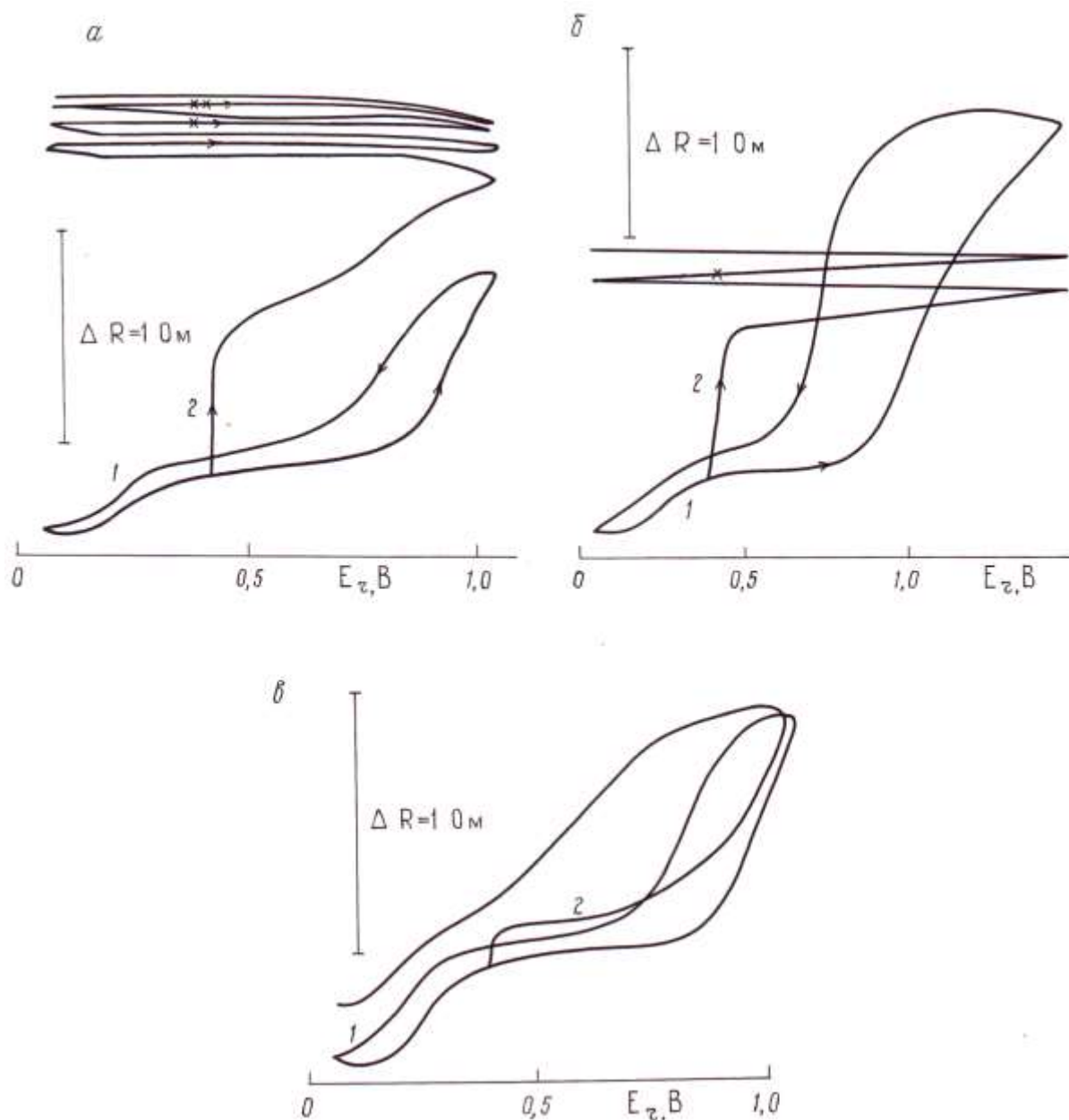


Рис. 4.31. Резистометрические кривые Pt-электрода в 0,5M H₂SO₄ (1) и после добавления к раствору фона 2·10⁻⁵ М/л CS(NH₂)₂ (а, 2), H₂S (б, 2) и 2·10⁻⁵ М/л CO(NH₂)₂ (в, 2); x – ΔR, E_г – Кривые после замены растворов, содержащих CS(NH₂)₂ (а) и H₂S (б), на чистый раствор фона; xx – то же после двукратной замены раствора, содержащего ТМ (а), на раствор фона.

Рис.4.31 показывает, что сопротивление пленки всегда увеличивается с увеличением числа циклов, т.е. фактически со временем. Этот эффект связан, вероятно, с постепенным упрочнением связи адсорбата с поверхностью, причем скорость упрочнения связи зависит от потенциала электрода.

При выдерживании электрода при 0,4 В в течение 5 минут изменение сопротивления становится сравнительно небольшим. Если переключить потенциал скачкообразно с 0,4 В на 0,96 В и выдержать электрод при 0,96 В в течение 30 секунд, то при последующем переходе к $E_r = 0,4$ В отмечается существенное увеличение R . С другой стороны, при переключении потенциала с 0,4 В на 0,05 В и возвращении к $E_r = 0,4$ В какого-либо изменения R замечено не было. Это означает, что скорость упрочнения связи при $E_r = 0,96$ В существенно выше, чем при $E_r = 0,4$ В и не зависит от потенциала при $E_r < 0,4$ В. Вероятно, имеет место очень сильная адсорбция и главными причинами повышения R в присутствии ТМ являются, по-видимому, эффекты поверхностного рассеяния и связывания электронов зоны проводимости.

В [410] показано, что адсорбция ТМ сопровождается разрывом связи С-С и образованием по крайней мере двух типов частиц - углеродсодержащей (возможно, $[(NH_2)_2-C]_{адс}$) и $S_{адс}$. Можно показать, что изменение R при адсорбции ТМ связано, глазным образом, со вторым типом частиц. Такой вывод подтверждается опытом, в котором вместо ТМ в ячейку вводили насыщенный сероводородом раствор серной кислоты (рис.4.31б). Как видно из сравнения рис.4.31а и 4.31б, влияние сульфид-ионов и ТМ на сопротивление платиновой пленки аналогично. В то же время при добавлении мочевины (рис.4.31в) наблюдается относительно небольшое изменение R .

Опыты с заменой исследуемого раствора на раствор фона в согласии с данными [410] показывают, что ТМ не десорбируется в области потенциалов 0,05-1,0 В или, во всяком случае, не происходит заметной десорбции частиц, обозначенных через $S_{адс}$ и ответственных за основное изменение сопротивления пленки. Изменение сопротивления, вызванное десорбцией хемосорбированных частиц, начинается при $E_r \geq 1,0$ В. Десорбция $S_{адс}$ вызвана их окислением. При $E_r = 1,5$ В окислительная десорбция ТМ проис-

ходит быстро и практически полно и потому электрод очищался от ТМ при этом потенциале.

Окислительная десорбция при $E_r \geq 1,0$ В была использована для получения количественной зависимости между изменением сопротивления (ΔR) и количеством адсорбированной ТМ. С этой целью потенциодинамические I, E_r - и R, E_r - кривые были измерены в интервале 0,05-1,4 В в электролите фона на Pt - электроде с адсорбированной на нем ТМ. С каждым циклом поляризации сопротивление уменьшается и R, E_r - кривые приближаются к кривой для чистого Pt - электрода (рис.4.32а). Количество адсорбированного водорода определялось из I, E_r - кривой; оно увеличивалось с каждым циклом. Принимая, что между степенью адсорбции водорода (θ_H) и степенью адсорбции ТМ (θ_{TM}) справедливо соотношение $\theta_H = 1 - \theta_{TM}$, можно получить зависимость изменения сопротивления ΔR при $E_r = 0,05$ В от степени покрытия поверхности адсорбатом (θ_{TM}). Изменение сопротивления пленки в первом приближении должно быть пропорционально количеству частиц адсорбата на поверхности электрода, т.е. степени покрытия поверхности адсорбатом θ :

$$\frac{\Delta R}{R} = k \cdot \theta \quad (4.31)$$

Взяв значения ΔR при $E_r = 0,05$ В (рис.4.31а) и определив θ_{TM} из одновременно измеренных I, E_r - кривых, можно построить зависимость $\frac{\Delta R}{R}, \theta_{TM}$ (рис.4.32в). Как видно из этого рисунка, соотношение (4.31) выполняется в широком интервале заполнений θ_{TM} .

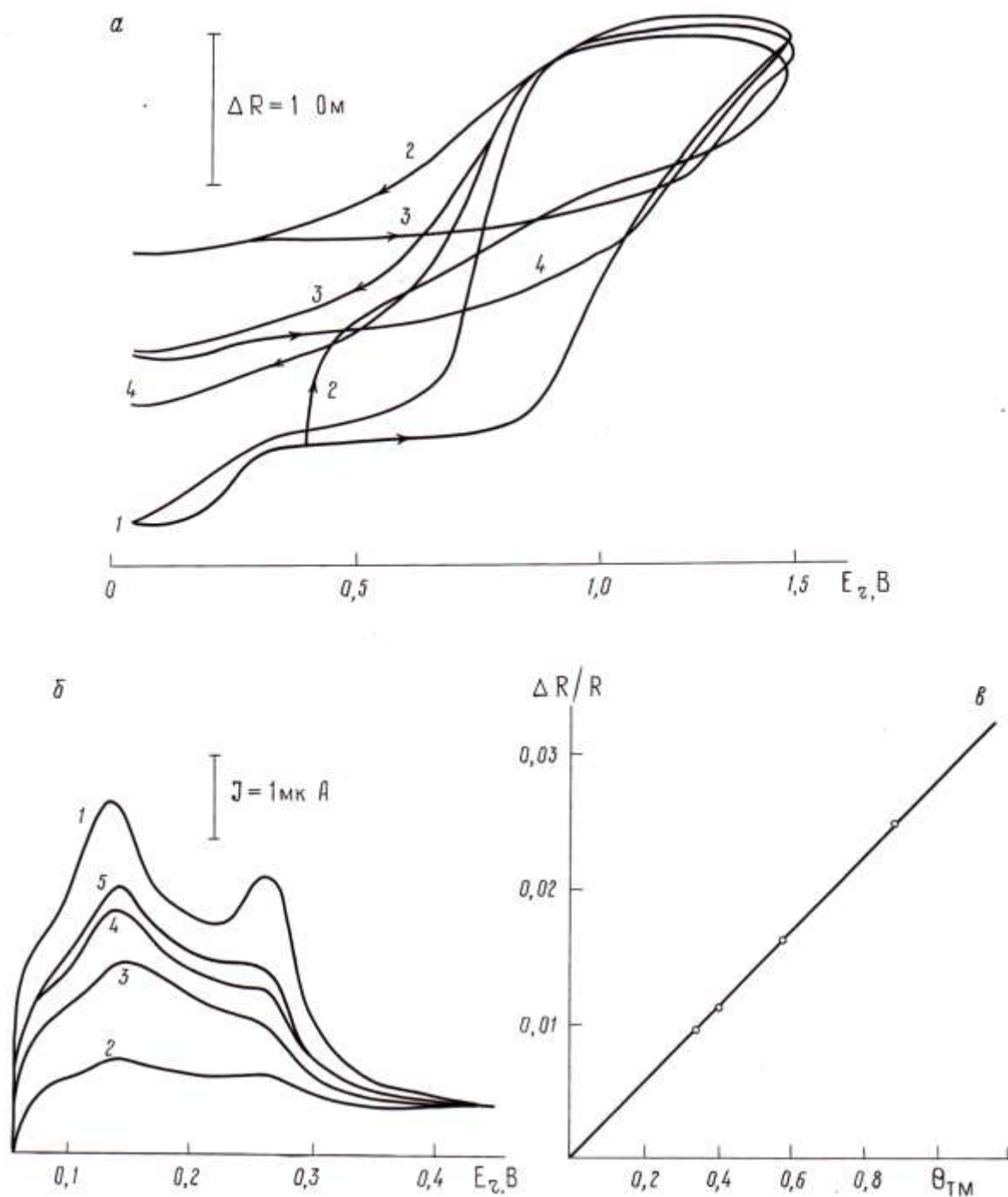


Рис. 4.32. ΔR , E_r (а) и I , E_r (б) кривые Pt-электрода в 0,5M H_2SO_4 (1) и после добавления ТМ для первого (2), второго (3) и третьего (4) циклов поляризации; в- зависимость приращения сопротивления от степени заполнения при адсорбции тиомочевины.

Учитывая сложный характер продукта хемосорбции ТМ и различные скорости удаления частиц адсорбата разной природы, этот результат мож-

но истолковать, если предполагать определяющее влияние частиц $S_{\text{адс}}$ на изменение сопротивления. Линейная зависимость между $\frac{\Delta R}{R}$ и θ была обнаружена также при адсорбции сульфид-иона.

Из приведенных данных видно, что изменение сопротивления при хемосорбции серы хотя и велико, но все же меньше, чем при хемосорбции монослоя кислорода (рис.4.31б). При хемосорбции Γ (рис.4.8, кривая 4) также происходит резкое возрастание сопротивления пленки платины, однако и в случае Γ эффект меньше, чем при образовании монослоя кислорода. Таким образом, хемосорбция кислорода оказывает более сильное влияние на электронное состояние пленок платины, чем хемосорбция сильно поверхностно-активных анионов.

Малая зависимость ΔR от потенциала при адсорбции монослоя кислорода (1,6 - 0,8 В на рис.4.31б) и при хемосорбции серы (0,05-1,0 В на рис.4.31а), а также иода (0,05-0,4 В на рис.4.8) указывает, вероятно, на то, что в сформировавшемся хемосорбционном слое коэффициент частичного переноса заряда для указанных адсорбатов мало зависит от потенциала электрода.

Определенное сходство в характере изменения сопротивления было обнаружено и при адсорбции унитиола (2,3-димеркаптопропансульфоната натрия) на платиновом тонкопленочном электроде [278]. В этой системе, по-видимому, со временем происходит разрыв C-S связи и образование двух типов частиц – углеродсодержащей и серусодержащей, а также возникновение труднорастворимой фазовой пленки. Последняя, однако, не является сплошной, поскольку в ее присутствии сохраняется некоторая адсорбция водорода и кислорода.

Адсорбция 1-норборн-5-ен-2-ил-спиртов и производных феноксиуксусных кислот была изучена методом резистометрии на пленках Pt и Au в [277]. Любопытно, что в этих системах наблюдалось больше особенностей

на резистометрических кривых, чем на потенциодинамических. На пленках Pt при потенциалах $>0,85$ В адсорбция указанных соединений приводила к уменьшению сопротивления, тогда как эти соединения увеличивали сопротивление пленок золота во всем диапазоне потенциалов. Видимо, эффект на платине связан с вытеснением адсорбированного кислорода.

Группа Бона [161-163] изучила адсорбцию органических соединений гомологического ряда алкантиолов $C_nH_{2n+1}SH$ с $2 < n < 16$ на пленках золота методом поверхностной проводимости. Увеличение сопротивления пленки не зависело от длины алкильной цепи. Это означает, что основное влияние на сопротивление оказывает взаимодействие атома S алкантиола с атомом Au, тогда как влияние не связанной с поверхностью частью молекулы не столь значительно. Этот вывод был подтвержден измерениями с другими органическими адсорбатами – паразамещенными бензилтиолами, пиридином, феноксид-ионом и додекансульфонатом. Последние три адсорбата вообще оказывали очень слабый эффект. Связь бензилтиола с золотом менее полярна, чем в случае алкантиолов. Именно поэтому, как полагают авторы, и эффект был меньше, чем в случае алкантиолов. Таким образом, можно полагать, что образование поверхностных диполей усиливает диффузное рассеяние электронов проводимости. Интересно, что в то время, как сопротивление изменялось практически одинаково для алкантиолов с разной длиной цепи, диэлектрический отклик этих тиолов, полученный одновременно методом поверхностного плазмонного резонанса (SPR), почти линейно изменялся с длиной цепи. Найденное нелинейное изменение сопротивления с ростом адсорбции тиолов объяснялось изменением подвижности цепей и структурной перестройкой при достижении предельного покрытия. Адсорбция гексадекантиола на Au пленке позволяет в принципе выяснить, как морфология и поверхностные электронные состояния влияют на рассеяние электронных волновых пакетов, ответственное за наблюдаемые изменения поверхностной проводимости. Изучение адсорб-

ции алкантиолов чрезвычайно важно для развития молекулярной электроники, а контакты металл - молекула алкантиола – металл являются удобной моделью молекулярной проволоки.

Винкес, Шумахер и Отто [155] изучили адсорбцию урацила на пленке Ag(100). Урацил сильно хемосорбируется на серебре и увеличивает сопротивление пленки при менее анодных потенциалах, чем это происходит в растворах 0,05 М KClO₄. Отмечен фазовый переход в слое урацила в некотором интервале потенциалов.

4.6. Резистометрическое изучение тонкопленочных Ir/Ti-электродов

Поведение пленок иридия существенно отличается от поведения пленок других платиновых металлов.

Как видно из рис.4.33, на потенциодинамических кривых в этой системе в ходе циклирования потенциала появляется обратимый максимум тока сложной формы в кислородной области, зависящий от массы иридиевой пленки [229]. Удельное сопротивление пленок зависит от их толщины (рис.4.34). Одновременные измерения резистометрических кривых (рис.4.35) на подвергнутом многократной анодно-катодной активации электроде показывают, что до 0,98 В адсорбция кислорода сопровождается ростом сопротивления, а затем сопротивление уменьшается, особенно значительно и резко при потенциалах, больших 1,2 В. При этом происходят, вероятно, и существенные структурные изменения в пленке, на что указывает сильно выраженный гистерезис между анодным и катодным ходами кривых.

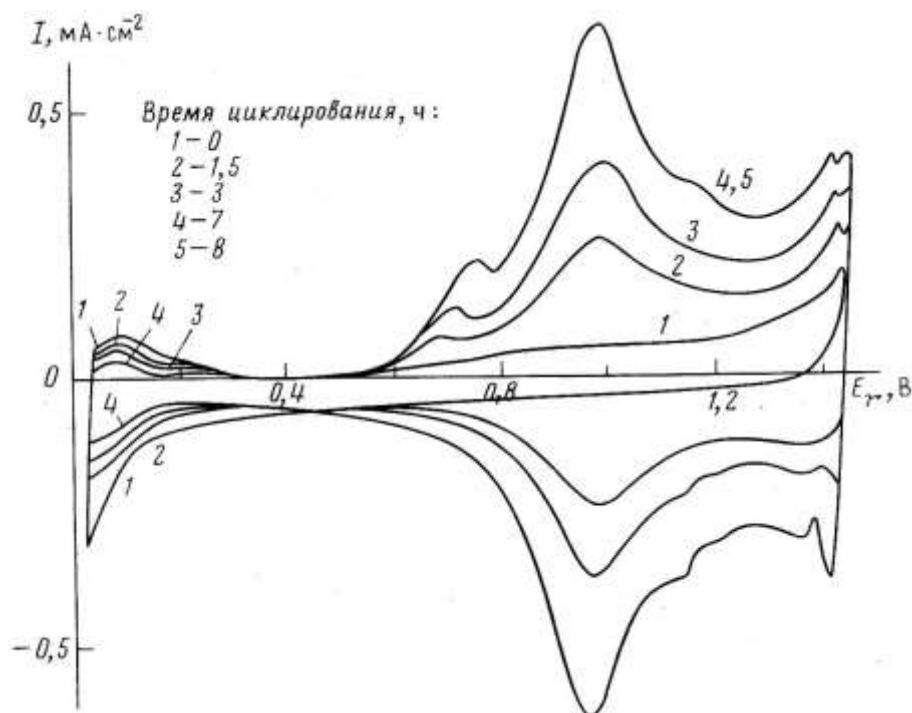


Рис. 4.33. Влияние количества циклов на циклическую потенциодинамическую I , E_r - кривую тонкопленочного Ir/Ti-электрода ($m_{Ir} = 0,06 \text{ мг/см}^2$) в $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$; $v = 0,025 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

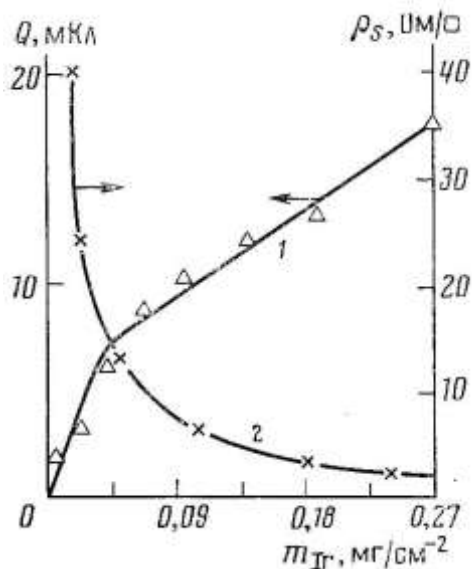


Рис. 4.34.

Рис. 4.34. Зависимость количества электричества Q , затраченного на окисление разработанных тонкопленочных Ir/Ti-электродов при смещении потенциала от 0,5 до 1,2 В, и удельного поверхностного сопротивления ρ_s от толщины пленки Ir.

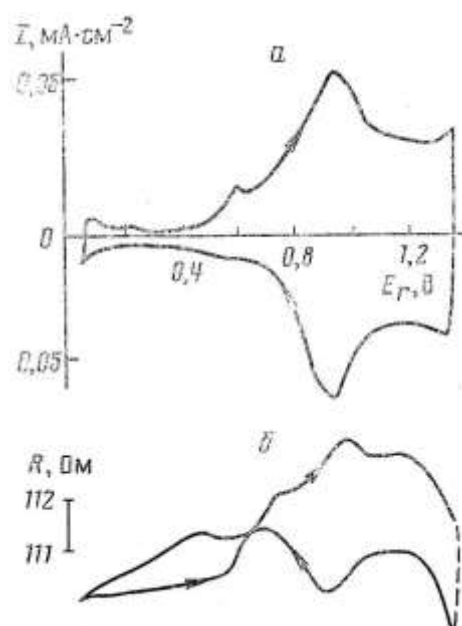


Рис. 4.35

Рис. 4.35. I , E_r - (а) и R , E_r - кривые (б) разработанных тонкопленочных Ir/Ti-электродов в $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$; $v = 0,025 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Известно [411], что сопротивление оксидов иридия в исследованном интервале потенциалов может меняться на четыре порядка – от 10^{-2} до 10^2 Ом/см². Одновременно необходимо учитывать и изменение дефектности оксидов и переход к образованию диоксида иридия. Таким образом, наблюдаемое изменение сопротивления можно объяснить дефектной структурой оксидов и образованием оксида высшей валентности с электронной проводимостью [412].

4.7. Сопротивление пленок, электротражение и эффект Холла

Андерсон и Хансен [131,132] впервые продемонстрировали возможности совместного использования методов поверхностной проводимости и светоотражения для изучения свойств электродных поверхностей. Измерения на пленках золота позволили показать, что эти два метода дают независимую дополнительную информацию. Изменение относительной проводимости пропорционально относительному изменению свободного электронного заряда поверхности при отсутствии специфической адсорбции ионов раствора. Отражение света, в том числе и электроотражение, наблюдаемое при модуляции электродного потенциала, также пропорционально этой величине. Это соотношение слегка нарушается только при протекании значительных фарадеевских токов выделения водорода. Величины проводимости и электроотражения изменялись синхронно в присутствии специфически адсорбированных ионов I⁻. Чувствительность к заполнению поверхности адсорбатом и характер изменения этих величин были, однако, различными.

Измерения на оптически прозрачных пленочных электродах были проведены с использованием метода внутреннего отражения [132]. Расчеты на основании модели свободного электронного газа были использованы для интерпретации экспериментальных данных. Электроотражение вызвано, в первую очередь, межзонными электронными переходами, тогда как

проводимость меняется благодаря изменению средней плотности свободных электронов и рассеянию электронов проводимости адсорбированными частицами. Сопоставление рассчитанных и опытных кривых электроотражения было выполнено на пленке золота толщиной 6,1 нм в растворе 0,1M Na₂SO₄ + 0,1M KI (pH 4). Проводимость изменяется более быстро при десорбции ионов иода, чем предсказывает теория, тогда как изменения электроотражения лишь слегка превышают рассчитанные величины. Экспериментальные и теоретические кривые лучше согласуются в инфракрасной области, чем в ультрафиолетовой. Различия были объяснены такими возможными вкладами, как изменения показателя преломления в двойном слое, влияние шероховатости поверхности и рассеяния поверхностью свободных электронов. Подобный анализ был выполнен при адсорбции ионов Cs⁺. Эти ионы вызывали сильное уменьшение проводимости. Электроотражение, хотя и увеличивалось, но менее значительно, чем предсказывала теория. Ионы Na⁺, K⁺, Li⁺ давали лишь небольшие эффекты в соответствии с их слабой адсорбируемостью.

Сопоставление эффектов электроотражения и проводимости должно быть проведено с учетом современных теоретических представлений, как это делается при трактовке результатов измерений в газовой фазе [108, 413].

Измерения коэффициента Холла проводились на тонких металлических пленках при адсорбции различных газообразных адсорбатов [414, 415]. Для металлов IV группы Периодической системы была получена зависимость коэффициента Холла от толщины пленки [416, 417]. Зондгеймер [14] развил теорию Фукса, учтя гальваномагнитные явления. Однако он использовал модель свободного электронного газа, которая исходит из изотропности электронного времени релаксации и сферичности поверхности Ферми. В то же время эффект Холла обусловлен анизотропией времени релаксации электронов и зависит от формы поверхности Ферми.

Некоторые попытки измерения и интерпретации эффекта Холла в электрохимических условиях в рамках теории Фукса-Зондгеймера в модификации Юречке-Лукаса обсуждаются в [7]. Однако адекватного описания опытных данных при адсорбции бромид-анионов на пленках золота получено не было.

Хансен [141] и Хансен и Кольб [250] предприняли попытки определения коэффициента Холла на золотой пленке толщиной 30 нм как в отсутствие адсорбата, так и при адсорбции ионов брома и urp меди и свинца. Никакого эффекта простого заряжения поверхности на коэффициент Холла обнаружено не было. Эффекты, которые наблюдались при адсорбции бромида, адатомов меди и свинца, привели к выводу, что коэффициент Холла мало чувствителен к поверхностному рассеянию электронов проводимости. Разработка теории эффекта Холла с учетом поверхностных явлений представляет актуальную задачу.

4.8. Эффект поля на границе пленка висмута-электролит

Вследствие особых свойств висмута, таких, как низкая концентрация носителей тока ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), малые характерные энергии ($\sim 10^{-2} \text{ эВ}$), высокая диэлектрическая проницаемость ($\sim 10^2$), граница висмут - электролит обладает аномально высокой чувствительностью к внешним воздействиям [418]. Пленки висмута являются хорошо исследованным физическим объектом. Структурные, электрические и гальваномагнитные свойства, а также разного рода размерные эффекты для этих пленок изучены достаточно подробно [60]. Вместе с тем, пленки висмута - новый модельный объект в электрохимии, перспективы использования которого обусловлены рядом обстоятельств: 1) возможностью заметным образом изменять посредством изменения электродного потенциала не только концентрацию носителей тока в пленках, но и знак заряда носителей, т.е. переходить от преимущественно электронной к преимущественно дырочной проводимости; 2) вы-

сокой чувствительностью к адсорбции, давлению, электрическому и магнитному полям; 3) относительной легкостью наблюдения различных размерных эффектов.

Возможность реализации высокой напряженности электрического поля на границе пленка висмута - электролит, трудно достижимой на границе пленка висмута - вакуум, позволяет более детально выяснить закономерности эффекта поля.

Изучение зависимости изменения поверхностной проводимости тонкопленочных Вi-электродов от потенциала в растворах поверхностно-неактивных электролитов (NaF, Na₂SO₄, LiClO₄) показало, что Δσ, E-кривые имеют форму, близкую к параболической, вблизи п.н.з. Вi-электрода (рис.4.36). При удалении от п.н.з. в отрицательную область Δσ, E - зависимость приближается к линейной [246]. Пересечение Δσ, E - кривых для различных концентраций поверхностно-неактивного электролита реализуется вблизи п.н.з. висмута и указывает на то, что величина Δσ определяется свободным зарядом электрода. В пользу этого предположения свидетельствует параллельность Δσ, E -зависимостей на достаточно большом удалении от п.н.з. [264]. При увеличении концентрации NaF на порядок смещение ветвей Δσ, E-кривых составляет ~60 мВ, что находится в соответствии с теорией Гуи - Чапмена - Грэма [305]. Зависимость потенциалов E', соответствующих условию Δσ =const, от концентрации описывается уравнением:

$$E' \approx \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \left(-\frac{q}{2A\sqrt{c}} \right), \quad (4.32)$$

где $A = 58,6 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$.

Соответствие экспериментальных данных уравнению (4.32) означает, что изменение потенциалов E' при изменении концентрации электролита обусловлено только зависимостью ψ₀-потенциала (потенциал внешней

плоскости Гельмгольца) от концентрации. При малых значениях параметра $q/(2A\sqrt{c})$ выполняется соотношение

$$E' \sim \frac{RT}{F} \frac{q}{A\sqrt{c}},$$

используя которое можно из набора $\Delta\sigma$, E-кривых получить $\Delta\sigma$, q-зависимость (рис.4.37). Из сопоставления $\Delta\sigma$, E и $\Delta\sigma$, q-зависимостей была получена q, E-зависимость тонкопленочного Vi-электрода (рис.4.38) [246].

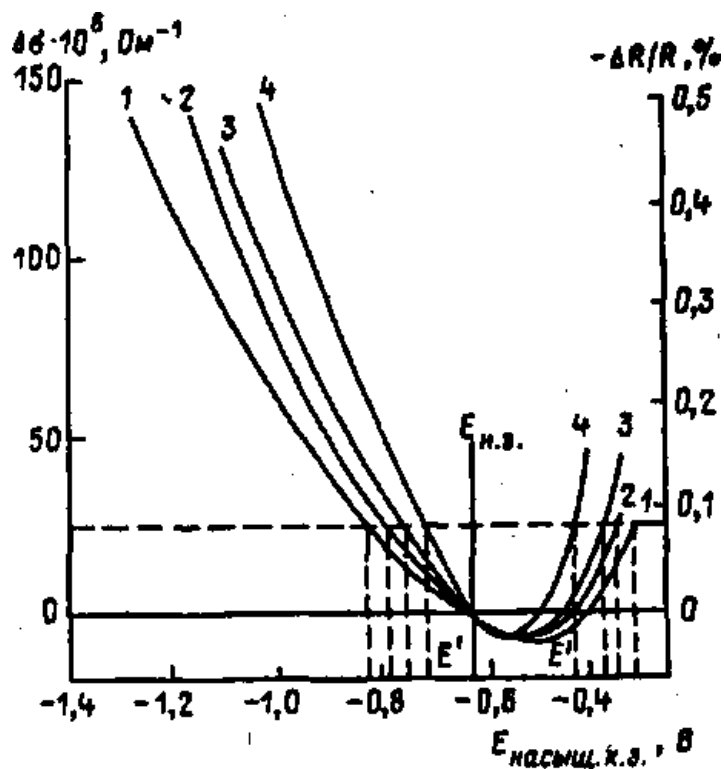


Рис. 4.36. Резистометрические кривые тонкопленочного Vi-электрода ($h \sim 100$ нм) в растворах NaF концентрации, М: 1 – 10^{-4} ; 2 – $2 \cdot 10^{-3}$; 3 – 10^{-2} ; 4 – 0,2 [246]

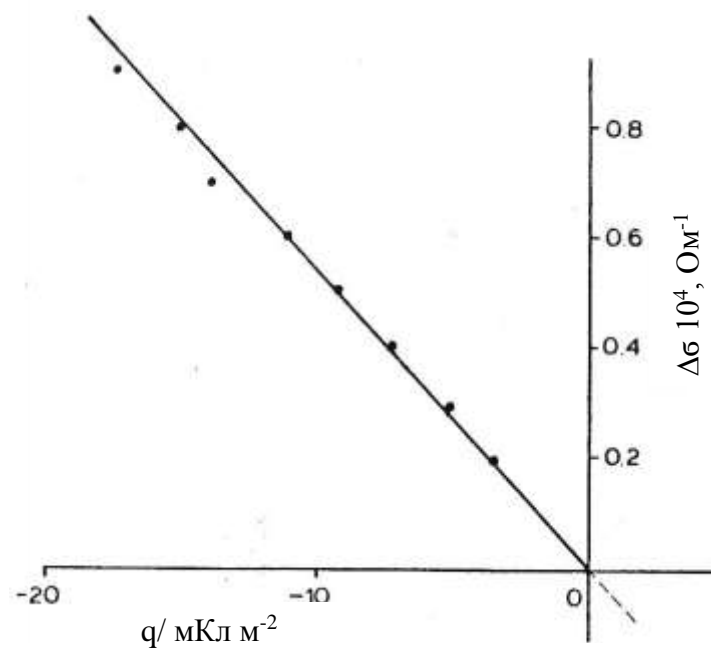


Рис.4.37. Зависимость между изменением проводимости и зарядом поверхности для пленки

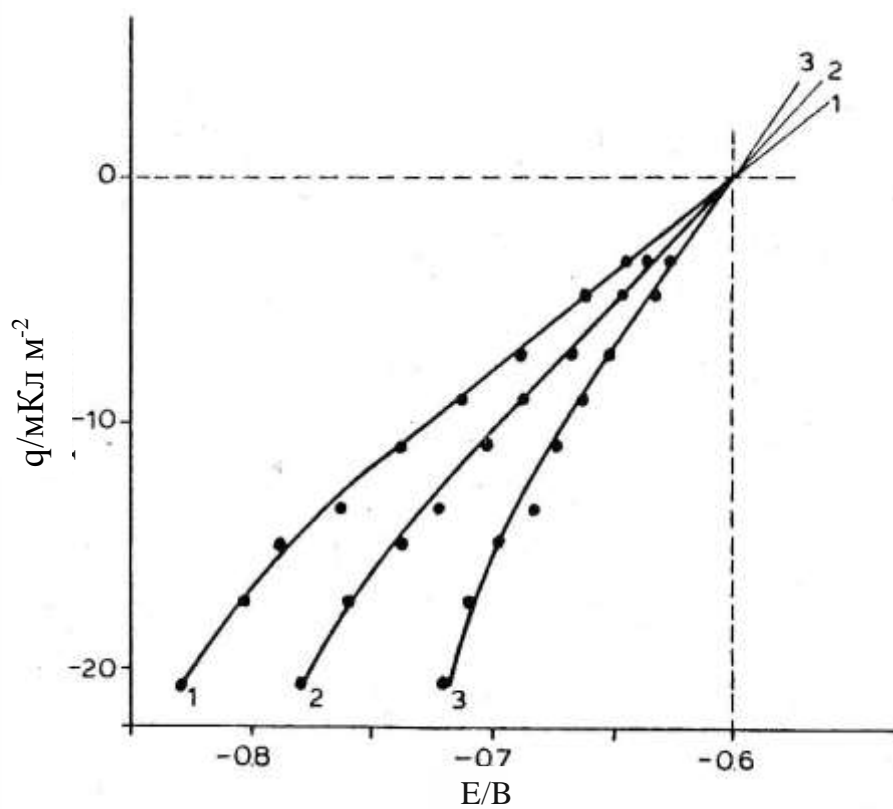


Рис.4.38. Зависимости между потенциалом и зарядом пленки висмута в LiClO_4 растворах различных концентраций: (1) 10^{-3} ; (2) 10^{-2} ; (3) 10^{-1} М.

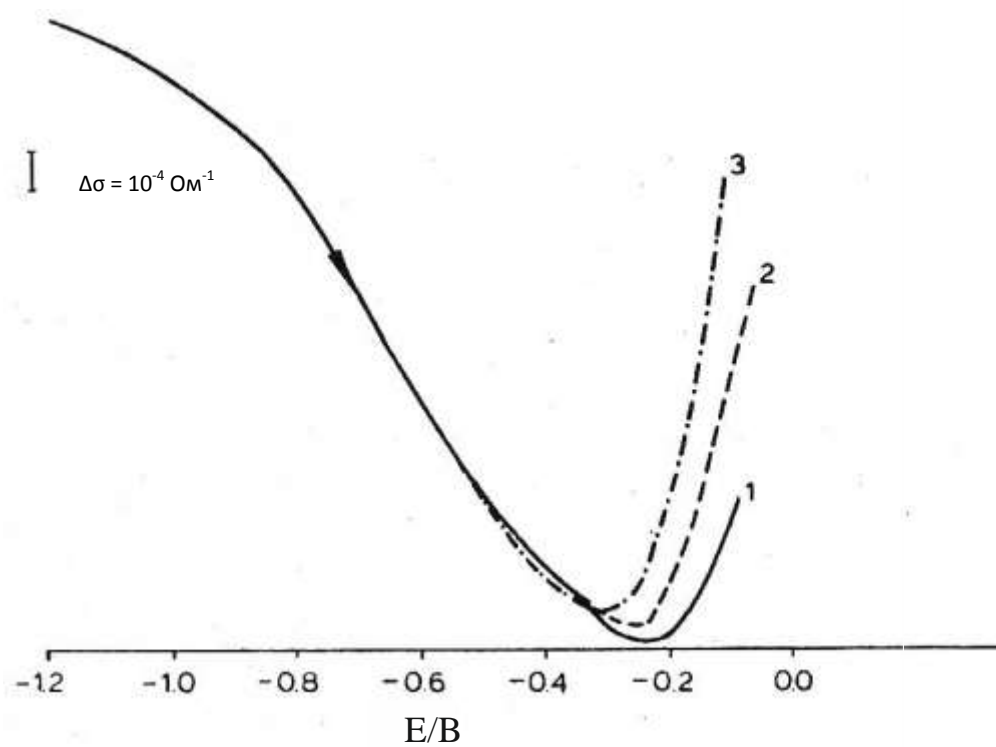


Рис.4.39. Резистометрические кривые пленки висмута (150 нм) в растворах 0,5M Na₂SO₄+xM KCl, где x (1) 0; (2) 10⁻²; (3) 10⁻¹.

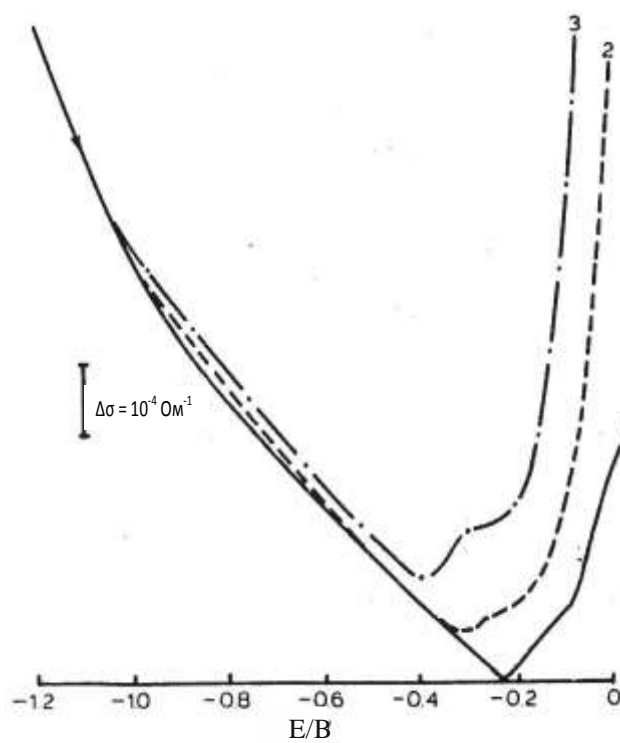


Рис.4.40. Резистометрические кривые пленки висмута (150 нм) в растворах 0,5M Na₂SO₄+ xM KBr, где x (1) 0; (2) 5·10⁻³; (3) 5·10⁻².

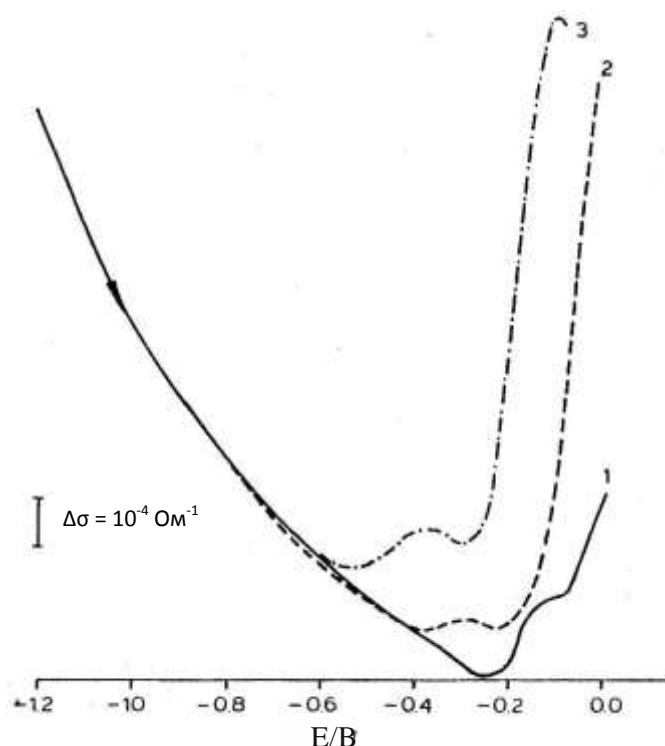


Рис.4.41. Резистометрические кривые пленки висмута (150 nm) в растворах 0,5M Na₂SO₄+ xM KI, где x (1) 0; (2) 10⁻⁴; (3) 10⁻².

Переход от отрицательного знака производной $d\Delta\sigma/dq$ к положительному в физике полупроводников обычно связывают с изменением знака носителей, т.е. с переходом от преимущественно электронной к преимущественно дырочной поверхностной проводимости. Отличие потенциала минимума $\Delta\sigma$, E -кривой от п.н.з. может быть обусловлено различием объемных концентраций электронов и дырок, различием их подвижностей и, кроме того, отличием п.н.з. от потенциала плоских зон.

Исследования электроотражения массивного поликристаллического Bi-электрода в «р»-поляризованном свете показало хорошую корреляцию между результатами измерения поверхностной проводимости и электроотражения в широком интервале потенциалов, при этом потенциал инверсии знака электроотражения совпадает с потенциалом минимума $\Delta\sigma$, E -кривой [419].

Адсорбция анионов Cl^- на тонкопленочном Vi -электроде приводит к сдвигу восходящей ветви $\Delta\sigma$, E -кривой в катодном направлении относительно фоновой кривой (рис.4.39), что отражает, по-видимому, зависимость потенциала внутренней плоскости Гельмгольца от концентрации поверхностно-активного электролита. Сдвиг минимума $\Delta\sigma$, E - кривой составляет ~ 60 мВ при изменении концентрации Cl^- на порядок [246]. Бромид- и иодид-анионы приводят к еще более резкому возрастанию проводимости пленок висмута (рис.4.40 и 4.41), но в области отрицательных потенциалов кривые проводимость-потенциал совпадают во всех системах. Таким образом, изменение проводимости полностью соответствует области адсорбции анионов и росту их специфической адсорбируемости при переходе ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

При адсорбции трет-бутанола на тонкопленочном Vi -электроде наблюдается сдвиг нисходящей ветви $\Delta\sigma$, E -кривой в анодном направлении [246], что находится в соответствии с результатами измерения кривых дифференциальной емкости.

Таким образом, измерение зависимости поверхностной проводимости от потенциала для тонких пленок Vi показало наличие перехода от преимущественно электронной к преимущественно дырочной проводимости при изменении знака заряда электрода, возможность ориентировочного определения п.н.з. в концентрированном растворе поверхностно-неактивного электролита, количественное соответствие эффекту поля, возможность количественного изучения адсорбции ионов и органических веществ. Наиболее интересно и заслуживает более детального изучения поведение проводимости при анодных потенциалах, которое резко отличается от наблюдаемого на платиновых металлах и золоте, когда очень малые количества адсорбированного кислорода резко увеличивают сопротивление пленок.

4.9. Изучение проводимости пленок проводящих полимеров

Синтез и исследование проводящих полимеров – относительно новое активно развивающееся направление в электрохимии [420].

Резистометрия пока была применена к изучению полимерных пленок лишь в небольшом масштабе.

Метод поверхностной проводимости и циклическая вольтамперометрия были использованы Туккери и сотрудниками [299] для того, чтобы охарактеризовать редокс-переходы и электронный транспорт в пленках полиортоаминофенола, выращенных на тонких пленках золота (~ 30 нм). Были получены данные по влиянию степени окисления полимерного слоя, толщины слоя, степени деградации полимера и состава электролита, контактирующего с полимерной пленкой, на свойства тонкопленочного золотого электрода. Измерения проводились в области потенциалов электрохимической активности полимера. Появление слоя полимера приводит к уменьшению сопротивления системы металл-полимер, выраженному более сильно по мере увеличения толщины слоя полимера. При толщине >60 нм, рассчитываемой кулонометрически, сопротивление перестает зависеть от толщины слоя и от состава электролита (в сульфатной и перхлоратной средах). Однако более тонкий слой полимера, видимо, не предотвращает полностью контакт электролита с поверхностью. Об этом свидетельствуют измерения в растворах, содержащих бензолсульфонат, ферри-ферро цианид-ионы, хинон-гидрохинон или катионы (ионы Sn^{2+}), которые могут претерпевать upd . Сделан вывод, что сопротивления различны в восстановленном (аминном) и окисленном (иминном) состоянии полимера. Иминные группы, вероятно, более диффузно рассеивают электроны проводимости по сравнению с аминными, а потому в окисленном состоянии сопротивление выше. При переходе из одного состояния в другое сопротивление переходит от величины, соответствующей полностью восстановленному состоянию, к величине, соответствующей полностью окисленно-

му состоянию полимера. Описано явление деградации полимера по достижении достаточно анодных значений потенциала, что выражается в увеличении сопротивления. Деградация приводит, по-видимому, к увеличению расстояния между рассеивающими центрами и более диффузному рассеянию. Особенно интересным является наблюдение, что изменение сопротивления происходит практически линейно с возрастанием степени окисления полимера. Предполагается, что именно таким образом изменяется параметр зеркальности при изменении степени окисления. Найденные эффекты позволяют сделать вывод, что метод поверхностной проводимости может дать информацию о структуре полимерной пленки и ее изменении при изменении состава внешнего электролита, если толщина пленки не слишком велика.

В целом, применение метода поверхностной проводимости к пленкам проводящих полимеров может оказаться весьма перспективным. В теоретическом плане пленки полимеров на поверхности металла могут быть интересными, как структуры с определенным расположением рассеивающих центров.

4.10. Резистометрическое изучение сорбции водорода палладием

Давно было обнаружено, что электрическое сопротивление палладия является функцией содержания в нем водорода или дейтерия [340, 341].

Сравнительно недавно проблемы применения метода резистометрии к изучению насыщения палладия водородом были подробно обсуждены в работе [421]. В этой статье приведена обширная, хотя и неполная, библиография более ранних работ, в которых использовали резистометрию для изучения сорбции водорода палладием.

Достоинство резистометрии состоит в том, что она может быть применена *in situ*. Имеются и другие методы *in situ*, среди которых следует упомянуть рентгеновскую дифракцию, нейтронную рефлектометрию, во-

люмометрию, кварцевое микровзвешивание (метод EQCM). Каждый из этих методов имеет свои достоинства и позволяет получать ценную независимую информацию, в том числе, что особенно важно, и прямую структурную. Однако в аппаратном оформлении эти методы более сложны, чем резистометрия. При определении суммарной величины сорбции водорода резистометрия достаточно надежна, хотя и требует процедуры калибровки. Вместе с тем, при использовании резистометрии в применении к палладиевому электроду необходимо учитывать шунтирующее влияние раствора и взаимодействие измерительного и поляризующего токов. Эти проблемы были подробно обсуждены в главе 2. В [421] они анализируются применительно к электродам в виде тонкой проволоки, которая может быть прямой, спиралевидной или U-образной. Неравномерность поляризации вдоль электрода приводит и к неравновесному распределению водорода в проволоке.

Сопротивление палладия в области α -фазы гидрида (при малых объемных содержаниях водорода) возрастает почти линейно с ростом количества водорода в металле. Затем оно проходит через максимум, а при приближении к составу PdH резко падает и достигает даже более низкого значения, чем для чистого палладия.

Такая сложная зависимость находит следующее качественное объяснение с точки зрения представлений физики твердого тела. При внедрении водорода в решетку палладия степень упорядоченности решетки уменьшается и возрастает число центров рассеяния электронов проводимости. По мере насыщения палладия водородом вакантные места для электронов в d-зоне постепенно заполняются. При стехиометрии гидрида $\text{PdH}_{0,55-0,6}$ (β -фаза, богатая водородом) d-зона оказывается заполненной и при дальнейшем насыщении водородом поведение палладия становится похожим скорее на поведение s-металла, чем на поведение переходного металла, а потому его сопротивление уменьшается.

Амплитуда изменения сопротивления зависит от степени дефектности и предварительной обработки образца палладия. При циклах гидрирования-дегидрирования накапливающиеся и медленно релаксирующие двумерные изменения образца сказываются на величинах сопротивления. Наконец, наблюдаются гистерезисные явления — кривые зависимости сопротивления от количества водорода при насыщении и при извлечении водорода не совпадают. Изучению этих эффектов посвящено значительное число работ, обсуждение которых выходит за рамки этой книги. Они представляют большой интерес для работ по многочисленным металлгидридным системам, которые получили чрезвычайно широкое распространение в связи с проблемами металлгидридных аккумуляторов и водородной энергетики.

4.11. Резистометрическое изучение суспензий и порошкообразных материалов

В электрохимических и каталитических исследованиях в жидкой фазе резистометрический метод был достаточно широко использован для изучения адсорбционных и каталитических свойств порошкообразных металлов. Обзор соответствующих работ можно найти в [422].

Интерес к этим исследованиям связан с использованием порошкообразных материалов в катализе и электрокатализе, а также с разработкой представлений о механизме функционирования суспензионных и псевдоожигенных электродов.

Измерения в жидкой фазе проводились особенно интенсивно Д.В.Сокольским и его школой [423-428]. Сопротивление Ni порошка, Pd и Pt черней в н-гептане, этаноле, бензоле и ледяной уксусной кислоте измерялось с помощью моста постоянного тока между двумя платиновыми электродами, укрепленными в дне каталитической утки. Сопротивление порошка зависело от расстояния между электродами и количества взятой

навески. При насыщении порошка водородом сопротивление его падало до тех пор, пока поглощался водород, а затем стабилизировалось. В присутствии непредельных органических соединений, способных гидрироваться на Ni, Pt и Pd, сопротивление насыщенного водородом порошка увеличивалось на 2-6 порядков. При последующем насыщении системы водородом достигалось исходное значение R.

По результатам резистометрических и гальваностатических измерений был сделан вывод, что рост сопротивления порошков в процессе гидрирования непредельных соединений связан с удалением сорбированного водорода. При таком предположении можно было определить количество растворенного и количество адсорбированного водорода. Найдено, что на количество сорбированного водорода и на величину R порошка после десорбции водорода влияют природа растворителя и природа непредельного соединения. Электропроводность насыщенного водородом порошка почти не зависит от природы растворителя. Было предложено использовать кондуктометрический метод для контроля состояния катализатора в ходе каталитического жидкофазного гидрирования в неводных средах. Однако механизм влияния сорбированного водорода на электропроводность порошков оставался неясным.

В [427] водород, сорбированный в воде порошками Pt и Pd черней и Ni, десорбировался при контакте с кислородом. Было обнаружено, что сопротивление Pt черни не зависит от количества адсорбированного водорода в интервале потенциалов от 0 до 0,4 В. Такое anomальное, с точки зрения авторов, поведение Pt черни связывалось с внедрением кислорода в решетку металла и растворением в ней.

При поляризации скелетного Ni, Pt и Pd черней в растворах 0,1М КОН и 0,05М H₂SO₄ обнаружено, что в случае Pt и Pd в водородной и двойно-слойной областях сопротивление не зависит от потенциала и начинает увеличиваться лишь при потенциалах посадки хемосорбированного кислоро-

да. Авторы объясняют это шунтирующим действием водного раствора электролита, замена которого на этанольный раствор позволяет получить резистометрические кривые, аналогичные найденным ранее при химическом обезводораживании порошков.

Удаление сорбированного Ni - порошком водорода путем термодесорбции позволило авторам [428] получить результаты, сходные с найденными ранее при извлечении водорода непредельными органическими соединениями.

Причины изменения сопротивления осадка суспензии Pt черни в водных растворах электролитов выяснялись в работах А.В.Лосева и О.А.Петрия [422, 429-432]. Сопротивление осадка черни измерялось с помощью моста переменного тока на частоте 20-80 кГц. Перед каждым измерением R чернь взбалтывалась с помощью мешалки, затем перемешивание прекращалось и после оседания фиксировалось сопротивление. При поляризации в растворе 0,025M H₂SO₄ сопротивление практически не зависит от потенциала в водородной и двойнослойной областях и начинает увеличиваться лишь при потенциалах адсорбции кислорода. Добавление к раствору ионов Br⁻, I⁻ и Zn²⁺ не сказывается на величине сопротивления в пределах водородной и двойнослойной областей.

Таким образом, количество и состояние адсорбированного на платине водорода, а также строение двойного электрического слоя при потенциалах водородной и двойнослойной областей на кривой заряжения практически не влияют на сопротивление осадка суспензии Pt черни в растворах электролитов, не содержащих органических соединений.

В [429-432] однозначно доказано, что причиной увеличения сопротивления осадка суспензии Pt черни в области адсорбции кислорода, а также в присутствии диметилэтинилкарбинола и некоторых других органических соединений является повышение агрегативной устойчивости суспензии. Осевшие частицы катализатора оказываются окруженными

водной шубой, затрудняющей транспорт электронов. Адсорбция кислорода делает частицы более гидрофильными, а потому сопротивление порошка черни в кислородной области потенциалов возрастает. Качественно аналогичные результаты получены и для палладиевой черни.

ГЛАВА 5. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ КАК СИСТЕМЫ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

Отличительной особенностью тонкопленочных металлических электродов является неэквипотенциальность их поверхности при прохождении электрического тока, т.е. наличие разности потенциалов между точками, равноудаленными от токоподвода. Этот эффект тем заметнее, чем выше сопротивление электрода.

Тонкопленочные электроды можно рассматривать как системы с распределенными параметрами.

Количественный учет неэквипотенциальности тонкопленочных электродов имеет большое практическое значение, например, для оптимизации процессов электролитического покрытия металлических и неметаллических пленок, тонких проволок и изучения их анодного растворения.

В математическом отношении описание тонкопленочных электродов аналогично описанию электрохимических систем, в которых омическое падение напряжения происходит не в электроде, а в растворе электролита вдоль поверхности электрода.

Фрумкин [433], а позднее Ксенжек и Стендер [434] рассмотрели поляризацию металлической трубки, заполненной электролитом. Изменение потенциала вдоль электрода здесь обусловлено сопротивлением электролита.

Распределение тока непосредственно на неэквипотенциальном электроде рассматривалось неоднократно [135, 143, 435-441]. При этом в ряде работ принималось, что существует линейная зависимость между поляризацией и плотностью тока. Задача при этом условии существенно упрощается. Однако такой подход справедлив только для области малых перенапряжений.

Достаточно общий подход к анализу распределения потенциала и тока по длине электрода с большим сопротивлением при замедленном разряде в области больших перенапряжений был развит Толкачевым в [442], а затем Рудым, Зиниградом и сотрудниками [443, 444]. Между перенапряжением и измеряемым во внешней цепи током были найдены соотношения, позволяющие определить основные параметры электрохимического процесса, если известно удельное сопротивление электрода. Хорошее совпадение теоретических расчетов и экспериментальных данных указывает на применимость полученных соотношений для описания кинетики электродного процесса на тонкопленочных электродах, в том числе протекающих в режиме смешанной кинетики.

Рассмотрим процесс протекания тока поляризации I_p из раствора электролита через поверхность тонкой металлической пленки (рис.5.1). Здесь L - длина образца, h - его толщина, а ширина равна единице выбранной длины измерения (1 см). Предположим, что $L \gg h \gg 1$ см. Характерные значения h и L на опыте таковы: $h \sim 10^{-5}$ см, $L \sim 1$ см. Далее, согласно условию эксперимента, поляризационный ток I_p входит в металлическую пленку через ее поверхность ($y=h$) и выходит через ее левый конец ($x=0$).

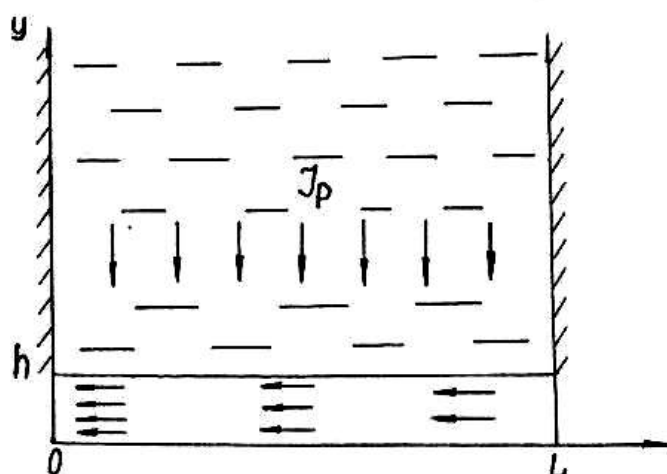


Рис.5.1. Схема процесса протекания тока поляризации через поверхность тонкой металлической пленки

В связи с такими условиями данную задачу о распределении потенциала вдоль поверхности пленки можно отнести к плоскому случаю.

Поскольку рассматривается стационарный процесс протекания электрического тока по пленке, то уравнение непрерывности для плотности электрического тока $\vec{j} = \vec{j}(x, y)$ в области $0 \leq y \leq h$ имеет следующий вид:

$$\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} = 0 \quad (5.1)$$

где $j_x = j_x(x, y)$ и $j_y = j_y(x, y)$ - компоненты плотности тока $\vec{j}(x, y)$. Граничными условиями к уравнению (5.1) являются равенства

$$j_y(x, h) = j_0 \{ \exp(\alpha b \eta) - \exp(\alpha - 1) b \eta \} = j_0 \cdot f(\eta), \quad (5.2)$$

$$I_p = \int_0^L j_y(x, h) dx = \int_0^h j_x(0, y) dy \quad (5.3)$$

$$j_x(L, y) = 0, \quad (5.4)$$

$$j_y(x, 0) = 0, \quad (5.5)$$

где j_0 - плотность тока обмена, $0 \leq \alpha \leq 1$, $b = F/RT$, η - катодное перенапряжение стадии разряда – ионизации.

Теперь проинтегрируем обе части уравнения (5.1) по вертикальному сечению пленки в некоторой точке ($0 \leq x \leq L$) и воспользуемся равенством (5.5). Получим

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_0^h j_x(x, y) dy + j_y(x, h) = 0 \quad (5.6)$$

Интеграл в последнем равенстве запишем в виде:

$$\int_0^h j_x(x, y) dy = h j_x(x, h) + \int_0^h [j_x(x, y) - j_x(x, h)] dy, \quad (5.7)$$

а разность $j_x(x, y) - j_x(x, h)$ разложим в ряд Тейлора по степеням $(y - h)$ и ограничимся лишь первым членом разложения

$$j_x(x, y) - j_x(x, h) \simeq \left. \frac{\partial j_x(x, y)}{\partial y} \right|_{y=h} (y-h) \quad (5.8)$$

Используя (5.8) в (5.7) и выполняя интегрирование, получим

$$\int_0^h j_x(x, y) dy \simeq h j_x(x, h) - \frac{h^2}{2} \cdot \left. \frac{\partial j_x(x, y)}{\partial y} \right|_{y=h} \quad (5.9)$$

Поскольку для однородной и изотропной среды $\vec{j} = \sigma \text{ grad } \phi$, где σ - электропроводность образца, ϕ - потенциал электрического поля, то

$$\frac{\partial j_x}{\partial y} = \frac{\partial j_y}{\partial x}$$

и, следовательно,

$$\left. \frac{\partial j_x(x,y)}{\partial y} \right|_{y=h} = \frac{\partial j_y(x,h)}{\partial x} \quad (5.10)$$

Учитывая (5.9) и (5.10), уравнение (5.6) можно записать приближенно следующим образом:

$$h \frac{\partial j_x(x,h)}{\partial x} - \frac{h^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 j_y(x,h)}{\partial x^2} + j_y(x,h) = 0. \quad (5.11)$$

Теперь сравним между собой второй и третий члены в левой части последнего равенства. Для этого выпишем их отдельно

$$j_y(x,h) - \frac{h^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 j_y(x,h)}{\partial x^2} = j_y(x,h) \left\{ 1 - \frac{h^2}{2L^2} j_y^{-1}(x,h) \frac{\partial^2 j_y(x,h)}{\partial S^2} \right\}, \quad (5.12)$$

где $S = x/L$; $0 \leq S \leq 1$,

так как

$$\frac{h^2}{2L^2} j_y^{-1}(x,h) \frac{\partial^2 j_y(x,h)}{\partial S^2} = \frac{h^2}{2L^2} \left[\frac{\partial^2 \ln j_y(x,h)}{\partial S^2} + \left(\frac{\partial \ln j_y(x,h)}{\partial S} \right)^2 \right], \quad (5.13)$$

а согласно (5.2) $\ln j_y(x,h) = \ln j_0 + \ln f(\eta)$, то из

$$\frac{\partial \ln j_y(x,h)}{\partial S} = \frac{\partial \ln f(\eta)}{\partial S}$$

получаем

$$\frac{h^2}{2L^2} j_y^{-1}(x,h) \frac{\partial^2 j_y(x,h)}{\partial S^2} = \frac{h^2}{2L^2} \left[\frac{\partial^2 \ln f(\eta)}{\partial S^2} + \left(\frac{\partial \ln f(\eta)}{\partial S} \right)^2 \right].$$

Но $f(\eta)$ можно записать так:

$$f(\eta) = e^{ab\eta} (1 - e^{-(2-\alpha)b\eta}), \quad 0 < \alpha < 1.$$

Отсюда

$$\ln f(\eta) = ab\eta + \ln(1 - e^{-(2-\alpha)b\eta}).$$

Далее, так как $e^{-(2-\alpha)b\eta} < 1$, то последний логарифм можно разложить в ряд по степени $e^{-(2-\alpha)b\eta}$:

$$\ln(1 - e^{-(2-\alpha)b\eta}) = e^{-(2-\alpha)b\eta} - \frac{1}{2} e^{-(2-\alpha)b\eta}.$$

Ограничиваясь лишь первым членом последнего разложения, можно получить:

$$\ln f(\eta) \cong \alpha b \eta - e^{-(2-\alpha)b\eta}.$$

Тогда отсюда следует, что

$$\frac{\partial \ln f(\eta)}{\partial S} \cong b \frac{\partial \eta}{\partial S} \{ \alpha + (2 - \alpha) e^{-(2-\alpha)b\eta} \}.$$

Дифференцируя последнее равенство по S , получим

$$\frac{\partial^2 \ln f(\eta)}{\partial S^2} \cong b \frac{\partial^2 \eta}{\partial S^2} \{ \alpha + (2 - \alpha) e^{-(2-\alpha)b\eta} \} - (2 - \alpha)^2 \left(b \frac{\partial \eta}{\partial S} \right)^2 e^{-(2-\alpha)b\eta}.$$

В результате

$$\frac{h^2}{2L^2} j_y^{-1}(x, h) \frac{\partial^2 j_y(x, h)}{\partial S^2} \cong \frac{bh^2}{2L^2} \left[\alpha \frac{\partial^2 \eta}{\partial S^2} + d\alpha^2 \left(\frac{\partial \eta}{\partial S} \right)^2 \right] \cong \frac{\alpha b h^2}{2L^2} \left[\frac{\partial^2 \eta}{\partial S^2} + \alpha b \left(\frac{\partial \eta}{\partial S} \right)^2 \right]$$

Так как величина $\frac{h^2}{L^2}$ для исследуемых образцов чрезвычайно мала ($\sim 10^{-10}$), то оцениваемое выражение (5.13) по модулю будет много меньше единицы. Поэтому вторым членом в уравнении (5.11) можно пренебречь. Таким образом, приходим к уравнению

$$h \frac{\partial j_x(x, h)}{\partial x} + j_y(x, h) = 0. \quad (5.14)$$

Учитывая равенство

$$j_x(x, h) = -\sigma \frac{\partial \eta}{\partial x},$$

где σ - электрическая проводимость образца, а также принимая во внимание (5.2), можно привести уравнение (5.14) к виду

$$\frac{d^2 \eta(x)}{dx^2} = \frac{j_0}{\sigma h} f(\eta) \quad (5.15)$$

Подобное уравнение было получено ранее в [443] на основе эквивалентной электрической схемы электрохимической ячейки.

При оценке точности уравнения (5.15) граничными условиями к уравнению (5.15) могут служить следующие равенства:

$$\eta(0) = \eta_0, \quad (5.16)$$

$$j_0 \int_0^L f(\eta(x)) dx = J \quad (5.17)$$

Уравнение (5.15) решим совместно с (5.16) и (5.17) для двух случаев:

- 1) $b\eta \ll 1$ и, следовательно, $f(\eta) \simeq b\eta$;
- 2) $b\eta \gg 1$ и, следовательно, $f(\eta) \simeq \exp \{ab\eta\}$.

В первом случае уравнение (5.15) принимает следующий вид:

$$\frac{d^2\eta(x)}{dx^2} - g^2 \cdot \eta(x) = 0, \quad (5.18)$$

где

$$g^2 = \frac{bj_0}{\sigma h}$$

Общее решение уравнения (5.18) есть

$$\eta(x) = Achgx + Bshgx \quad (5.19)$$

Постоянные интегрирования А и В находятся из граничных условий (5.16) и (5.17):

$$A = \eta_0, \quad (5.20)$$

$$B = \frac{\eta^* - \eta_0 \cdot shgL}{chgL - 1}, \quad \eta^* = \frac{J}{\sqrt{bj_0\sigma h}} \quad (5.21)$$

Подставляя значения А и В из (5.20) и (5.21) в (5.19), приходим к следующему результату:

$$\eta(x) = \eta_0 chgx + \left(\frac{\eta^* - \eta_0 \cdot ShgL}{chgL - 1} \right) Shgx \quad (5.22)$$

Полагая $x = L$ в (5.22), получим в итоге

$$\eta(0) + \eta(L) = \frac{J}{\sqrt{bj_0\sigma h}} \left(\frac{ShgL}{chgL - 1} \right) \quad (5.23)$$

Из определения величины g следует

$$gL = \sqrt{\frac{bj_0L^2}{\sigma h}} = \sqrt{bj_0lLR},$$

где $R = \frac{L}{\sigma h}$ - электрическое сопротивление пленки, а l – ее ширина. Исходя из экспериментальных данных, можно считать, что $gL \ll 1$. В таком случае, ограничиваясь первыми членами разложения функций $shgL$ и $chgL - 1$ в ряд Тейлора, получим

$$\frac{ShgL}{chL - 1} \simeq \frac{2}{gL}.$$

Тогда равенство (5.23) дает следующий результат:

$$j_0 \Sigma = \frac{2J}{b[\eta(0)+\eta(L)]}, \quad (5.24)$$

где $\Sigma = lL$ - поверхность образца, через которую проходит поляризационный ток I_p .

Рассмотрим теперь случай, когда $b\eta \gg 1$, а уравнение (5.15) имеет вид

$$\frac{d^2\eta(x)}{dx^2} = \frac{j_0}{\sigma h} e^{\alpha b\eta(x)} \quad (5.25)$$

Если обе части последнего уравнения умножить на αb и ввести обозначение

$$Y(x) = \alpha b\eta(x), \quad t = qx, \quad q = \sqrt{\frac{\alpha b j_0}{\sigma h}},$$

то уравнение (5.25) примет более простую форму:

$$\frac{d^2 Y(t)}{dt^2} = e^{Y(t)} \quad (5.26)$$

Общее решение уравнения (5.26) выглядит так:

$$Y(t) = \ln \left[\frac{2\lambda^2}{\text{sh}^2(\mu - \lambda t)} \right], \quad (5.27)$$

где постоянные интегрирования λ и μ определяются из граничных условий (5.16) и (5.17), которые в новых обозначениях имеют следующий вид:

$$Y(0) = \alpha b\eta_0, \quad (5.28)$$

$$j_0 \int_0^{qL} e^{Y(t)} dt = qJ \quad (5.29)$$

Подставляя выражение для $Y(t)$ из (5.27) в (5.28) и (5.29), получим уравнения для определения λ и μ :

$$\text{sh}^2 \mu = 2\lambda_2 e^{-Y(0)} \quad (5.30)$$

$$\text{cth}(\mu - \lambda qL) - \text{cth} \mu = \frac{qL}{2\lambda j_0} \quad (5.31)$$

Для дальнейших вычислений введем следующие безразмерные величины

$$\beta = \alpha / 2, \quad \tau = bRJ, \quad U_0(\tau) = b\eta_0 = Y(0)/\alpha, \quad U_L(\tau) = b\eta_L = Y(qL)/\alpha.$$

Согласно равенствам (5.27), (5.30) и (5.31) искомая величина $U_L(\tau)$ определяется следующим выражением:

$$U_L(\tau) = U_0(\tau) + \frac{1}{2\beta} \ln \left\{ 1 + Q(\tau) \sqrt{1 + P^2(\tau)} + Q^2(\tau) \right\}, \quad (5.32)$$

где функция $P = P(\tau)$ находится из уравнения

$$P \cdot \text{cth}[P \cdot S(\tau)] - \sqrt{1 + P^2} = Q^{-1}(\tau), \quad (5.33)$$

в котором

$$S(\tau) = \sqrt{\beta B} \cdot e^{\beta U_0(\tau)}, \quad Q(\tau) = \sqrt{\frac{\beta}{B}} \cdot \tau \cdot e^{\beta U_0(\tau)}, \quad B = bRj_0 \Sigma.$$

Решение уравнения (5.25) в окончательном виде таково:

$$\eta(x) = (1/\alpha b) \ln [2\lambda^2 / \text{sh}^2(\mu - \lambda r x)], \quad (5.34)$$

где $r = (\alpha b j_0 / \sigma h)^{1/2}$, $\text{sh}^2 \mu = 2\lambda^2 e^{-\alpha b \eta(0)}$, $\text{cth}(\mu - \lambda r L) - \text{cth} \mu = (rJ) / 2\lambda j_0$.

Для проверки выведенных соотношений были выполнены измерения вольтамперных характеристик на тонкопленочных Au-электродах длиной 2,2 см, шириной 0,3 см с сопротивлением 23 Ом в растворе 0,5M H₂SO₄. После достижения устойчивого во времени потенциала при продувании через раствор водорода, на электрод подавался катодный ток возрастающей плотности и регистрировалось изменение перенапряжения выделения водорода. Во всех случаях проводилось по две серии измерений, в каждой из которых капилляр Луггина размещался либо около токоподвода, либо у противоположного конца пленки. Результаты измерений приведены на рис.5.2.

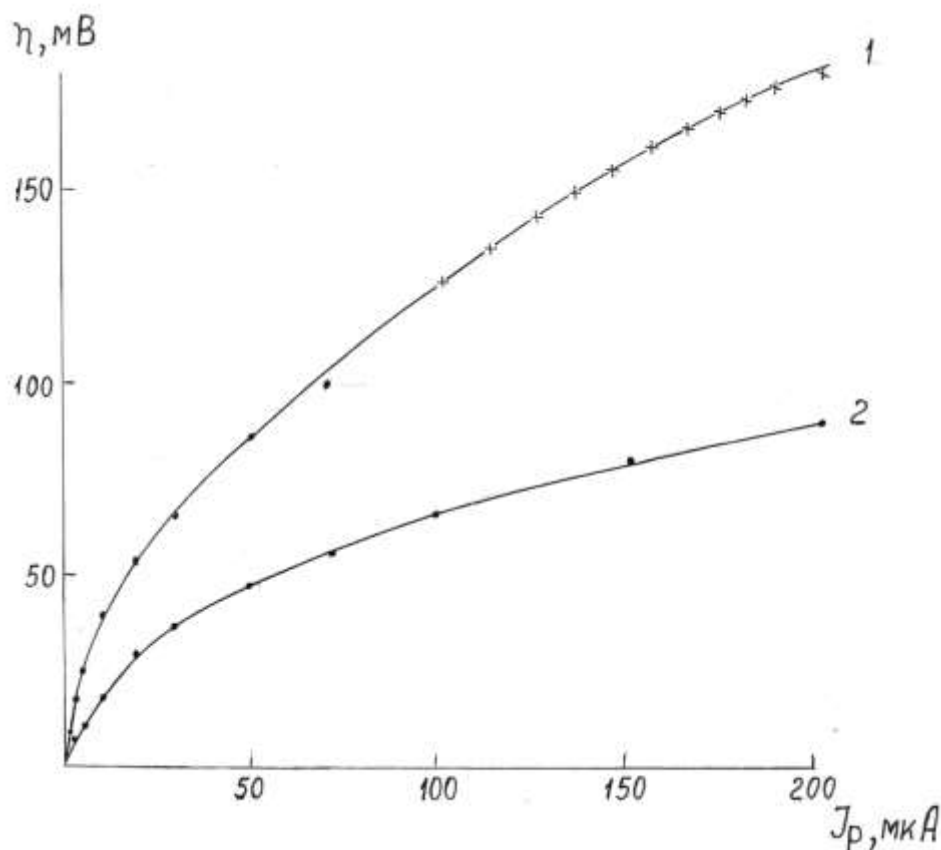


Рис.5.2. Катодные поляризационные кривые для тонкопленочных Au - электродов в растворе 0,5M H₂SO₄ при разных расположениях капилляра Луггина - вблизи токоподвода (1) и у противоположного конца пленки (2); x - расчет по уравнению (5.15).

Область изменения независимой переменной τ определяется из конкретных экспериментальных значений R и I_p . Для пленки золота с сопротивлением 23 Ом значения тока I_p выбирались в интервале от 100 мкА до 200 мкА. Затем для ряда значений параметра β (в промежутке от 0,01 до 0,5 с шагом 0,01) и параметра B (в области $B \geq 10^{-3}$ с шагом $0,05 \cdot 10^{-2}$) решалось трансцендентное уравнение (5.33). Для решения уравнения была разработана программа на алгоритмическом языке Фортран. Найденные таким образом значения величины $P(\tau)$ подставлялись в правую часть равенства (5.32) и тем самым определялась величина $U_L(\tau)$ в заданной области значений τ при различных значениях параметров β и B . Последние подбирались таким образом, чтобы полученный ряд вычисленных значе-

ний $U_L(\tau) = U_L^{\text{теор}}(\tau)$ наименьшим образом отклонялся от экспериментальных значений $U_L(\tau) = U_L^{\text{эксп}}(\tau)$. Как видно из рис.5.2, можно добиться хорошего совпадения результатов расчета с опытными данными.

Приведенная схема вычислений носит общий характер и позволяет, в принципе, определить такие важные параметры, как ток обмена, электрическое сопротивление пленки, коэффициент α в уравнении поляризационной кривой. При обработке данных, приведенных на рис.5.2, было найдено, что величина α равна 0,42, а ток обмена – 10^{-5} А см⁻². Обе величины имеют разумные значения. Следует отметить, что коэффициент α важен для области больших перенапряжений, тогда как в области малых перенапряжений он выпадает из уравнений.

В работе [443] для полного тока I_p на резистивном электроде в случае медленной стадии разряда было получено следующее уравнение:

$$I_p = (2j_0RT/\rho F)^{1/2} \{ \alpha^{-1} [\exp(\alpha F \eta_0/RT) - \exp(\alpha F \eta_1/RT)] + \beta^{-1} [\exp(-\beta F \eta_0/RT) - \exp(-\beta F \eta_1/RT)] \}^{1/2}, \quad (5.35)$$

в котором η_0 и η_1 – перенапряжения в месте токоподвода и на свободном конце электрода соответственно, ρ – сопротивление единицы длины рабочего электрода, остальные обозначения общепринятые.

В случае малых перенапряжения из уравнения (5.35) следует

$$I_p = (j_0 F / RT \rho)^{1/2} \eta_0 \operatorname{th}[L(\rho j_0 F / RT)^{1/2}] \quad (5.36)$$

Для больших катодных перенапряжений, согласно тем же авторам, можно использовать уравнение

$$I_p = (2j_0 RT / \rho \alpha F)^{1/2} \{ [\exp(\alpha F \eta_0/RT) - \exp(\alpha F \eta_1/RT)] \}^{1/2} \quad (5.37)$$

В условиях смешанного диффузионно-кинетического контроля в [444] получено соотношение

$$I_p = (2j_d RT / \rho \alpha F)^{1/2} \{ \ln[j_d + j_0 \exp(\alpha F \eta_0/RT)] - \ln[j_d + j_0 \exp(\alpha F \eta_1)] \}^{1/2}, \quad (5.38)$$

где j_d – предельная диффузионная плотность тока. Было показано, что экспериментальные данные достаточно хорошо описываются приведенными соотношениями. Представлены критериальные соотношения, позволяю-

щие оценить ошибки при описании поляризационной кривой реального неэквивалентного электрода с помощью уравнений для полубесконечного электрода.

В ряде работ [445-447] рассматривалось влияние неравномерного распределения тока на измеряемый импеданс электрода. Такая неравномерность связывалась с различием сопротивления электролита между отдельными участками рабочего и вспомогательного электродов в результате их асимметричного расположения [446] или частичного экранирования поверхности [447]. В этих случаях трудно оценить истинные значения параметров эквивалентной схемы, однако путем изменения конструкции ячейки и электродов можно устранить источники этих ошибок [446].

При изучении импеданса пленочных электродов искажение частотной зависимости возникает в связи с неравномерным распределением тока вдоль образца с высоким омическим сопротивлением. Для учета влияния высокого омического сопротивления электрода на результаты импедансных измерений в [142] была использована аналогия с электрической цепью с распределенными параметрами. Было показано, что удельные характеристики импеданса R_0 и C_0 (соответственно активной и емкостной составляющих импеданса электрода) определяются следующими равенствами:

$$R_0 = \left[\omega C_0 \operatorname{tg} \left(2 \operatorname{arctg} \frac{1}{\omega C_M R_M} \right) \right]^{-1},$$

$$C_0 = \frac{\rho}{\omega \left(R_M^2 + \frac{1}{\omega^2 C_M^2} \right)} \left[\frac{1}{\operatorname{tg}^2 \left(2 \operatorname{arctg} \frac{1}{\omega C_M R_M} \right)} + 1 \right], \quad (5.39)$$

где $R_M = R_{\text{изм}} \cdot \alpha$, $C_M = C_{\text{изм}} / \alpha$, $R_{\text{изм}}$ и $C_{\text{изм}}$ - активная и емкостная составляющие измеренного импеданса. Полученные математические соотношения позволяют непосредственно от измерений компонентов импеданса высокоомных неэквивалентных электродов перейти к удельным характеристикам элементов эквивалентной схемы изучаемой электрохимической системы.

Для экспериментальной проверки соответствия реальной электрохимической системы той модели, которая положена в основу при выводе уравнений (5.39), в [448] была выбрана окислительно-восстановительная система I_2/I^- . В качестве еэквипотенциальных электродов использованы нанесенные в вакууме на ситалловые подложки тонкопленочные хромовые электроды. Хорошее совпадение значений постоянной Варбурга, сопротивления перехода и адсорбционной емкости, полученных при обработке импедансных измерений на неэквипотенциальных и эквипотенциальных электродах, свидетельствует о том, что выведенные в [142] соотношения правильно передают связь между удельными характеристиками электрохимического процесса.

Большой интерес представляет анализ электроосаждения металлов на неэквипотенциальных электродах ввиду его практической важности [449-452].

В [450-452] предложена динамическая модель, описывающая процесс электроосаждения металла на тонкопленочном неэквипотенциальном электроде и позволяющая непосредственно из электрохимических измерений находить удельные характеристики тангенциальной и нормальной составляющих тока осаждения металла.

При поляризации электрода с высоким омическим сопротивлением спад потенциала по мере удаления от токоподвода ведет к соответствующему уменьшению скорости электродной реакции и к тому, что металл, вначале выделяется только вблизи токоподвода. Затем металлический осадок распространяется по подложке с тангенциальной скоростью v_t и одновременно растет в толщину с нормальной скоростью v_n . Раздельно были определены тангенциальная и нормальная скорости осаждения меди и никеля на неэквипотенциальных электродах. Установлено, что v_t на пять порядков превышает v_n . С помощью электронной микроскопии исследовано строение фронта роста электролитических осадков на неэквипотенциаль-

ных тонкопленочных электродах [452] и показано, что зона фронта роста состоит из изолированных друг от друга металлических образований, количество и размеры которых возрастают по мере приближения к токоподводу. Используемые в работе пленки углерода и хрома, полученные вакуумным напылением, имели сопротивление $\sim 10^3$ Ом. По-видимому, эти пленки являлись островковыми по своей природе, что необходимо учитывать при трактовке полученных данных.

В работах [62, 63, 453] исследована кинетика реакции выделения водорода на тонкопленочных Bi -электродах в нейтральных и слабокислых растворах ($3 < \text{pH} < 6$). В 10^{-3} М H_2SO_4 зависимости $\lg i$ от перенапряжения нелинейны, причем угловой коэффициент $\lg i$, E -кривых возрастает от 60 мВ при $E > -0,5$ В (н.к.э) до 120-150 мВ при $E < -0,6$ В. При высоких плотностях тока в слабокислых растворах наблюдалась размерная зависимость параметров кинетики реакции. Угловой коэффициент тафелевской зависимости сильно возрастает при толщинах менее 100 нм, а плотность тока в области $E > -1,4$ В для пленок толщиной менее 80 нм выше, чем для более толстых пленок и массивного висмута. Дальнейшее изучение размерных эффектов в электродной кинетике на примере тонких пленок представляет значительный интерес для разработки теории этих эффектов.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ

6.1. Особенности анодного поведения тонких металлических пленок

Исследование анодного поведения тонких металлических пленок с учетом специфики их получения и практического применения представляет большой интерес для решения таких традиционных задач электрохимии, как анодное окисление металлов, коррозия, размерная электрохимическая обработка.

В этой связи предпринимались попытки на примере пленок Au, Al, Cu и др. исследовать влияние режима получения тонкопленочного металлического электрода, его толщины, степени окисления, условий хранения и материала подложки на величину и характер изменения стационарного потенциала электрода, погруженного в тот или иной электролит (см. например [136, 454, 455]). Показано, что результаты таких исследований можно использовать для предварительной оценки качества тонкопленочного металлического электрода.

В [456, 457] обнаружены структурно-морфологические изменения тонкопленочного золотого электрода при выдержке его в течение 7-16 часов в 36%-ном растворе HCl. По результатам электронно-микроскопических исследований сделано заключение о коалесценции диспергированных пленок золота под действием электролита. В этих работах не регистрировался потенциал электрода и не анализировался раствор на содержание золота, что позволило бы сделать более надежные выводы, поскольку не исключена возможность и растворения золота в этих условиях.

Большинство работ по анодному поведению тонких металлических пленок выполнено в связи с необходимостью их травления в процессе изготовления элементов микросхем, фотошаблонов, печатных плат. С другой стороны, химически стойкие металлические пленки широко используются

в качестве антикоррозионных покрытий (см. например, [458-460]), что также требует изучения их анодного поведения.

В [461-463] методом снятия поляризационных кривых изучена возможность селективного анодного растворения пленок золота, нанесенных на ситалловые подложки через подслои хрома, в водных растворах, содержащих Cl^- , Br^- и CSN^- - ионы. В хлоридных растворах наблюдаются два пика тока при потенциалах - 0,98 и 1,04 В (н.к.э.), соответственно. Второй пик тока связывается с пассивацией хромовых слоев, а обычными химическими методами установлено отсутствие подтравливания слоев хрома в интервале потенциалов 0,9-1,1 В. Факт растворения пленок золота не вызывает сомнения и находится в согласии с результатами исследований, проведенных на массивных золотых электродах [463-466]. Однако вряд ли можно делать заключение о полноте растворения золота и об отсутствии подтравливания хромового подслоя только на основании потенциодинамических кривых, при измерении которых к тому же достигалась область транспассивного растворения хрома [467]. Для получения количественных данных необходим прежде всего тщательный анализ растворов на содержание в них золота и хрома. Отсутствует такой анализ и в [468], где описан способ анодного растворения тонких пленок хрома, напыленных на изолирующие подложки, в разбавленных растворах винной кислоты.

Большой вклад в изучение анодного поведения тонких пленок внесли Харуяма и Тзуру [138, 469-472]. В их работах был изучен механизм анодного окисления и катодного восстановления тонких пленок меди, цинка, хрома, железа и его сплавов в боратных буферных растворах. Исследования выполнены резистометрическим методом в гальваностатическом режиме в сочетании с кулонометрией и хронопотенциометрией. Установлено, что $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnO , образующиеся при анодной поляризации соответствующих пленок, восстанавливаются до металла со 100%-ным выходом по току при последующей катодной поляризации [469]. При анодном

окислении медных пленок [469] образуются оксиды Cu_2O , CuO и Cu_2O_3 , которые при катодной поляризации восстанавливаются в последовательности $\text{Cu}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$. Протекание реакций $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ было установлено с помощью резистометрии. Кроме того, согласно результатам резистометрических измерений, при анодной поляризации одновременно образуются Cu_2O и CuO , причем содержание CuO в слое больше при более анодных потенциалах.

В [470-472] показано, что проводимость напыленного железного электрода в боратном буферном растворе изменяется пропорционально количеству пропущенного электричества. С помощью резистометрии было еще раз подтверждено, что пассивная пленка, образованная на железе в нейтральном боратном растворе, состоит из внутреннего Fe_3O_4 слоя, внешнего $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и наружного слоя, содержащего избыток кислорода. Показано, что слой Fe_3O_4 является хорошим проводником, а $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - плохим. Предполагается, что электрические свойства пассивной пленки определяются слоем, содержащим избыток кислорода. Механизм восстановления $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не зависит от pH раствора. Установлено также, что адсорбированный кислород снижает проводимость пассивной пленки на железе. Для объяснения этого факта предполагается, что оксидная пленка имеет полупроводниковые свойства, а адсорбированный кислород влияет на распределение пространственного заряда в ней. При переключении с анодной поляризации на катодную на резистометрических кривых наблюдается резкий рост проводимости в случае пленок Fe и Ti и уменьшение проводимости для пленок Ni и Cr без заметных изменений в составе пленки. Такой характер резистометрических кривых объясняется тем, что оксиды Fe и Ti являются полупроводниками n-типа, а оксиды Ni и Cr - полупроводниками p-типа.

Однако такое объяснение не является убедительным, поскольку не учитывается, что один и тот же оксид может быть полупроводником n -

типа в избытке водорода и полупроводником р-типа - в избытке кислорода [473]. По-видимому, наблюдавшееся в [470,471] резкое изменение сопротивления при переходе от анодной к катодной поляризации следует объяснять изменением и состава оксида, и типа проводимости.

В [269,270] было изучено образование и восстановление пассивирующей пленки на тонкопленочном железном электроде в 1 М КОН. Показано, что на анодной E , t -кривой наблюдаются две задержки потенциала, отвечающего образованию оксида Fe (II) и его окислению до Fe (III), соответственно. Первой задержке соответствует возрастание сопротивления, прямо пропорциональное пропущенному количеству электричества. В ходе анодной поляризации сопротивление практически не изменяется. Это может свидетельствовать о том, что на данном участке не происходит окисления собственно металла. При катодном восстановлении на E , t -кривой также наблюдаются две задержки, но сопротивление электрода уменьшается мало по сравнению с тем, что можно было бы ожидать при полном восстановлении оксида. Это связано, очевидно, с затрудненностью восстановления оксида железа до металла в щелочной среде. При циклическом окислении - восстановлении пленочных Fe-электродов E , t -кривые по форме изменяются, а на ΔR , t -зависимости реализуется прогрессивный рост сопротивления. Возможно, при катодном восстановлении предварительно окисленного металла происходит перестройка поверхностного оксида, при которой возникает возможность последующего окисления более глубоких слоев металла.

Присутствие сульфид-ионов в растворе способствует более глубокому по толщине окислению тонкопленочного электрода, а также значительному восстановлению металла в ходе катодного полупериода тока.

На катодной E , t -кривой восстановления оксидной пленки, образованной при анодной поляризации тонкопленочного Fe-электрода в боратном буферном растворе, наблюдаются две задержки потенциала, отвечаю-

щие восстановлению $\text{Fe (III)} \rightarrow \text{Fe (II)}$ и $\text{Fe (II)} \rightarrow \text{Fe (0)}$, в согласии с данными Тзуру и Харуямы. На участке ΔR , t -кривой, соответствующем первой задержке, сопротивление не изменяется. В области потенциалов второй задержки реализуется монотонное уменьшение сопротивления с выходом на постоянное значение, что отвечает, по-видимому, восстановленной поверхности тонкопленочного электрода

По данным эллипсометрии на анодно-окисленном тонкопленочном Fe-электроде имеется оксидная пленка толщиной $\sim 5\text{ нм}$, что превосходит толщину, рассчитанную из резистометрических данных, и может свидетельствовать о наличии микрошероховатости поверхности тонкопленочных Fe-электродов.

В [474-476] электрохимические свойства пиролитических пленок хрома были изучены гальваностатическим и потенциостатическим методами в кислых растворах. Пиролитические пленки хрома, легированные углеродом, при комнатной температуре не растворяются в концентрированных серной, фосфорной и соляной кислотах и их смесях. При температурах выше 145°C пленки легко растворялись в концентрированных H_2SO_4 и H_3PO_4 , но не растворялись в концентрированной HCl . При поляризационных измерениях также обнаружены отличия пленок хрома от массивного металла. Например, для пленок не удалось получить устойчивого активного состояния даже при длительной катодной поляризации значительным током ($7 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$). После отключения поляризации потенциал электрода самопроизвольно смещался в область пассивности. Построенную по данным анализа потенциостатическую поляризационную кривую в $0,5\text{М H}_2\text{SO}_4$ для пиролитических пленок хрома авторы сравнивают с аналогичной кривой для массивного образца в [467, 477] и делают вывод о совпадении электрохимических свойств пиролитических пленок и массивного хрома. Однако такой вывод достоверен только для области транспассивности, так как из-за недостатка чувствительности применяемого метода ана-

лиза скорость растворения пленок хрома в области пассивности определить не удалось. Плохая воспроизводимость результатов наблюдалась и при катодной поляризации.

С целью поиска подходящих травителей в [478] были исследованы электрохимические свойства пиролитических пленок хрома с содержанием углерода 5,71 и 7,54%. Исследования проводились методом снятия потенциостатических поляризационных кривых в HCl ($d = 1,19$) при 25 °C. Установлено, что область активного растворения у этих пленок отсутствует, и поэтому предполагалось, что для травления пленок необходимо сместить их стационарный потенциал в область перепассивации. С этой целью были измерены стационарные потенциалы пиролитических пленок хрома в системах с высоким значением окислительно-восстановительного потенциала, таких как $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 , соли церия (IV) и др. Найдено, что потенциалы перепассивации достигаются только в растворах цериевых солей (сульфатов, перхлоратов), причем в случае перхлоратов устанавливаются более анодные потенциалы и наблюдаются наибольшие скорости растворения (1,3 нм/с). При повышении температуры до 50-70 °C скорость растворения возрастает в 5-8 раз.

Особенности применения метода измерения электрического сопротивления при изучении коррозионных процессов, а также для непрерывного контроля работающего оборудования, его достоинства и недостатки рассмотрены в [122]. В [479] методом измерения сопротивления и весовым методом изучена коррозия стали, алюминия, меди и латуни в водных растворах этиленгликоля, а также влияние различных ингибиторов на скорость коррозии. Для образцов толщиной 25÷50 мкм оба метода позволили получить хорошо совпадающие результаты. Аналогичные результаты были получены при исследовании сплавов на основе железа и никеля в азотной, серной и соляной кислотах [480].

Развитие тонкопленочной технологии способствовало дальнейшему совершенствованию и повышению чувствительности методов коррозионных исследований. Например, для регистрации весовых потерь в [481] при изучении коррозии тонких (100 нм) пленок пермаллоя применены микровесы с кварцевым резонатором (метод EQCM), которые по приведенным данным оказались чувствительнее метода электрического сопротивления. Очень высокая чувствительность метода EQCM обусловлена тем, что метод основан на явлении резонанса. Следует отметить, однако, что чувствительность резистометрического метода существенно повышается, если для коррозионных исследований брать пленки, толщина которых соизмерима с длиной свободного пробега электрона.

6.2. Сопоставление электрохимических свойств массивного хрома и тонкопленочных хромовых электродов

Электрохимические свойства массивного хромового электрода зависят от способа его получения и различны, например, для термического и электролитического хрома [482]. Представляет интерес детальное сопоставление электрохимического поведения тонкопленочных хромовых электродов, полученных распылением в вакууме и пиролизом металлоорганических соединений, и массивного хрома. Такое сопоставление выполнено в [259, 260, 263, 265].

Массивный электрод изготавливался из хрома чистоты 99,96, полученного электронной плавкой в вакууме; рабочая поверхность электрода перед измерениями полировалась до зеркального блеска.

Пленки хрома толщиной 30-70 нм наносили на ситалловую подложку методом термического испарения в вакууме и пиролизом МОС. По данным рентгенографических исследований установлено [483], что пиролитические пленки содержат оксиды и карбиды хрома различного состава. Анализ пиролитических пленок на содержание углерода, выполненный по ме-

тодике [484], показал (рис.6.1), что пленки с наименьшим содержанием углерода осаждались при температуре 400 °С. Однако нелегкой задачей является получение пиролитических пленок с хорошей воспроизводимостью состава, который при прочих равных условиях может существенно изменяться не только на разных пленках, но и быть разным на разных участках одной и той же подложки [485].

Поляризационные кривые в растворе 0,05M H₂SO₄ были сняты потенциостатическим методом. Потенциалы E_r даны относительно обратимого водородного электрода в том же растворе. Измерения выполнены в атмосфере аргона при температуре 20±1 °С в ячейке из фторопласта и кварца (рис.2.7).

Перед измерениями электроды обрабатывались концентрированной H₂SO₄ и промывались бидистиллатом. Стационарный потенциал обработанных таким образом электродов достигался достаточно медленно и составлял 420, 480 и 570 мВ для массивного хрома, вакуумных и пиролитических пленок соответственно (рис.6.2). Скорость растворения хрома определяли по анализу раствора на продукты растворения металла. Пробы раствора, отобранные при поляризации электрода в областях начала пассивации и пассивного состояния, анализировали дифенилкарбазидным методом [486]. В активной и транспассивной областях растворения использовали классический фотоколориметрический метод определения хрома [487].

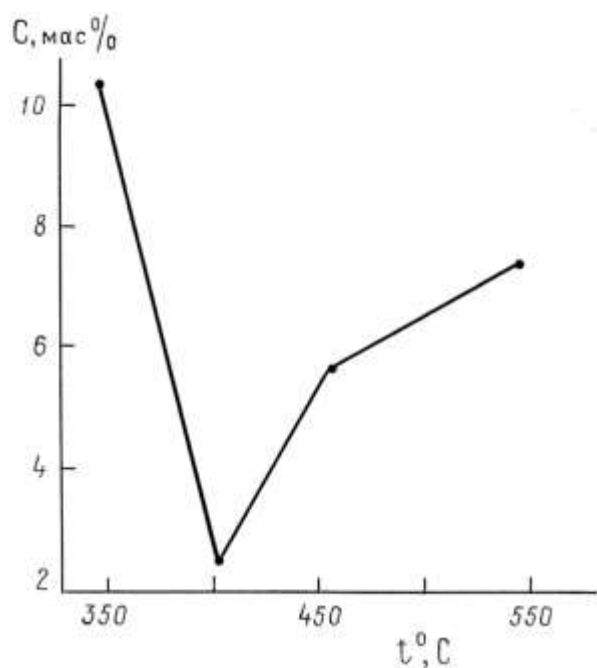


Рис. 6.1. Влияние температуры осаждения на содержание углерода в пиролитических пленках хрома.

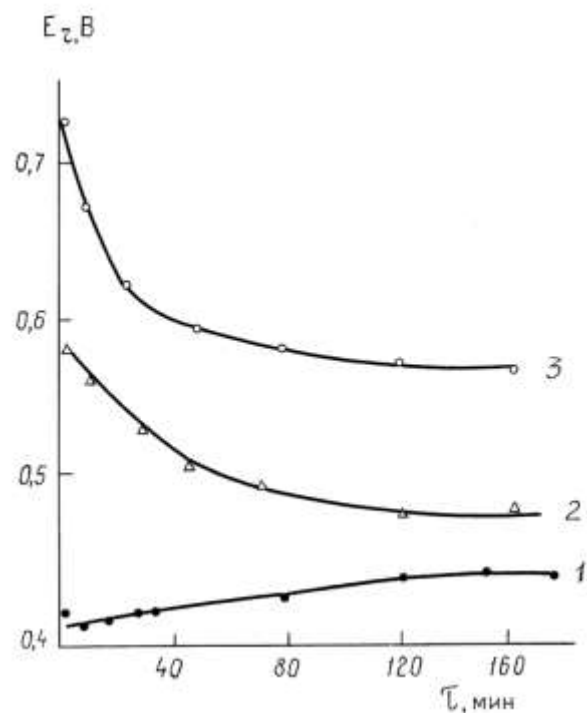
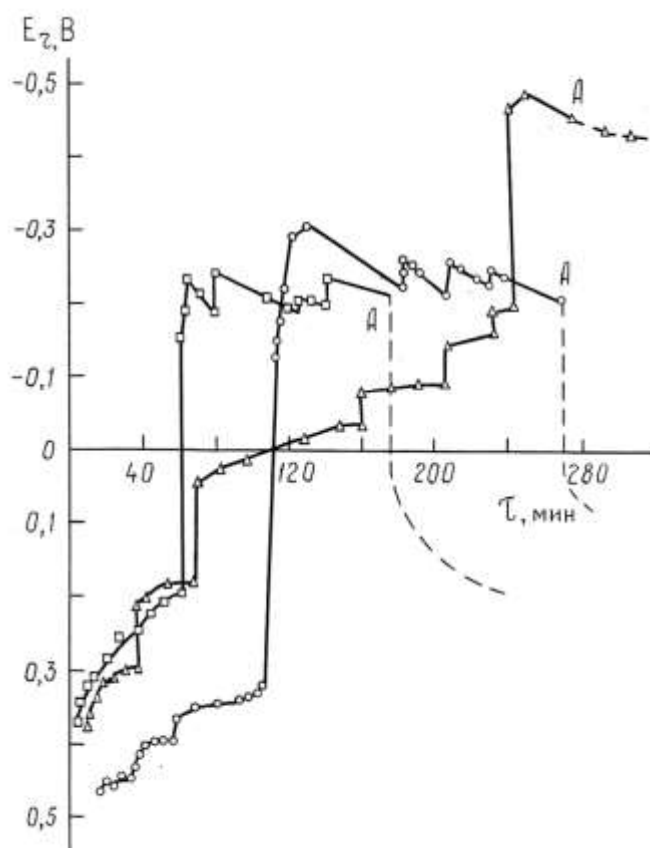


Рис. 6.2. Установление стационарных потенциалов компактного хрома (1), вакуумных (2) и пиролитических (3) пленок хрома в 0,05M H_2SO_4 .



Нет нумерации кривых! Это может сделать только ГН. Я ставлю вблизи точек А цифры 3, 2, 1 в последовательности слева направо

Рис.6.3. Хронопотенциометрические кривые компактного хрома (1), вакуумных (2) и пиролитических (3) пленок хрома при катодном активировании токами возрастающей величины; А - момент отключения катодной поляризации

Анодные поляризационные кривые для массивного хрома, приведенные в работах [467, 488], получены на активно растворяющемся хроме при сдвиге потенциала в анодную сторону. Как отмечалось ранее, активация массивного металлического электрода наступает при поляризации его катодным током 10^{-6} А/см². Для выбора режима активации тонкопленочный электрод поляризовался гальваностатически при определенной плотности катодного тока до достижения постоянного значения потенциала, затем поляризующий ток скачкообразно увеличивался. Полученные таким образом хронопотенциометрические кривые для массивного хрома, вакуумных и пиролитических пленок хрома представлены на рис.6.3. В точке А поляризующий ток отключался и фиксировалось самопроизвольное изменение потенциала электрода. Как видно из рис.6.3, для массивного электрода значение потенциала сохраняется почти постоянным, равным потенциалу активного хрома. Для пленочных хромовых электродов потенциал резко смещается в анодную сторону. Такое явление самопассивации было описано для пиролитических пленок хрома и теоретически обосновано для карбидов хрома. В связи с невозможностью получения активного состояния пленок в дальнейшем активация их производилась путем предварительной поляризации при $E_r = -0,4$ В, после чего устанавливалось исходное значение потенциала для снятия вольтамперных характеристик.

Поляризационную кривую для массивного хрома снимали на предварительно активированном электроде по методике, описанной в [467]. Для пленочных образцов поляризационные кривые снимали на неактивированных, но предварительно выдержанных при стационарном потенциале электродах. После достижения $E_{ст}$ потенциал электрода смещался до заданного значения, при котором выдерживался до установления постоянной силы тока. Затем ячейку отмывали от ионов хрома раствором 0,05М H₂SO₄

и в новой порции раствора электрод выдерживали в течение 20-120 мин². Потом отбирали пробу для анализа раствора на содержание в нем ионов хрома и повторяли описанные операции при следующем потенциале.

На рис.6.4 представлены зависимости скорости растворения хрома от потенциала (кривые 1-3), построенные в предположении, что в активной и пассивной областях хром переходит в раствор в виде ионов Cr(II) и Cr(III) соответственно, а в транспассивной области соотношение форм Cr(III) и Cr(IV) отвечает найденному в [367] для массивного хрома. Отрицательное потенциала -0,3 В на поляризационной кривой массивного хрома можно выделить два участка [367]. На участке АВ (катоднее $E_r = -0,55$ В) скорость растворения металла не зависит от потенциала. В этой области потенциалов растворение хрома протекает в основном по химическому механизму [482]. На участке ВС скорость растворения возрастает при сдвиге потенциала в анодную сторону, т.е. преобладает электрохимический механизм растворения.

Для пленочных электродов участок ВС отсутствует и вплоть до начала пассивации скорость растворения не зависит от потенциала. Для массивного хрома измеряемый ток (рис.6.4, кривая 1), представляющий собой алгебраическую сумму токов анодного и катодного процессов, в интервале потенциалов от -0,5 до -0,3 В положителен, т.е. скорость анодного растворения металла превышает скорость выделения водорода. Для пленок хрома (рис.6.4, кривые 2, 3) анодный ток настолько мал, что во всей области анодных потенциалов вплоть до 0 В суммарный измеряемый ток оказывается катодным. По-видимому, отсутствие области активации для пленок хрома можно объяснить наличием примесей кислорода и карбида хрома по всему объему пленки [489]. Этим же можно объяснить и смещение начала

² Время поляризации определялось необходимостью накопления ионов хрома в концентрации, достаточной для их определения дифенилкарбазидным методом.

пассивации пленочных электродов на 200 мВ в сторону отрицательных значений по сравнению с массивным хромом.

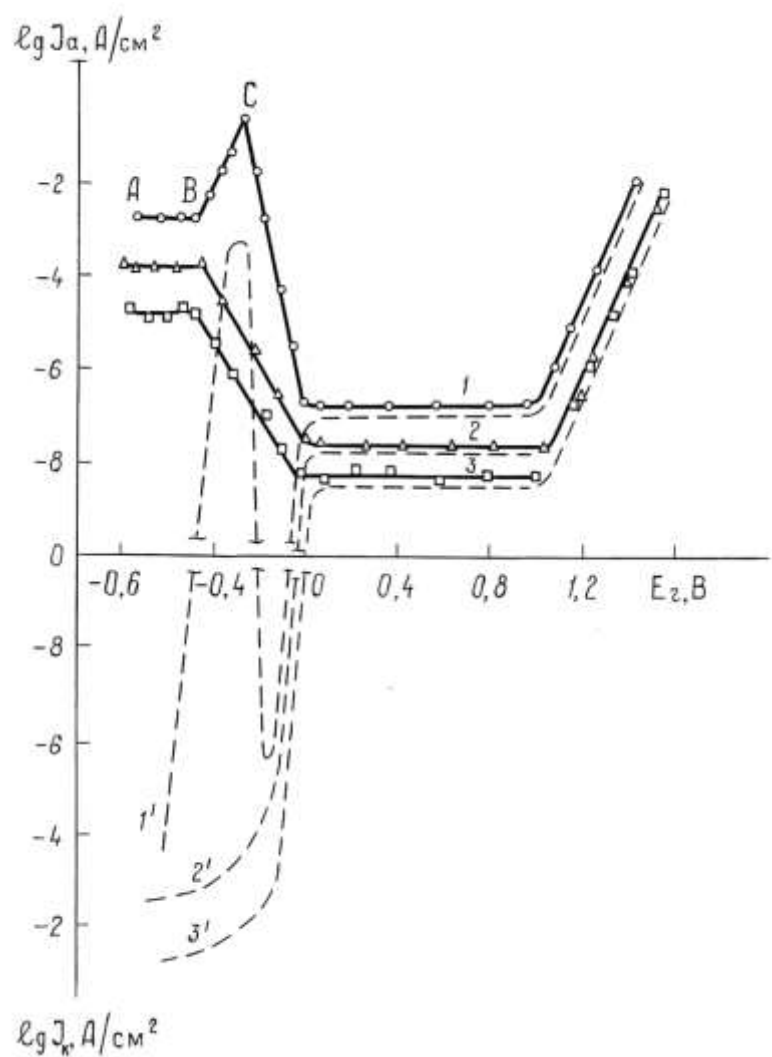


Рис.6.4. Зависимость тока растворения (1-3) и потенциостатического внешнего тока (1'-3') от потенциала для массивного (1, 1'), вакуумного (2, 2') и пиролитического (3, 3') хрома в 0,05M H₂SO₄

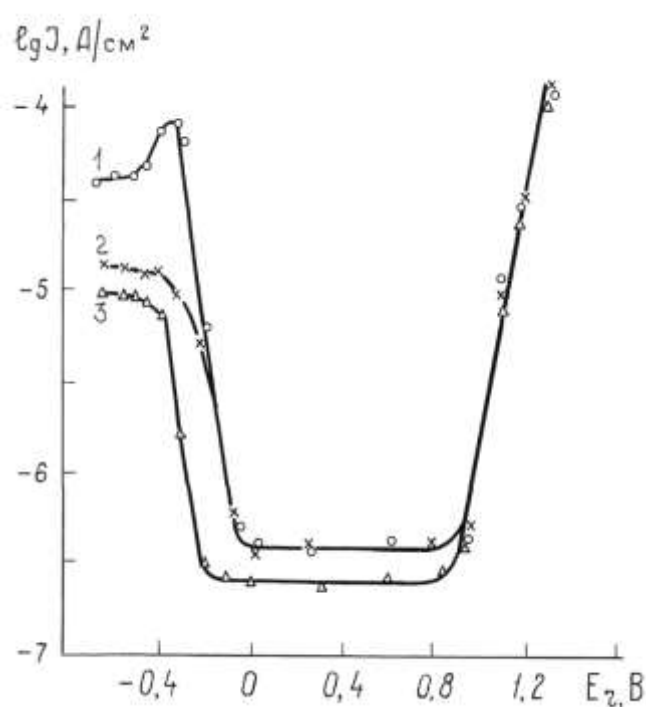


Рис.6.5. Потенциостатические поляризационные кривые растворения массивного (1), вакуумного (2) и пиролитического (3) хрома в растворе 0,1M NaOH

Из рис.6.4 видно, что для вакуумных пленок скорость растворения по химическому механизму в 3 раза, а для пиролитических пленок - в 100 раз меньше, чем для массивного хрома.

В области пассивности скорость растворения пленок хрома на 1-1,5 порядка ниже, чем для массивного металла. В области транспассивности наклон поляризационных кривых для всех образцов одинаков и равен ~ 100 мВ, а кривые для вакуумных и пиролитических пленок совпадают. По-видимому, в области транспассивности растворение массивного металла и пленок происходит по одному и тому же механизму, но скорость растворения пленок ниже.

Представлялось интересным также выяснить влияние содержания углерода в пиролитических пленках на скорость растворения хрома. Однако значительный разброс результатов при снятии поляризационных кривых не позволил сделать однозначное заключение о влиянии количества углерода на скорость растворения пленки, что связано, очевидно, с неоднородностью ее состава.

Как известно [490], пиролитические пленки хрома наиболее эффективно корродируют в щелочных электролитах, поэтому были измерены поляризационные характеристики массивного и тонкопленочных хромовых электродов в 0,1М NaOH. Поляризационные кривые в 0,1М NaOH, полученные потенциостатическим методом по данным анализа, приведены на рис.6.5. По форме они подобны соответствующим поляризационным кривым в 0,05М H₂SO₄. Однако в щелочном растворе скорость растворения всех образцов возрастает в пассивной и транспассивной областях. Именно в этих областях устанавливается стационарный потенциал хромовых электродов в щелочных растворах сильных окислителей, что и обуславливает эффективность их применения для химического травления хромовых пленок. Наклоны поляризационных кривых в 0,1М NaOH в областях начала

пассивации и транспассивности для всех образцов совпадают и равны 0,10 и 0,12 В соответственно.

Из этих данных можно сделать вывод, что пленки хрома, полученные методом термического испарения в вакууме и пиролизом МОС, отличаются по своим электрохимическим свойствам от массивного хрома. Они не активируются при катодной поляризации и обладают более высокой коррозионной стойкостью в исследованной области потенциалов. Причина заключается в том, что пленки легированы примесями (кислород, водород, углерод и др.), причем характер и количество примесей в значительной мере определяются режимом осаждения пленок, их предысторией и последующей обработкой, а также природой подложки. От указанных факторов зависит также структура пленок.

В настоящее время наряду с получением и изучением чистых металлических пленок все больше внимания уделяется пленкам, легированным различными примесями, что позволяет не только улучшить их характеристики, но и получить принципиально новые композиционные материалы с самыми необычными свойствами.

6.3. Травление пленок хрома

Повышенная коррозионная стойкость пленок хрома, полученных вакуумным испарением, катодным распылением или методом термического разложения в паровой фазе, представляет большой практический интерес при использовании их в качестве антикоррозионных и декоративных покрытий. Другой важной областью применения тонких пленок хрома и его сплавов является микроэлектроника - изготовление фотошаблонов, резисторов, тензодатчиков, использование в качестве подслоя для улучшения адгезии различных тонкопленочных материалов с подложкой и в других областях пленочной электроники. Необходимым условием использования тонких пленок в микроэлектронике является возможность формирования

рисунка заданной формы и размера путем селективного травления отдельных участков пленки.

Особенностью тонкопленочной технологии является то, что часто к одному и тому же материалу предъявляются диаметрально противоположные требования. Например, пленки хрома и его сплавов используемые для изготовления резисторов, с одной стороны, должны обладать высокой коррозионной стойкостью, а с другой - хорошо травиться при формировании требуемого рисунка. Разрешение и точность рисунка, а также возможность совмещения различных по своей природе материалов при изготовлении тонкопленочных приборов зависят от состава травителя, способа и режима травления. В процессе эксплуатации металлические пленки должны сохранять высокую проводимость, низкое переходное сопротивление, обеспечивать надежный контакт с подложкой и внешними выводами.

Для травления вакуумных пленок широко используются растворы на основе соляной, серной и фосфорной кислот (см. например [491-493]. Необходимой операцией при этом является активация пленок путем касания стержнем из электроположительного металла. Выделяющийся при этом атомарный водород восстанавливает поверхностный оксидный слой, и дальнейшее растворение хрома проходит быстро. Такая методика нетехнологична при обработке деталей сложной конфигурации, внутренних и изолированных друг от друга поверхностей. Цериевые травители [494, 495] не нуждаются в стадии предварительной активации, но они дороги.

Для травления пиролитических пленок в настоящее время применяются в основном щелочные растворы [496, 497], в которых неустойчивы многие фоторезисты и подложки. Это ухудшает качество травления и исключает возможность многократного использования стеклянных или силикатных пластин. Кроме того, не всегда можно воспользоваться щелочным травильным раствором при снятии хрома с металлического подслоя без разрушения последнего.

Следовательно, проблема создания кислотного травителя для пленок хрома является весьма актуальной. Согласно результатам поляризационных измерений для достижения заметных скоростей растворения хрома необходимо, чтобы потенциал электрода в травильном растворе устанавливался либо катоднее - 0,35 В, либо аноднее +1,15 В. Стационарные потенциалы хромовых электродов в некоторых травильных растворах до и после активирования прикосновением стержня из цинка приведены в табл.6.1.

Таблица 6.1

Потенциалы хромовых электродов в стандартных травильных растворах при 25 °С

Вид хромового электрода	Потенциал электрода в травильном растворе, В							
	1		2		3		4	5
	а	б	а	б	а	б		
Массивный	0,55 н	-0,8 т	-0,5 т	-	0,1 н	-0,6 т	1,4 т	-
Вакуумный	0,6 н	-0,7 т	-0,45 т	-	0 н	-0,5 т	1,4 т	1,1 н
Пиролитический (5,6% углерода)	-0,3 н	-0,3 н	-0,2 н	-0,2 н	-0,2 н	-0,2 н	1,09 н	1,1 н

1. Концентрированная HCl [491];

2. HCl + SnCl₂ + KI + H₂O [492];

3. H₂SO₄ + H₃PO₄ + H₂O [493];

4. Ce (IV) + CrO₃ + HCl + H₂SO₄ + H₂O [494];

5. Ce (IV) + HNO₃ + CrO₃ + H₂O [495];

а – до активирования электрода; б – после активирования; т – травится; н – не травится.

Из таблицы видно, что ни в одном растворе не достигается потенциал, необходимый для растворения пиролитических пленок хрома. При повышении температуры до 90 °С в цериевых травителях наблюдается травление пиролитических пленок хрома с содержанием углерода менее 5%. Добавление к раствору комплексообразователей (фталевого ангидрида или 8-оксихинолина) позволило достичь заметных скоростей травления пироли-

тических пленок хрома при температуре 80 °С в цериевом электролите и в концентрированной соляной кислоте. Следует отметить, что травление в кислотных растворах не позволяет полностью удалить пленку хрома, нанесенную на стекло или ситалл. Тончайший переходный слой на границе пленка-подложка, представляющий собой, вероятно, силикаты хрома, оказывается значительно устойчивее самой пленки и стравливается только в щелочных растворах. Пленки хрома с содержанием углерода более 5-6% в кислотных травителях не растворяются.

Таким образом, пиролитические пленки хрома, растворяющиеся в кислотных травителях, нужно осаждать при температуре подложки 400 ± 50 °С, когда содержание углерода в них оказывается минимальным.

Использование прецизионных дорогостоящих цериевых травителей для вакуумных пленок хрома не всегда является оправданным, и потому проблема разработки более дешевых кислотных травителей остается по-прежнему актуальной [498,499]. В [498] активация проводилась путем обработки пленки метанольным раствором полимера с диспергированной в нем цинковой пылью. Применение этой смеси включало стадию нагревания для удаления остатков метанола и получения в результате этого твердого полимерного покрытия с вкрапленными частичками цинка, а также стадию удаления остатков твердого полимера после травления.

Гораздо проще использовать водную суспензию цинка [499], но она характеризуется низкой стабильностью и плохо смачивает поверхность.

Во всех известных случаях операциям активации и последующего травления тонких пленок предшествует операция обезжиривания, так как на вакуумных металлических пленках наряду с оксидами всегда присутствуют следы органических веществ, преимущественно вакуумного масла или продуктов его деструкции.

При использовании водных или метанольных суспензий цинка дисперсионная среда (вода или метанол) не обладает обезжиривающими свой-

ствами, так как она не растворяет неполярные органические загрязнения. То же относится к поверхностям, загрязненным прикосновением рук пре-параторов. Кроме того, суспензия - восстановитель должна хорошо смачивать эту пленку.

Экспериментально установлено, что оптимальное действие суспензии цинка достигается при использовании в качестве дисперсионной среды изобутилового спирта. Изобутиловый спирт хорошо растворяет всевозможные органические загрязнения, в частности, минеральные масла, а также воду, которая всегда присутствует на поверхности пленки. В гомологическому ряду изобутанол является первым спиртом, который неограниченно смешивается с маслами.

Результаты измерения угла смачивания хромовых пленок водой и спиртами приведены в табл.6.2.

Таблица 6.2

Смачивание пленок хрома водой и спиртами

Растворитель	Краевой угол в градусах
Вода	95
Метанол	29
Этанол	14
Изопропанол	3
Изобутанол	1

Как видно из приведенных результатов, изобутанол имеет наименьший краевой угол и, следовательно, характеризуется максимальной смачивающей способностью. Таким образом, применение изобутанола в качестве дисперсионной среды активирующей смеси улучшает смачиваемость поверхности и обеспечивает ее обезжиривание.

В табл.6.3 приведены результаты травления пленок хрома толщиной 300 нм в концентрированной и разбавленной (1:1) соляной кислоте при температуре 20 ± 1 °С после активации в изобутанольной суспензии цинко-

вой пыли. При изготовлении суспензии использовалась цинковая пыль ПЦ-2 (ГОСТ 12601-67) с размером частиц $1\div 10$ мкм.

Таблица 6.3

**Влияние состава активирующей суспензии на скорость травления
хромовых пленок**

№	Состав активирующей суспензии	Состав травителя	Время травления, сек
1	5 г цинковой пыли на 100 мл изобутанола	Конц. HCl	150
2	10 г цинковой пыли на 100 мл изобутанола	То же	120
3	5 г цинковой пыли на 100 мл изобутанола	Разбавл. HCl (1:1)	200
4	10 г цинковой пыли на 100 мл изобутанола	То же	180

Сопоставление времени травления пленок хрома, нанесенных на различные подложки, и сравнение качества травления показали, что в случае разрывных пленок и пленок, нанесенных на шероховатые поверхности, не всегда представляется возможным достичь полного стравливания при активации путем касания поверхности цинковой палочкой. Предварительная активация пленок погружением их в суспензию цинкового порошка в изобутаноле позволяет получить хороший результат по воспроизводимости рисунка и сокращает время травления.

Разработанный способ существенно упрощает технологию и повышает скорость и качество травления металлических пленок различного типа и назначения.

6.4. Катодное активирование тонких пленок хрома

Важную информацию об электрохимических свойствах тонких металлических пленок можно получить методом измерения их проводимости. Были исследованы пленки хрома толщиной 30-70 нм, нанесенные на ситалловую подложку методом термического испарения в вакууме ($p=10^{-2}-10^{-4}$ Па, $T_{\text{подл.}} = 25-300$ °C, $v_{\text{осажд.}} = 0,1-2,5$ нм/с). На рис.6.6 приведены резистометрические $\Delta R/R, \tau$ – кривые тонкопленочных хромовых элек-

тродов в растворе 0,1 М H_2SO_4 , измеренные после предварительного достижения устойчивого во времени сопротивления при стационарном потенциале. Форма $\Delta R/R, \tau$ - кривой зависит от величины катодного потенциала. При потенциалах $> -0,25$ В сопротивление электрода монотонно возрастает во времени, а при более отрицательных потенциалах сопротивление электрода вначале уменьшается, а затем растет, причем чем отрицательнее потенциал, тем глубже и уже минимум сопротивления.

Согласно [500] при потенциалах катоднее начала пассивации на электроде возможно протекание таких процессов, как выделение водорода, растворение его в оксиде и металле (1 объем хрома растворяет до 300 объемов водорода [501]), образование гидрида и его последующее растворение.

В области потенциалов между началом пассивации и полной пассивацией идет процесс изменения структуры пленки, сокращения количества растворенного в ней водорода и гидрида, а также частичное растворение хрома. Резистометрические кривые при этом характеризуются монотонным ростом сопротивления (рис.6.6, кривые 1, 2).

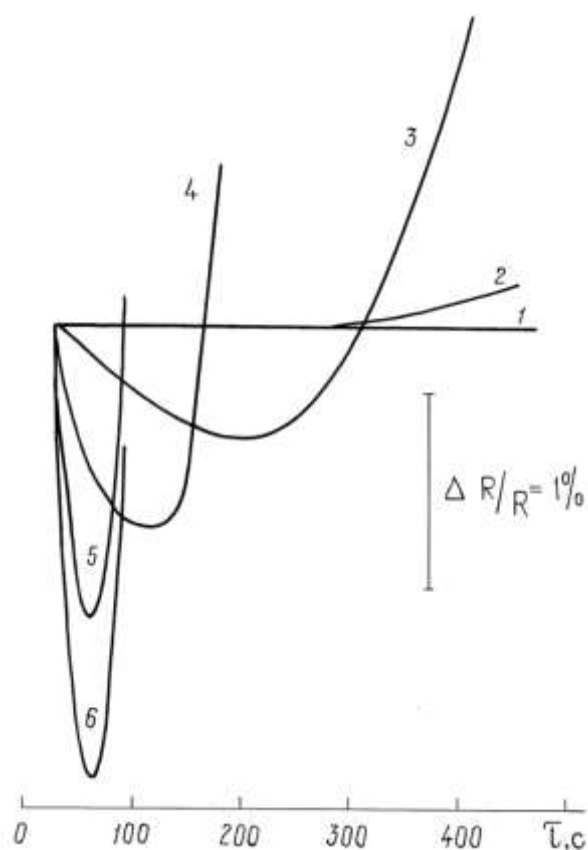


Рис.6.6. Резистометрические кривые тонкопленочного хромового электрода в растворе 0,05M H₂SO₄ при катодных потенциалах, В: -0,1 (1); -0,25 (2); -0,3 (3); -0,4(4); -0,5 (5); -0,6 (6).

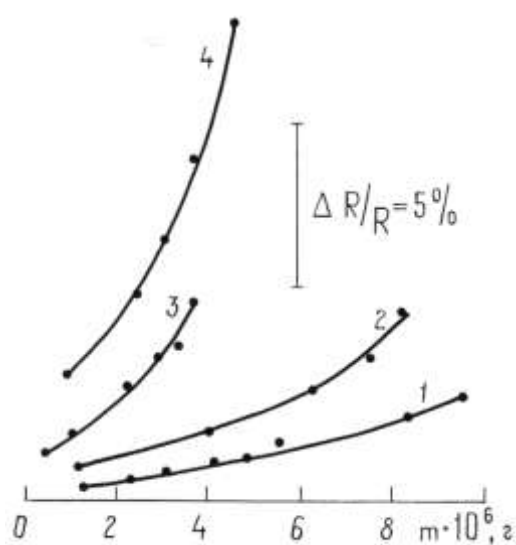


Рис.6.7. Растворение тонкопленочных хромовых электродов в 0,05M H₂SO₄ в потенциостатическом режиме при потенциалах, В: 1,4 (1); -0,4(2); -0,5 (3) и -0,6(4).

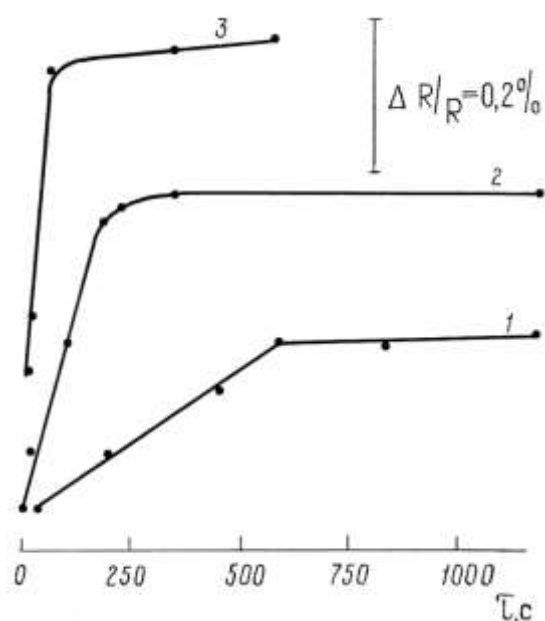


Рис.6.8. Зависимость глубины минимума на потенциостатической ($E_r = -0,4$ В) R, τ – кривой хромового электрода от времени предварительной анодной поляризации при потенциалах. В: 0,0 (1); 0,5 (2); 1,0 (3).

Если учесть, что проводимость гидрида хрома на четыре-шесть порядков выше проводимости Cr_2O_3 и что растворение водорода в оксиде способствует уменьшению его сопротивления [502], то первоначальное уменьшение сопротивления электрода (рис.6.6, кривые 3-5) можно объяснить растворением водорода в оксиде и частичным твердофазным переходом Cr_2O_3 в гидрид хрома CrH . Рост сопротивления при последующей катодной поляризации связан с переходом хрома в раствор.

Однако, как следует из рис.6.7, на котором представлено приращение сопротивления в зависимости от массы перешедшего в раствор хрома, растворение тонкопленочного электрода не является единственной причиной роста сопротивления. Как известно [503], при потенциалах транспассивной области хром переходит в раствор в виде Cr(VI) - ионов. Зависимость изменения сопротивления тонкопленочного электрода от массы растворившегося хрома $m_{\text{Cr}^{6+}}$ при потенциале $E_r = 1,4 \text{ В}$ представлена кривой 1 на рис.6.7. При катодных потенциалах приращение сопротивления пленки (рис.6.7, кривые 2-4) выше, чем в случае кривой 1. Причиной этого наряду с растворением хрома является, по-видимому, образование гидрида хрома. Если учесть (рис.6.4, кривая 2), что катоднее - $0,5 \text{ В}$ скорость растворения пленки не зависит от потенциала, то параллельный ход кривых 3 и 4 на рис.6.7 указывает на одинаковую скорость образования гидрида при этих потенциалах. Постоянная разность хода между этими кривыми обусловлена большим количеством гидрида, образующегося при $E_r = -0,6 \text{ В}$ до начала активного растворения хрома. Это подтверждается и данными рис.6.6 (кривые 5, 6).

Чем катоднее потенциал электрода, тем больше величина и выше скорость приращения сопротивления, соответствующие одной и той же массе перешедшего в раствор хрома.

Если воздушноокисленный электрод выдержать в области пассивности, а затем скачком изменить его потенциал $E_r = -0,4 \text{ В}$ и записать $\Delta R/R$, τ -

кривую, то такая кривая будет иметь минимум, глубина и форма которого зависят от величины анодного потенциала и времени стабилизации. Чем выше значение анодного потенциала, тем меньше время, необходимое для формирования стационарного оксидного слоя (рис.6.8), и тем глубже минимум $\Delta R/R$, τ - кривой, измеренной при $E_t = -0,4$ В. По-видимому, глубина минимума определяется толщиной образующегося в области пассивности оксидного слоя.

Полученные результаты свидетельствуют о росте толщины оксидного слоя при сдвиге потенциала в анодную сторону, что согласуется с данными оптических измерений [503,504].

Таким образом, резистометрические кривые являются характеристикой сложных процессов, протекающих на хромовом электроде при его катодной поляризации.

На рис.6.9 приведены результаты резистометрических (а, б) и потенциодинамических (в) измерений для тонкопленочных хромовых электродов в растворе 0,05М H_2SO_4 . Вначале электрод выдерживался при стационарном потенциале до достижения устойчивого значения сопротивления. Затем потенциал переключался на -0,4 В, регистрировалось изменение сопротивления тонкопленочного хромового электрода в течение различного времени (рис.6.9а), после чего потенциал переключался на 0 В и включалась треугольная развертка со скоростью 0,1 В/мин. На рис.6.9б, в приведены соответствующие $\Delta R/R$, E_t и I , E_t - кривые.

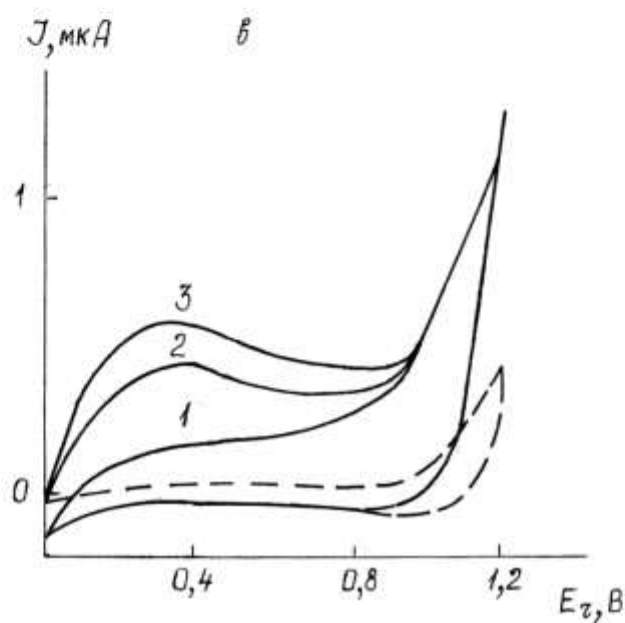
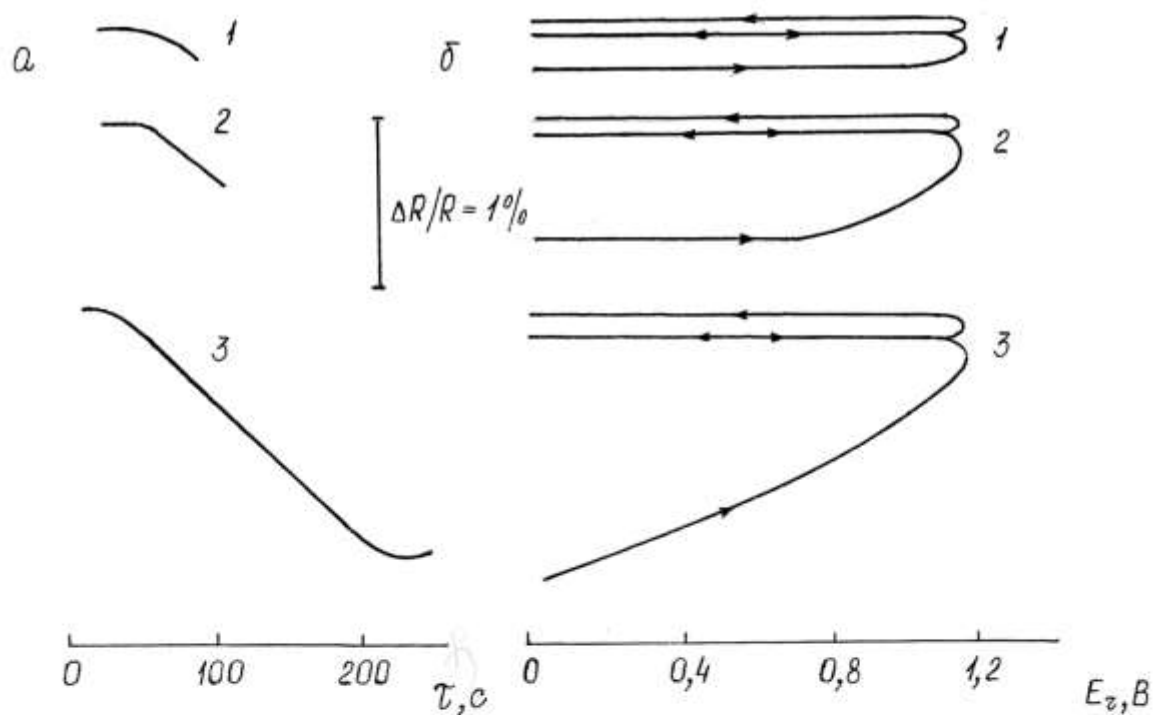


Рис. 6.9. а – потенциостатические R, τ – кривые по различном времени поляризации при $E_r = -0,4$ В; б, в – потенциодинамические R, E_τ (б) и I, E_τ (в) – кривые, полученные при последующей поляризации электрода в интервале потенциалов от 0 до 1,2 В ($v=0,1$ В/мин). Пунктиром показана I, E_τ – кривая воздушноокисленного электрода.

Как видно из полученных результатов, при малом времени катодной поляризации (рис.6.9а, кривая 1) образуются, по-видимому, гидриды с наибольшей энергией связи; их последующее окисление наблюдается лишь при $E_r > 0,9$ В. На первом цикле анодной поляризации в интервале потенциалов от 0 до 0,9 В сопротивление пленки не изменяется, а при более анодных потенциалах наблюдается рост сопротивления (рис.6.9б, кривая 1). При более длительной катодной поляризации (рис.6.9а, кривая 2) образуются гидриды с меньшей энергией связи Cr-H и окисление их происходит при менее анодных потенциалах (рис.6.9б, кривая 2). После прохождения через минимум $\Delta R/R$, E_r - кривой, измеренной при $E_r = -0,4$ В (рис.6.9а, кривая 3), рост сопротивления на резистометрической кривой (рис.6.9б, кривая 3) начинается от $E_r = 0$ В. Увеличение времени выдержки при $E_r = -0,4$ В приводит к накоплению в пленке гидроксида хрома и растворенного водорода, что объясняет соответствующий рост тока на I ; E_r - кривых в области пассивности (рис.6.9в). При скоростях развертки потенциала $v < 0,1$ В/мин окисление гидроксида и ионизация растворенного в пленке водорода осуществляются в процессе первого анодного цикла, и при дальнейшем циклировании сопротивление электрода не изменяется, а токи соответствуют I , E_r - кривой воздушноокисленной пленки хрома. Аналогично ведет себя катодно активированный массивный хромовый электрод [505]. Без предварительной катодной поляризации сопротивление тонкопленочного хромового электрода в области пассивности не изменяется при смещении потенциала в прямом и обратном направлениях. Если при каком-либо потенциале области пассивности (например, 0,85 В) остановить развертку, сместить потенциал на 0 В и снова включить анодную развертку потенциала, то оказывается, что до потенциала 0,85 В сопротивление не изменяется, а при потенциалах положительнее 0,85 В вновь наблюдается приращение сопротивления (рис.6.10).

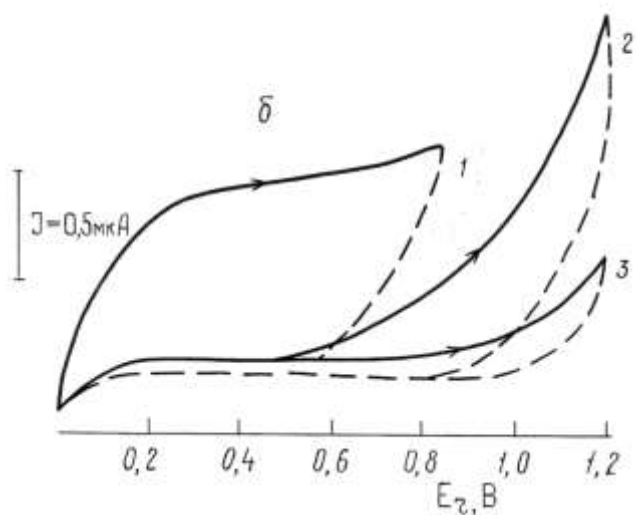
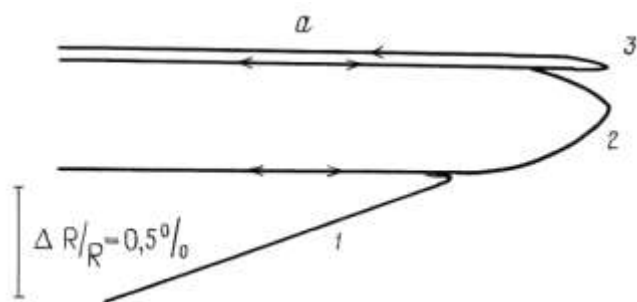


Рис.6.10. Резистометрические R , E_r (а) и потенциодинамические I , E_r – кривые (б) тонкопленочного Cr - электрода в $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$ в интервале потенциалов от 0 до 0,85 (1) и от 0 до 1,2 В (2, 3); скорость развертки 0,2 В/мин.

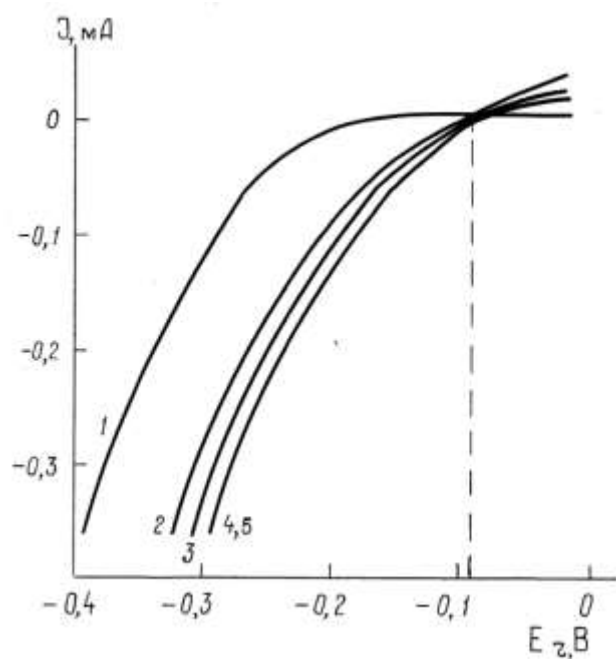


Рис.6.11. Потенциодинамические I , E_r - кривые после поляризации при $E_r=0,4$ В в течение 30 сек (1), 100 сек (2), 200 сек (3) и 280 сек (4). Скорость развертки 0,2 В/мин.

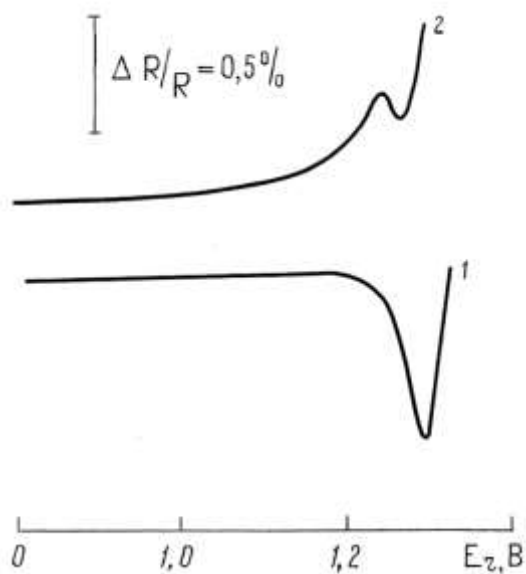
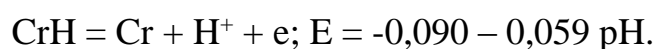


Рис.6.12. Влияние предварительной катодной поляризации при $E_r=-0,4$ В (2) на форму R , E_r - кривой; 1 - без катодной поляризации.

Потенциодинамические кривые (рис.6.11), полученные для тонко-пленочного хромового электрода в 0,05М Н₂SO₄ после различного времени выдержки при потенциале -0,4 В, пересекаются при потенциале -0,09 В. Увеличение времени поляризации при $E_r = -0,4$ В приводит к увеличению катодного тока при каждом фиксированном потенциале в интервале от -0,4 до -0,09 В. Как отмечалось выше, при потенциостатической катодной поляризации на электроде протекают процессы образования водорода, растворения его в пленке, образования и растворения гидрида хрома. Эти процессы сопровождаются ростом катодного тока, а сопротивление при этом проходит через минимум. I , E_r - кривые, представленные на рис.6.11, получены после поляризации при $E_r = -0,4$ В до (кривые 1-3) и после (кривые 4, 5) достижения постоянного значения катодного тока. Пересечение всех кривых при потенциале, близком к $E_r = -0,09$ В, можно объяснить окислением гидрида по реакции



Чем больше время выдержки при катодном потенциале, тем больше водорода растворяется в хrome и тем больше величины анодных токов при потенциалах $E_r > -0,09$ В. Катодная поляризация влияет на характер R , E_r - кривой при последующей анодной поляризации электрода вплоть до 1,4 В. На рис.6.12 представлены анодные участки R , E_r - кривых, полученных без предварительной катодной поляризации (кривая 1) и после выдержки электрода при $E_r = -0,4$ В (кривая 2). Можно видеть, что предварительная катодная поляризация значительно уменьшает глубину анодного минимума. Уменьшение скорости развертки потенциала тоже ведет к уменьшению глубины минимума и смещению его в катодную сторону. Значит, окисление водорода, растворенного в пленке при катодной поляризации, заканчивается в условиях развертки потенциала только в области перепассивации. При последующем циклировании в интервале потенциалов от 0 до 1,1 В сопротивление электрода не изменяется, а токи исчезающе малы.

6.5. Влияние природы и характера проводимости оксида на электрохимическое поведение тонкопленочных хромовых электродов

При изучении процессов пассивации и растворения хрома следует учитывать характер проводимости образующихся при этом оксидов и гидридов. Полупроводниковые оксидные пленки, образующиеся на поверхности металла, оказывают существенное влияние на кинетику окислительно-восстановительных процессов, протекающих на границе раздела электрод-электролит [506, 507]. Как известно [473, 508, 509], Cr_2O_3 обладает полупроводниковыми свойствами, причем в избытке кислорода он является полупроводником р-типа, т.е. проводимость его носит дырочный характер. В водороде происходит переход проводимости из р-типа в n - тип, и носителями в этом случае становятся электроны.

На рис.6.13 приведены резистометрические (1, 1') и потенциодинамические (2, 2') кривые, полученные для воздушноокисленного тонкопленочного хромового электрода в растворе 0,1М H_2SO_4 со скоростью развертки 0,2 В/мин в интервале потенциалов от 0 до 1,4 В. Сопротивление электрода не изменяется в области пассивности (кривая 1), а при потенциале 1,35 В наблюдается минимум, глубина и положение которого зависят от скорости развертки и степени окисленности электрода. С увеличением скорости развертки минимум смещается в сторону более анодных значений потенциала, а глубина его увеличивается. Снижение сопротивления и последующий рост его после достижения минимального значения сопровождаются ростом анодного тока (кривая 2). На катодной ветви R, E_r - кривой (кривая 1') наблюдается монотонный рост сопротивления вплоть до $E_r = 1,17$ В, после чего величина сопротивления остается постоянной. На катодной ветви I, E_r - кривой (кривая 2') вначале наблюдается спад анодного тока, а начиная с потенциала 1,17 В, через электрод протекают катодные токи, причем при $E_r \sim 1,0$ В наблюдается максимум катодного тока.

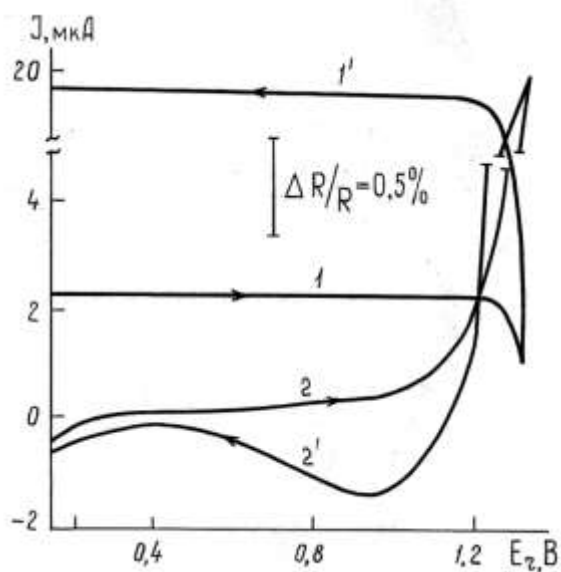


Рис.6.13. Потенциодинамические R , E_r (1, 1') и I , E_r (2, 2') кривые воздушно-окисленного хромового электрода в 0,05M H_2SO_4 ($v=0,2$ В/мин)

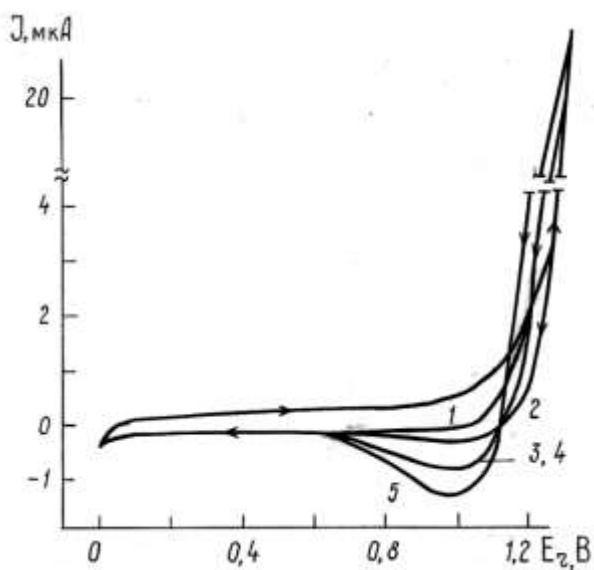


Рис.6.14. Зависимость глубины и положения максимума катодного тока от величины анодного потенциала и времени выдержки при нем: 1 - 1,2В, 1 с; 2 - 1,25В, 20 с; 3 - 1,25В, 120 с; 4 - 1,3В, 5 с; 5 - 1,3В, 60 с

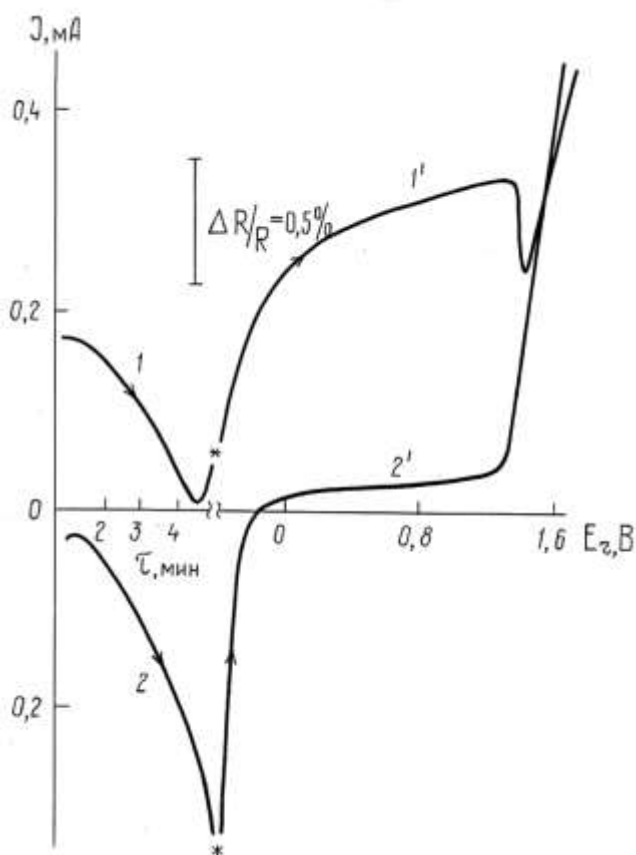
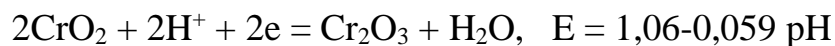


Рис.6.15. Потенциостатические ($E_r=-0,4В$) R , τ (1)- и I , τ (2) и потенциодинамические ($v=0,2$ В/мин) R , E_r (1') - и I , E_r (2') - кривые тонкопленочного хромового электрода в 0,05M H_2SO_4

В [488] для электрода из CrO_2 после его поляризации при $E_r = 1,33$ В тоже наблюдали максимум катодного тока и объяснили его восстановлением CrO_2 до Cr_2O_3 по реакции



Авторы [488] предполагают, что при $E_r = 1,04$ В пассивирующий оксид на хrome окисляется до CrO_2 , а перепассивация хрома обусловлена растворением CrO_2 по реакции



На рис.6.14 представлены I, E_r - кривые, полученные при циклировании электрода от 0 до различных анодных потенциалов. Катодный максимум появляется после поляризации хромового электрода при потенциалах аноднее $E_r = 1,25$ В и возрастает при увеличении времени поляризации и значения анодного потенциала. Даже после длительной поляризации при $E_r = 1,2$ В катодный максимум на I, E_r - кривой не наблюдается, хотя по данным [488] поверхность хрома должна быть покрыта оксидом CrO_2 . Сопоставляя эти факты с соответствующими резистометрическими данными (рис.6.13), можно предположить, что при $E_r \geq 1,27$ В возможен частичный переход Cr_2O_3 в оксид высшей валентности, что сопровождается увеличением его толщины [503]. Не исключена также возможность образования метастабильных микроструктур $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CrO}_3$ на дефектах матрицы Cr_2O_3 [510]. Сопротивление пленки при этом уменьшается. Катоднее потенциала $E_r = 1,27$ В содержание оксидов высшей валентности в поверхностном оксиде Cr_2O_3 незначительно. При обратном ходе появление максимума катодного тока на I, E_r - кривой связано, по-видимому, с восстановлением высших оксидов хрома до оксидов с хромом в трехвалентном состоянии.

Скорость протекания электродных процессов, связанных с переносом через оксидный слой электронов, зависит от типа проводимости оксида: анодные процессы тормозятся на полупроводниках n - типа, а катодные - на

полупроводниках р - типа [508,511]. Полупроводниковые свойства проявляются только на достаточно толстых оксидных пленках, у которых толщина пленки соизмерима с толщиной слоя пространственного заряда [512]. Исходя из этого, можно объяснить полученные в настоящей работе резистометрические данные для тонкопленочных хромовых электродов.

Оксидный слой на поверхности воздушно-окисленного хромового электрода, по-видимому, не обладает выраженными полупроводниковыми свойствами, возможно, вследствие того, что толщина его не превышает нескольких нанометров [503]. При катодной поляризации поверхностный слой становится толще и представляет собой насыщенную водородом смесь оксида и гидрида хрома, которая начинает проявлять полупроводниковые свойства. Сопротивление электрода при этом уменьшается. Поскольку на полупроводниках n - типа тормозятся анодные процессы, получает свое объяснение явление самопассивации тонкопленочных хромовых электродов, т.е. смещение потенциала электрода в сторону анодных значений при отключении потенциала электрода в области активного растворения. Для массивного электрода после растворения поверхностного слоя оксида поверхность представляет чистый хром, на котором образуется слой гидрида хрома [513]; электрод при этом переходит в активное состояние. Тонкие пленки хрома представляют собой островки чистого металла в матрице изолирующего оксида хрома. При катодной поляризации происходит выделение водорода и последующее растворение его в пленке, а также твердофазный переход Cr_2O_3 в CrH [488, 513]. При определенном соотношении концентраций водорода и кислорода Cr_2O_3 становится полупроводником n - типа, поэтому при отключении катодного тока анодный процесс растворения хрома начинает тормозиться и электрод самопроизвольно переходит в пассивное состояние. Аналогичное явление наблюдается при определенных условиях на массивном хромовом электроде в области начала пассивации [513], когда через электрод протекают катодные

токи [467, 514], т.е. наблюдается явление самопассивации. Причиной появления катодных токов является, по-видимому, образование Cr_2O_3 , обладающего полупроводниковой проводимостью n - типа. Но если в случае пленок хрома кислород всегда присутствует в достаточном количестве, то в случае массивного хрома мы имеем дело лишь с поверхностным слоем оксида, толщина которого ограничена, а потому он не всегда проявляет полупроводниковые свойства. Однако образующийся в этом случае пассивирующий слой отличается от пассивирующих слоев на воздушно-окисленном или анодно поляризованном электроде. Он насыщен водородом и гидридом хрома, которые окисляются при анодных потенциалах вплоть до области транспассивности, что сопровождается ростом сопротивления пленки. При последующей катодно-анодной поляризации в области пассивности сопротивление электрода остается постоянным. В транспассивной области Cr_2O_3 может переходить в CrO_2 [488] или в CrO_3 [503, 515]. Хотя CrO_2 и обладает полупроводниковыми свойствами, но его проводимость, равная $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [473], является величиной того же порядка, что и проводимость Cr_2O_3 , и поэтому не может быть причиной появления минимума на R, E_t - кривой. CrO_3 вообще является диэлектриком. С одной стороны, увеличение толщины оксида в области транспассивности от 3 до 30 нм [503] должно вести к росту сопротивления, а с другой - в результате проявления полупроводниковых свойств Cr_2O_3 сопротивление электрода должно уменьшаться. Если учесть, что Cr_2O_3 в этой области потенциалов является полупроводником p -типа, для которого величина проводимости определяется концентрацией ионов кислорода, то появление минимума на резистометрической кривой можно объяснить увеличением относительной концентрации носителей в результате образования в этой области потенциалов оксидов хрома более высокой валентности. Увеличение скорости развертки потенциала, а следовательно, и анодных токов, способствует росту толщины и дефектности поверхностного оксидного

слоя, что проявляется в увеличении глубины минимума сопротивления. При сдвиге потенциала в анодную сторону транспассивное растворение хрома становится преобладающим процессом и сопротивление электрода возрастает.

На рис.6.15 приведены результаты совместных резистометрических (кривые 1, 1'), потенциостатических (кривая 2) и потенциодинамических (кривая 2') измерений на тонкопленочных электродах в 0,05M H₂SO₄. Вначале электрод поляризовался катодно при потенциале -0,4 В. Резистометрическая R, τ - кривая (1) проходит через минимум, потенциостатическая I, τ - кривая (2) характеризуется монотонным ростом катодного тока. При включении анодной развертки (момент включения отмечен звездочкой) на потенциодинамической кривой (2') наблюдается спад катодного тока (до потенциала - 0,2 В), слабый анодный ток в области пассивности и резкий рост анодного тока в области транспассивности. Резистометрическая кривая (1'), снятая в потенциодинамическом режиме, характеризуется ростом сопротивления электрода в интервале потенциалов от - 0,4 до 1,2 В, что можно объяснить, по-видимому, ионизацией сорбированного и химически связанного водорода [505]. Минимуму сопротивления (кривая 1') при потенциалах транспассивности отвечает рост анодного тока на потенциодинамической кривой (кривая 2').

В области транспассивности R, E_т - и I, E_т - кривые (рис.6.13, 6.14) характеризуются четко выраженным гистерезисом. Переход в транспассивное состояние при анодной развертке потенциала осуществляется при E_т=1,27 В, а при обратном ходе пассивное состояние достигается лишь при E_т=1,17 В. Анодные токи на обратном ходе I, E_т - кривой при каждом фиксированном потенциале превосходят ток прямого хода потенциодинамической кривой. На рис.6.16 представлены R, E_т - и I, E_т - кривые тонкопленочного хромового электрода в области анодного минимума. Из этих дан-

ных была рассчитана $\frac{\partial \sigma}{\partial Q}$, Q - кривая (рис.6.17), которая, как отмечалось выше, характеризует фазовый состав пленки. Максимум на этой кривой при $E_r = 1,325$ В соответствует минимуму на анодной R, E_r - кривой и объясняется проявлением полупроводниковых свойств поверхностного оксида Cr_2O_3 при резком возрастании его толщины. Интересной особенностью $\frac{\partial \sigma}{\partial Q}$, Q - кривой является то, что при потенциалах аноднее $E_r = 1,34$ В на прямом ходе кривой и при $1,35 > E_r > 1,28$ В на обратном ходе фазовый состав пленки и состояние ее поверхности не изменяются, на что указывает постоянство величины $\frac{\partial \sigma}{\partial Q}$ при этих потенциалах. При потенциале $E_r = 1,28$ В происходит изменение фазового состава пленки, сопровождающееся изменением ее толщины. При анодной развертке потенциала образование толстого полупроводникового слоя оксида наблюдается лишь при $E_r = 1,27$ В, тогда как при последующей катодной поляризации он сохраняется вплоть до $E_r = 1,17$ В. Это явление можно объяснить торможением катодных процессов на полупроводниках p - типа. В данном случае таким катодным процессом является переход высших оксидов хрома в Cr_2O_3 с уменьшением при этом толщины оксидного слоя [503]. Торможение этого процесса и приводит к появлению гистерезиса на R, E_r - кривых тонких хромовых пленок. При потенциалах катоднее $E_r = 1,17$ В толщина поверхностного оксидного слоя уменьшается [503], его полупроводниковые свойства перестают проявляться и на электроде протекает процесс восстановления соединений хрома высших валентностей до Cr_2O_3 , что характеризуется появлением максимума катодного тока на I, E_r - кривой. Полученные результаты хорошо согласуются с данными о толщине оксидной пленки на поверхности хромового электрода, а также с ее полупроводниковыми свойствами.

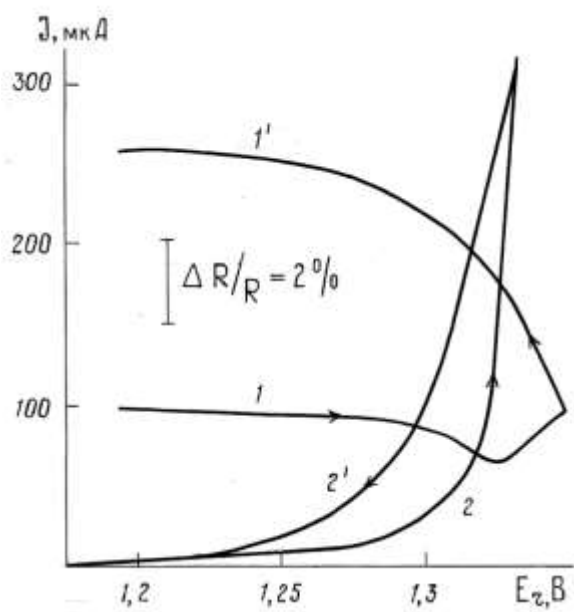


Рис.6.16. Резистометрическая (1,1') и токовая (2,2') потенциодинамические кривые в области перепассивации тонкопленочного хромового электрода.

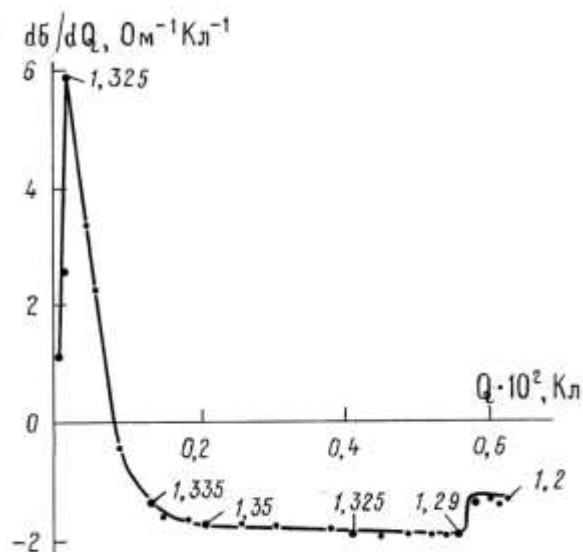


Рис.6.17. Характеристика возможных структурных изменений тонкопленочного хромового электрода в области транспассивности.

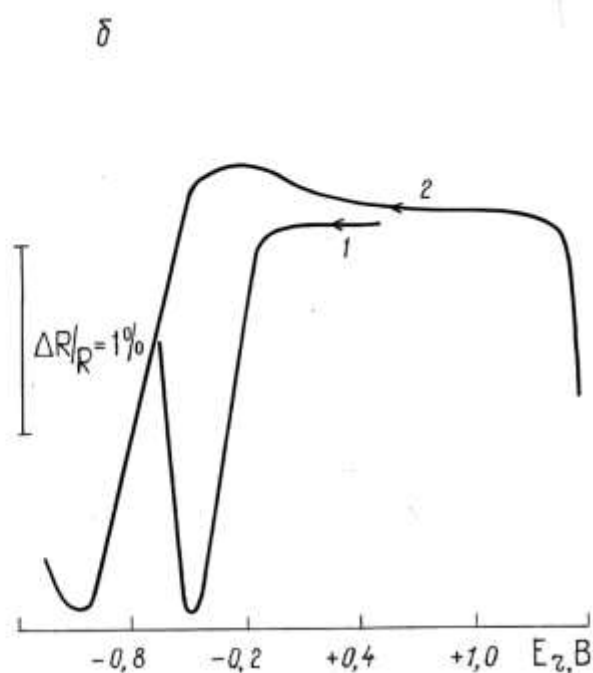
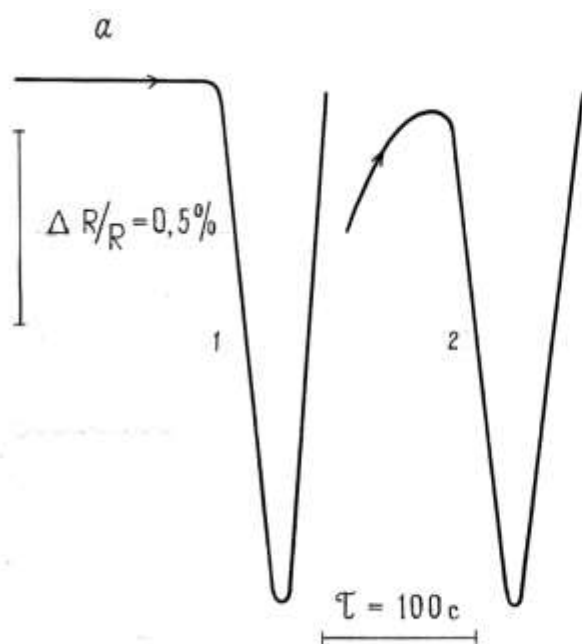


Рис.6.18. Потенциостатические ($E_r = -0,4$ В) R , τ (а) и потенциодинамические ($v=0,2$ В/мин) R , E_r (б) кривые хромового электрода в $0,5M$ H_2SO_4 после предварительной анодной поляризации при потенциале $0,5$ В (1) и $1,33$ В (2).

В связи с тем, что в катодной и транспассивной областях толстый слой оксида обладает различными типами проводимости, при определенных условиях можно наблюдать инверсию проводимости слоя оксида. На рис.6.18 приведены резистометрические кривые, снятые в потенциостатическом ($E_r = -0,4$ В) (а) и потенциодинамическом (б) режимах после предварительной анодной поляризации при 0,5 (кривая 1) и 1,33 В (кривая 2) в растворе 0,05 М H_2SO_4 . После поляризации при $E_r = 0,5$ В (кривая 1) пассивирующий оксидный слой является достаточно тонким и не проявляет полупроводниковых свойств. При катодной поляризации толщина оксида увеличивается [503], он начинает проявлять свойства полупроводника n - типа, что сопровождается уменьшением сопротивления. Как отмечалось выше, этому же способствует образование CrH и накопление водорода в оксиде [505]. Кривые 2 рис.6.18 а, б сняты после предварительной анодной поляризации электрода при $E_r = 1,33$ В. В обоих случаях катодному минимуму предшествует рост сопротивления, связанный с переходом p - типа проводимости, которым обладает оксид, сформированный при $E_r = 1,33$ В, в n - тип.

Изменение формы анодной резистометрической кривой, измеренной после предварительной катодной поляризации электрода при $E_r = -0,4$ В, тоже, по-видимому, связано с инверсией проводимости.

Очевидно, что высказанные выше предположения, основанные на результатах электрохимических и резистометрических измерений, требуют дальнейшего изучения и подтверждения другими экспериментальными методами.

6.6. Анодное растворение тонких пленок золота

Пленки золота используются в качестве пассивных частей прецизионных ГИС и омических контактов полупроводниковых схем, в акустоэлек-

троники и в СВЧ-схемах и потому их «рабочей характеристикой» является проводимость.

В главе 4 приведены результаты исследования адсорбционных свойств тонкопленочных электродов в кислых растворах в присутствии анионов галоидов и построены изотермы адсорбции Cl^- и Br^- - ионов на золоте. Совместное использование резистометрического и потенциодинамического методов позволяет однозначно разделить процессы адсорбции ионов и растворения тонкопленочных электродов. В случае тонкопленочных золотых электродов эта задача облегчается отсутствием адсорбированных водорода и кислорода в широком интервале потенциалов.

При анодно-катодной поляризации золото и металлы Pt - группы растворяются в разбавленной серной кислоте [516, 517], если при этом достигаются потенциалы адсорбции кислорода, причем скорость растворения зависит от конечного анодного потенциала циклирования и природы металла. Растворимость золота резко возрастает в присутствии даже следовых ($\sim 10^{-5}$ М) количеств хлорида [463-466, 518].

Анодное поведение тонкопленочных Au-электродов изучалось [273, 519] резистометрическим, потенциодинамическим и потенциостатическим методами в растворе $5 \cdot 10^{-1}$ М H_2SO_4 + 10^{-3} М KCl при температуре 20 ± 2 °С. Тонкопленочные Au - электроды размером 5 x 4 мм получали катодным распылением на ситалловые подложки с Ta - подслоем. Сопротивление электродов $7 \div 14$ Ом/□, толщина ~ 20 нм. Перед установкой в ячейку электрод промывали концентрированной H_2SO_4 , а затем многократно бидистиллатом.

Вспомогательным электродом служила золотая фольга, электродом сравнения - обратимый водородный электрод в растворе фона. Растворы деаэрировали пропусканием химически чистого аргона. Перед началом измерений электрод циклировали (10-15 циклов) в растворе фона в интер-

вале потенциалов E_r от 0,05 до 1,6 В со скоростью 0,2 В/с до получения воспроизводимых I , E_r - и R , E_r - кривых.

На рис.6.19 представлены типичные I , E_r (кривая 1) - и R , E_r (кривая 2) - кривые тонкопленочного золотого электрода в растворе фона. Потенциодинамическая кривая идентична приведенным в литературе [520] аналогичным кривым для поликристаллического массивного электрода.

Растворение тонкопленочного Au - электрода по изменению его проводимости за один цикл обнаружить не удастся (рис.6.19, кривая 2), тогда как за несколько десятков циклов исходная проводимость резистивного электрода заметно изменяется. Как известно [463,521], золото растворяется с образованием хлорокомплексов $AuCl_4^-$ и $AuCl_2^-$, относительное содержание которых зависит от концентрации Cl^- - ионов в растворе и потенциала. Анодному поведению массивного золота в растворах, содержащих комплексообразующие анионы, посвящено большое количество работ, обзор которых был дан в [522].

В серной кислоте с добавкой хлорида в концентрации менее $10^{-5}M$ на потенциодинамической I , E_r - кривой (рис.6.19, кривая 1') наблюдается максимум тока, связанный с адсорбцией Cl^- - ионов и растворением золота. Резистометрическая кривая (рис.6.19, кривая 2'), снятая одновременно с потенциодинамической кривой, позволяет однозначно разделить процессы адсорбции Cl^- - ионов и растворения тонких пленок золота.

Прямые (рис.6.20а), характеризующие растворение тонкопленочного золотого электрода в исследуемом растворе при различных потенциалах в потенциостатическом режиме, можно представить в виде

$\sigma_0 - \sigma = kt$, где σ_0 - проводимость в исходный момент времени, k - константа, зависящая от величины анодного потенциала. Построенная по этим данным зависимость скорости изменения проводимости $\frac{d\Delta\sigma}{dt}$ от величины анодного тока линейна, т.е. величина $\frac{d\Delta\sigma}{dQ}$ постоянна в изученной области

потенциалов (рис.6.20б). Это позволяет высказать предположение о неизменности структурного и фазового состава пленки при потенциостатическом режиме ее растворения [523].

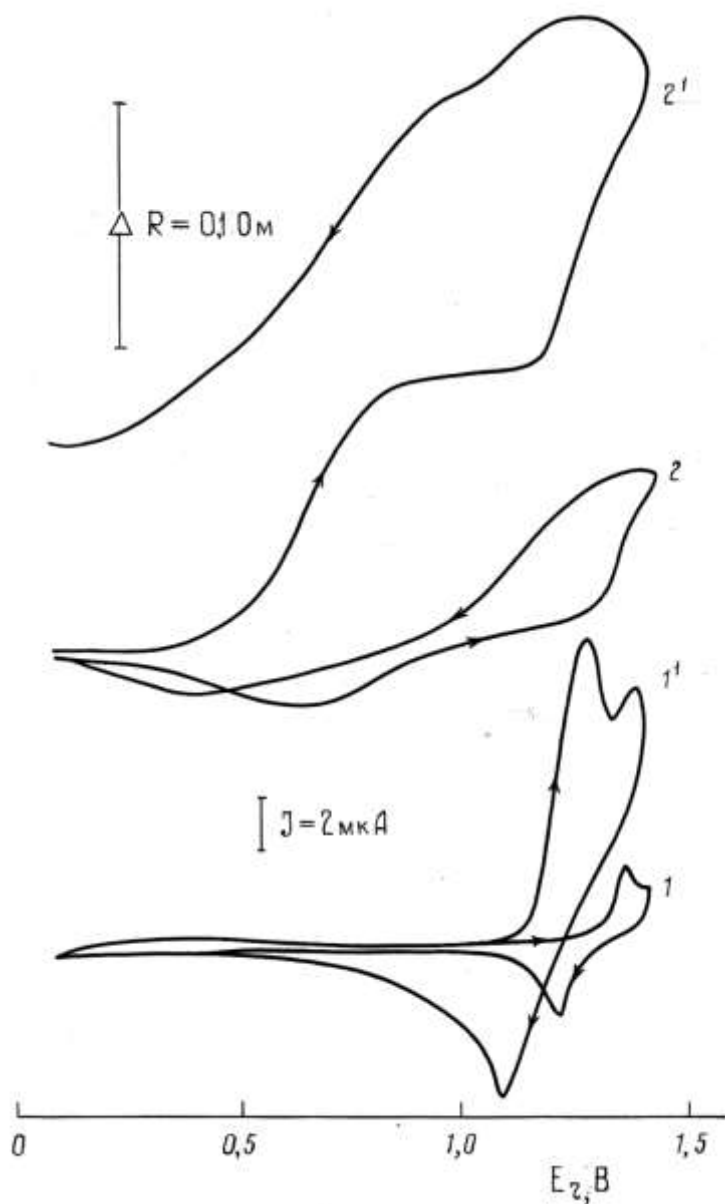


Рис. 6.19.

Рис.6.19. Потенциодинамические (7 мВ/с) I , E_r (1, 1') и резистометрические (2,2') R , E_r - кривые тонкопленочного Au - электрода в 0,5M H_2SO_4 (1, 2) и в 0,5M $H_2SO_4 + 10^{-3}M$ KCl (1', 2'); $R_{исх} = 7,6$ Ом.

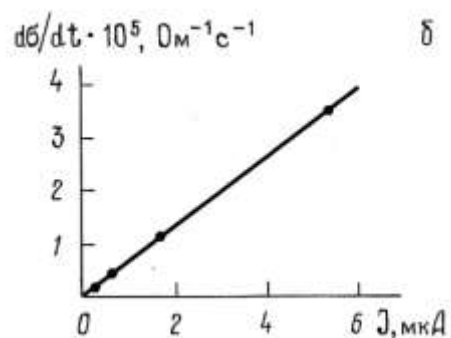
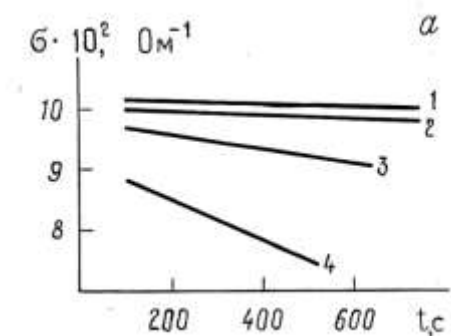


Рис. 6.20.

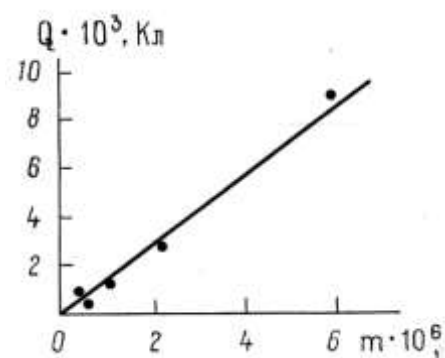


Рис.6.21.

Рис.6.20. Изменение проводимости во времени (а) и зависимость скорости изменения проводимости от величины анодного тока (б) тонкопленочного Au - электрода при различных E_r , В: 1-1,7; 2-1,20; 3-1,22; 4-1,25.

Рис.6.21. Соотношение между зарядом и количеством перешедшего в раствор золота при анодной поляризации.

Чтобы установить зависимость изменения проводимости от массы растворенного металла m , рассмотрим прямоугольную пленку длиной l и шириной a с плотностью γ_n и удельной проводимостью σ_n . При растворении части пленки толщиной h в раствор переходит масса металла

$$dm = \gamma_n \cdot a \cdot l \cdot dh \quad (6.1)$$

При этом проводимость тонкопленочного электрода изменится на величину

$$d\sigma = \sigma_n \cdot \frac{a}{l} \cdot dh \quad (6.2)$$

Подставляя величину dh из уравнения (6.1) в уравнение (6.2), получим

$$d\sigma = \frac{1}{l^2} \cdot \frac{\sigma_n}{\gamma_n} dm \quad (6.3)$$

Допуская, что величина $\frac{\sigma_n}{\gamma_n}$ не зависит от толщины слоя [356], уравнение (6.3) можно представить в виде

$$d\sigma = \text{const } dm \quad (6.4)$$

Этот вывод находится в соответствии с экспериментальными результатами, так как согласно закону Фарадея m пропорционально Q . Отсюда, используя величину $\frac{d\Delta\sigma}{dQ}$ из данных рис.6.20б, рассчитаем $\frac{\sigma_n}{\gamma_n}$

$$\frac{\sigma_n}{\gamma_n} = l^2 \frac{d\Delta\sigma}{dm} = l^2 \frac{d\Delta\sigma}{dQ} \cdot \frac{dQ}{dm} \quad (6.5)$$

Для определения величины $\frac{dQ}{dm}$ был проведен анализ растворов на золото после анодного растворения тонкопленочного Au - электрода.

Определение золота в солянокислых растворах проводили с точностью 0,1 мкг/мл атомно-абсорбционным методом на приборе «Perkin-Elmer 603» в пламенном варианте (ацетилен-воздух). Концентрацию золота находили путем прямого сравнения со стандартными растворами [524].

Сопоставление массы золота, перешедшего в раствор при анодной поляризации (по данным анализа), с количеством пропущенного электричества показывает (рис.6.21), что в исследованном интервале потенциа-

лов между ними существует линейная зависимость. Величина $\frac{dQ}{dm}$, определенная по этой зависимости, составляет $\sim 1,5 \cdot 10^3 \text{ Кл} \cdot \text{г}^{-1}$. Если эту величину подставить в уравнение закона Фарадея $m = \frac{A}{nF} \cdot Q$, найдем, что $n \approx 3$, т.е. золото окисляется до трехвалентного состояния. Подставляя экспериментальные величины $\frac{d\Delta\sigma}{dQ}$ и $\frac{dQ}{dm}$ в уравнение (6.5), получаем

$$\sigma_n/\gamma_n = 1,6 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Для массивного золота $\sigma/\gamma = 2,2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Различие этих величин указывает на то, что использованные в эксперименте пленки золота отличаются нестабильностью и низкой механической прочностью.

Растворимость пленок золота в присутствии малых количеств Cl^- - ионов следует учитывать при решении задач повышения надежности и безотказности работы микроэлектронных устройств, в которых используются золоченые контакты и токоподводы.

Полученные результаты свидетельствуют также о том, что проводимость золотой металлической пленки может быть использована в качестве критерия ее стабильности. Если толщина тонкопленочного электрода соизмерима с длиной свободного пробега электрона, то зависимость изменения проводимости от массы растворенного металла должна рассматриваться с учетом размерного эффекта.

6.7. Исследование коррозионных свойств тонких пленок металлов платиновой группы

Металлы платиновой группы имеют низкую скорость коррозии, а при высоких анодных потенциалах покрываются пассивной пленкой, обладающей электронной проводимостью и препятствующей растворению металла. Растворение платиновых металлов было изучено методом радиоактивных индикаторов [525], который позволяет определять очень низкие скорости перехода металла в раствор. В работах [516, 526] электрохимиче-

скими методами было показано, что металлы платиновой группы растворяются при анодных потенциалах и тем больше, чем ниже обратимый потенциал реакции перехода атомов металла в ионное состояние. Электрохимическая активация электродов путем анодно-катодной обработки, которая широко практикуется в электрохимических исследованиях, интенсифицирует процесс растворения. Структура и состояние поверхности электрода также влияют на скорость растворения. Большой интерес представляет проведение коррозионных исследований для тонкопленочных электродов из металлов платиновой группы с применением резистометрического метода в сочетании с электронографией и электронной микроскопией, что позволяет получить новую информацию о механизме и кинетике протекающих процессов.

Пленки Pt, Rh и Pd толщиной 15-35 нм наносились на полированную, предварительно обезжиренную в парах изопропилового спирта поверхность стекла марки С-831 СТПТХО-027-048-73 по методике, описанной в разделе 3.3.

Результаты электронномикроскопических и рентгенографических исследований [273] показали (рис.3.3), что исходные пленки Pt, Rh и Pd имеют питтинги, разнотолщинность, фазы инородных элементов, а из обработки электронограмм установлено наличие двух типов кристаллической решетки в пленках - объемноцентрированной и гранецентрированной.

После каждого этапа электрохимической обработки пленки отделялись от поверхности стеклянной подложки для проведения последующих структурных исследований.

Электрохимические исследования проводились в растворе 0,5М H_2SO_4 ячейке при температуре 20 ± 1 °С. Растворы деаэрировались аргонном.

На рис.6.22 приведены резистометрические кривые для тонкопленочных (20-30 нм) Rh - электродов. Если электрод потенциостатически вы-

держивать при $E_r = 1,4$ В (рис.6.22, кривая 1) в течение длительного времени, то на $\Delta\sigma, t$ - кривой примерно через 4000 с наблюдается излом, характеризующий изменение скорости растворения пленки.

При изучении коррозии в режиме анодно-катодной поляризации потенциал электрода изменялся в интервале от 0,05 до 1,4 В. Через определенные промежутки времени развертка отключалась при $E_r = 0,05$ В и измерялось сопротивление электрода, после чего циклирование продолжалось. При циклировании электрода на $\Delta\sigma, t$ - кривой наблюдается два излома (рис.6.22, кривая 2). Увеличение скорости развертки (рис.6.22, кривые 4,5) ведет к увеличению скорости растворения пленки на каждом участке.

С увеличением толщины пленки (рис.6.22, кривая 3) возрастает продолжительность первого участка, тогда как длительности второго и третьего участков практически не изменяются.

Для каждого участка кривой были получены микрофотографии и электронограммы электродов (рис.6.23). После циклирования в течение 600 с (рис.6.23а, б) практически исчезают включения инородных материалов и увеличиваются плотность и размеры участков малой толщины (на снимке- темные).

После 6000 с циклирования (рис.6.23 г, д) появляются участки сплошного вытравливания, микротрещины, а также разнотолщинность, связанная с микрорельефом полированной поверхности стекла (штриховка, зональность на снимке).

После 10800 с травления (рис.6.23 ж, з) увеличиваются участки сплошного вытравливания, средняя массовая толщина пленки уменьшается, что приводит к падению уровня вторичной эмиссии электронов. Травление, по-видимому, идет преимущественно по межзеренному пространству, ослабляется связь отдельных микрокристаллов между собой, пленка переходит из поликристаллического состояния в «островковое».

Анализ электронограмм (рис.6.23 в, е, и) показывает, что соотношение интенсивностей объемноцентрированной и гранецентрированной решеток не изменяется с изменением числа циклов, что характеризует постоянство соотношения фаз на разных стадиях растворения пленки.

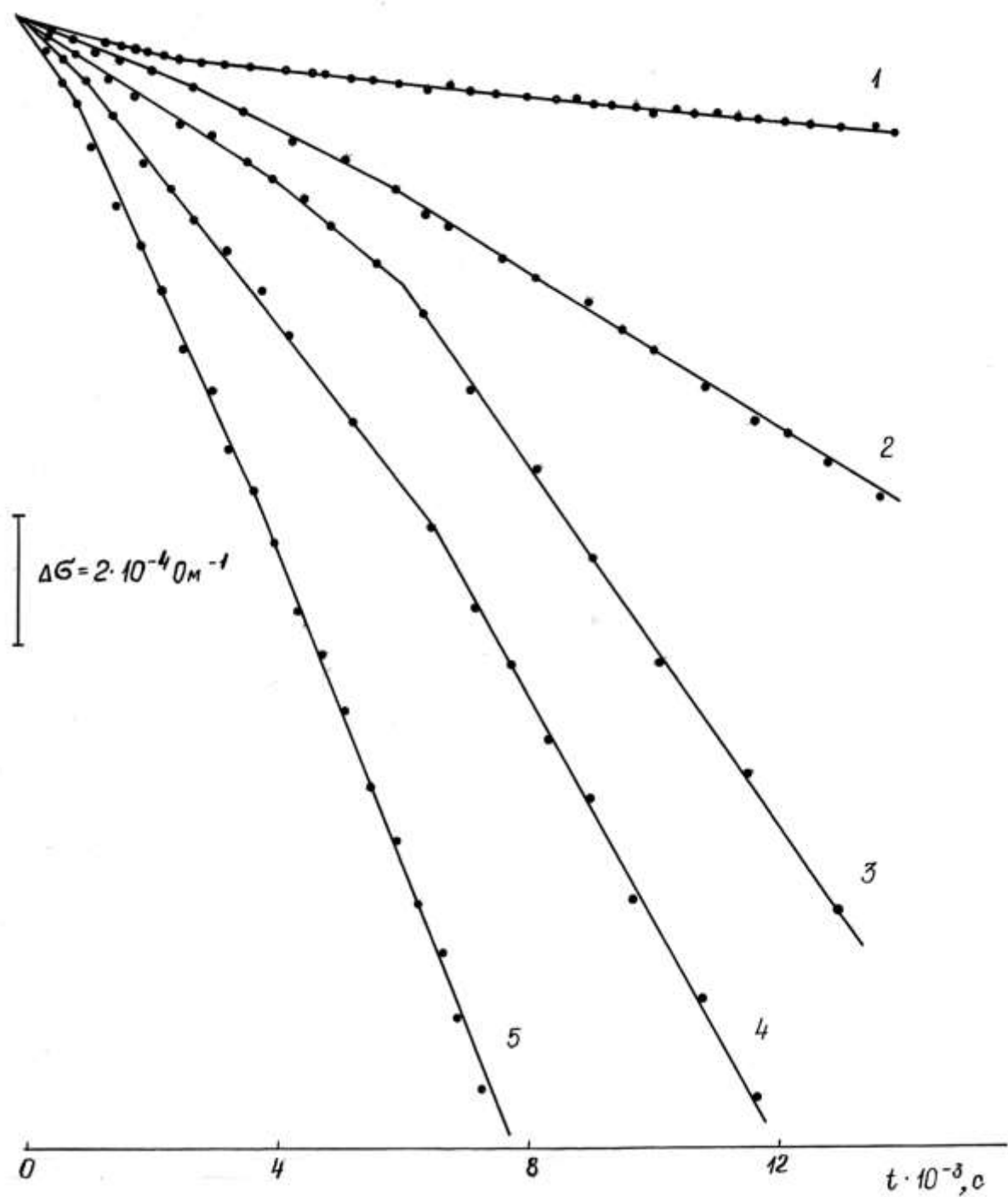


Рис.6.22. Влияние режима поляризации на скорость растворения тонкопленочного (20 нм) Rh - электрода в 0,5M H₂SO₄: потенциостатическое ($E_r = 1,4$ В) растворение (1); потенциодинамическое ($\Delta E_r = 0,05 \div 1,4$ В) растворение при разных скоростях развертки потенциала, мВ/с: 15 (2); 25 (4); 54 (5); кривая 3 - то же, что 4, но толщина пленки равна 32 нм.

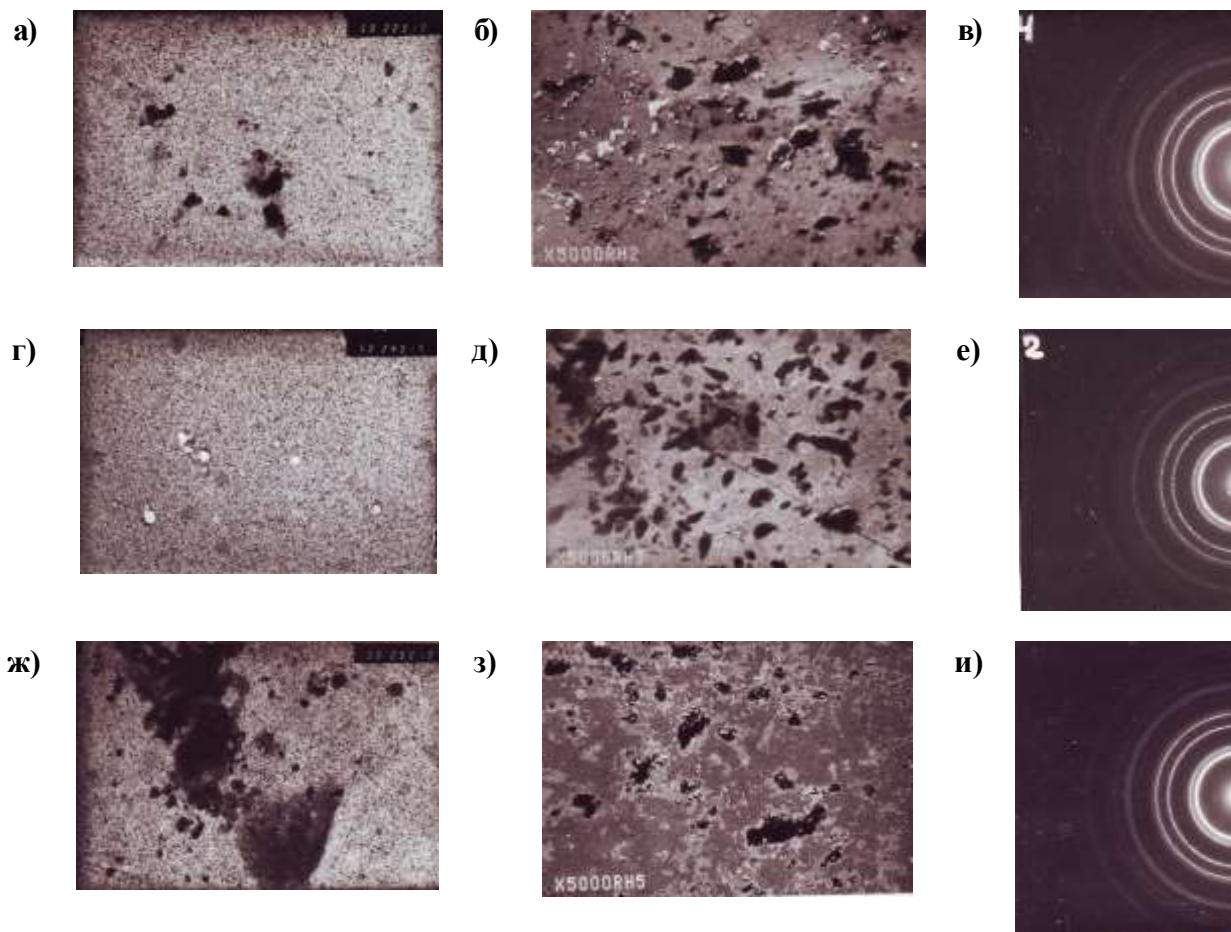


Рис.6.23. Влияние режима обработки тонкопленочного Rh электрода в 0,05M H₂SO₄ на состояние его поверхности. Электрод циклировался в интервале потенциалов 0,05 - 1,4 В со скоростью 25 мВ/с в течение 600 с (а, б, в), 6000 с (г, д, е) и 10800 с (ж, з, и).

Наряду с резистометрическими измерениями был проведен анализ раствора на содержание ионов Rh³⁺, накапливающихся при растворении пленки в процессе циклирования. Микроколичества родия в растворе определялись кинетическим методом по гетерогенно-каталитической реакции восстановления серебра (I) железом (II) [527] и методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии в режиме непламенной атомизации [528]. Установлено соотношение между изменением проводимости и изменением массы пленки в результате ее растворения (рис. 6.24). Сопоставление кривых $\Delta\sigma$, t и $\Delta\sigma$, m показывает, что перегиб на $\Delta\sigma$, m - кривой совпадает по времени циклирования со вторым перегибом на $\Delta\sigma$, t - кривой. Чувствительность резистометрического метода в данных условиях

оказалась выше аналитического, так как позволила зафиксировать не один, а два перегиба, соответствующие разным стадиям растворения тонкопленочного родиевого электрода. Оценка фактора шероховатости по данным гальваностатических кривых заряжения показала, что в случае Rh - пленок он равен 1,35 до циклирования и 1,88 после 5 ч циклирования со скоростью 54 мВ/с.

Циклирование потенциала Rh пленки интервале от 0,5 до 1,4 В приводит к незначительному изменению проводимости в течение первых 600 с. При последующем циклировании проводимость пленки не меняется, что связано, по-видимому, с образованием на поверхности оксида, который не восстанавливается при циклировании электрода в этом интервале потенциалов.

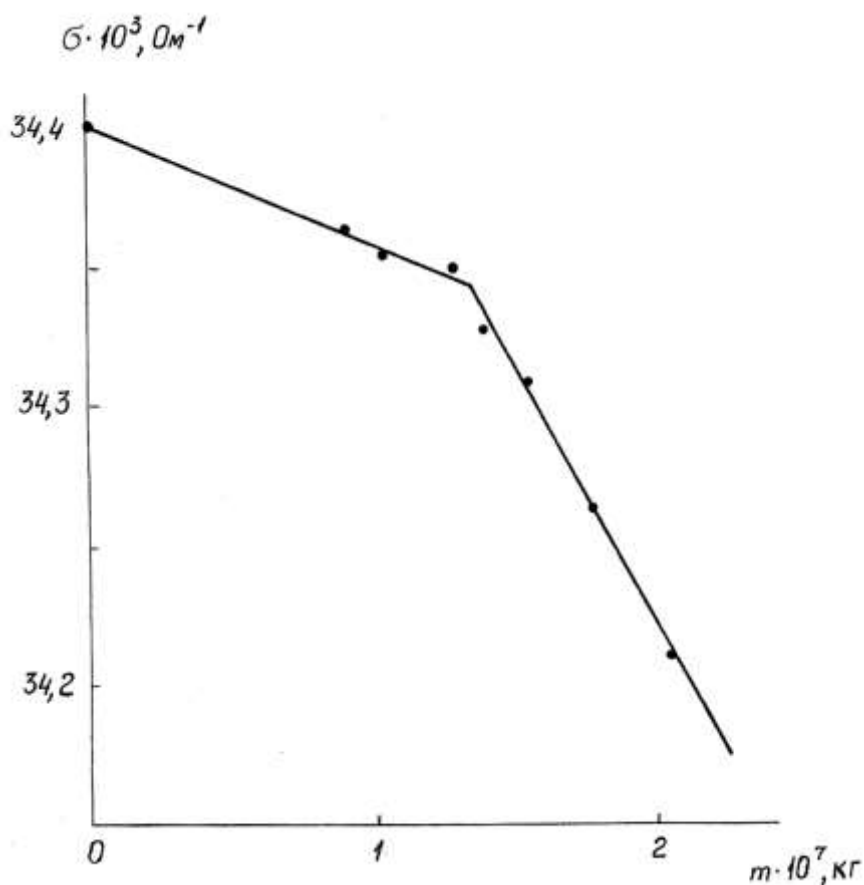


Рис. 6.24. Зависимость проводимости пленки Rh от ее массы при растворении в 0,5M H₂SO₄.

Для тонкопленочных Pd - электродов характерны те же закономерности, что и для Rh - электродов. На резистометрических кривых (рис.6.25) наблюдается один перегиб (рис.6.25, кривая 1) при потенциостатическом режиме растворения ($E_r = 1,4$ В) и два (рис.6.25, кривые 2-4) - при потенциодинамическом ($\Delta E_r = 0,05-1,4$ В). С увеличением скорости циклирования и уменьшением толщины пленки увеличивается скорость растворения пленки на каждом участке.

Об одинаковом механизме растворения Rh и Pd - пленок свидетельствуют также результаты электронномикроскопических и электронографических исследований, проведенных на пленках палладия (рис.6.26). Как видно из этих снимков, на первом участке удаляются микропримеси и инородные включения, на втором - увеличивается плотность участков сплошного вытравливания, а на третьем - образуется островковая пленка.

Таким образом, изменения структурного и фазового состава пленки оказывают прямое влияние на изменение сопротивления пленки. Полученные результаты резистометрических и электронномикроскопических исследований вполне объяснимы, если рассматривать процесс растворения пленки как обратный процессу осаждения, который, как следует из теории зародышеобразования и электронномикроскопических наблюдений [529-532], можно разделить на три основных этапа. На начальных стадиях роста пленка имеет островковую структуру, затем, в результате коалесценции островков, образуется сетчатая структура, наконец, после зарастания отдельных дыр и каналов, образуется непрерывная пленка. Изменение структуры приводит к изменению проводимости пленки и ее зависимости от времени, что и находит свое отражение в результатах резистометрических измерений при стадийном растворении тонких пленок родия и палладия.

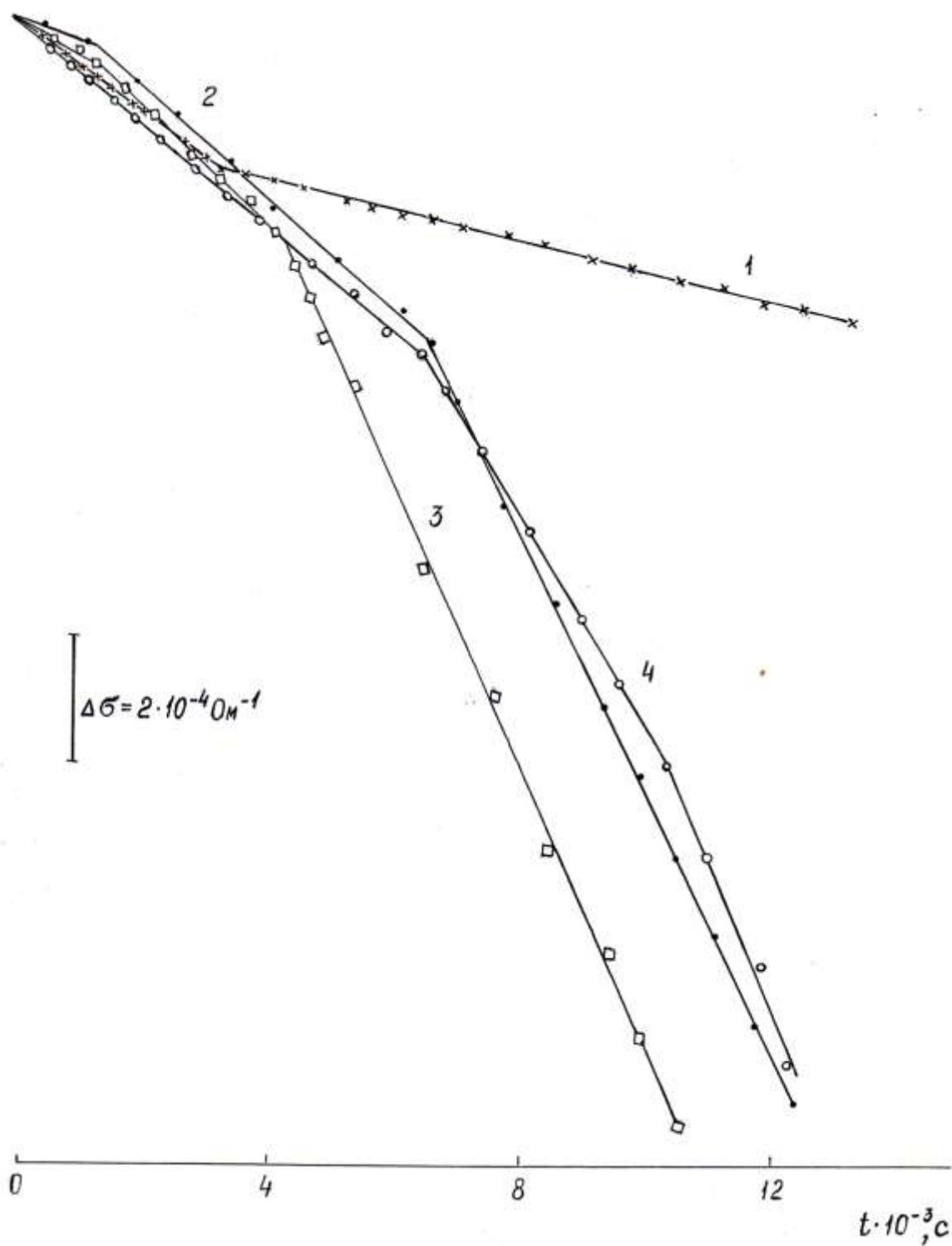


Рис.6.25. Резистометрические кривые Pd - электрода толщиной $h = 20$ нм в $0,5M H_2SO_4$: 1 - $E_r = 1,4$ В; 2 - $\Delta E = 0,05 - 1,4$ В; $v_p = 25$ мВ/с; 3 - $\Delta E = 0,05 - 1,4$ В; $v_p = 50$ мВ/с; 4 - $\Delta E = 0,05 - 1,4$ В; $v_p = 50$ мВ/с, $h = 35$ нм.

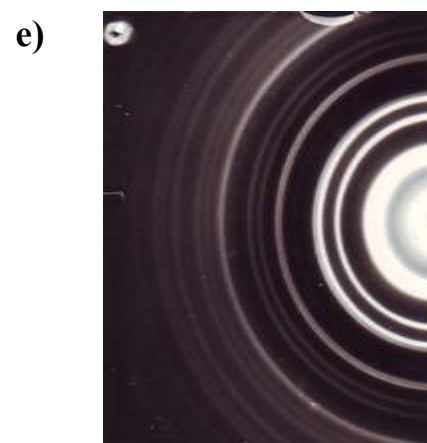
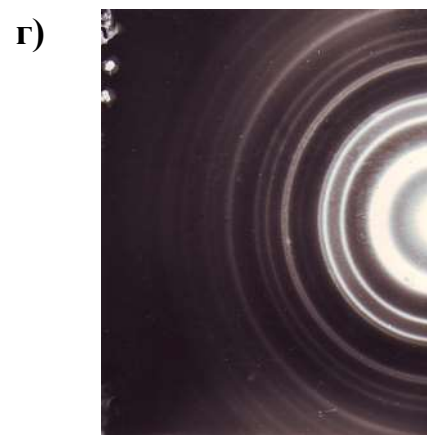
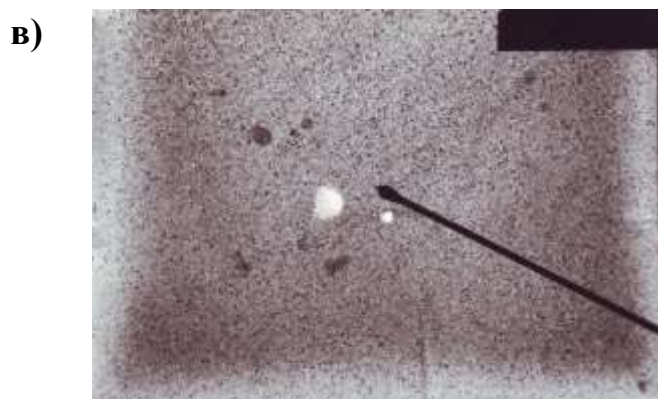
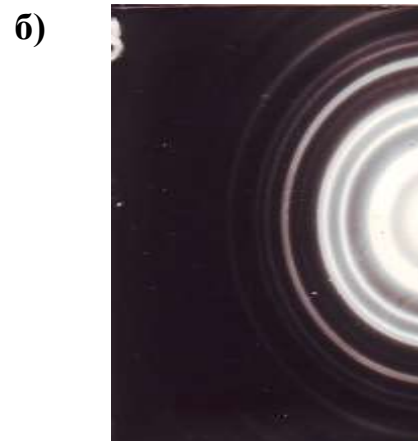
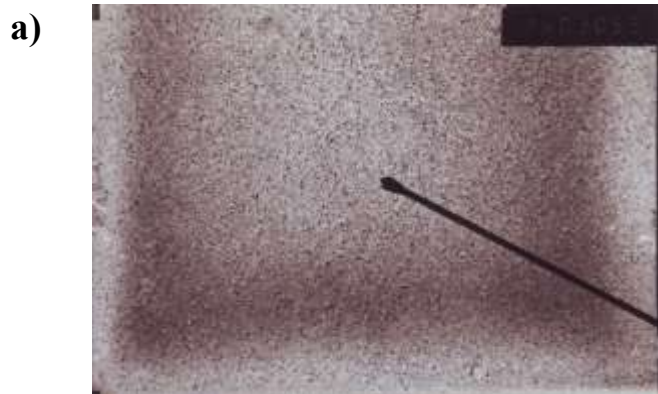


Рис.6.26. Влияние режима обработки тонкопленочного Pd - электрода в 0,5M H_2SO_4 на состояние его поверхности. Электрод циклировался в интервале потенциалов от 0,3 до 1,4 В со скоростью 25 мВ/с в течение 600 с (а, б), 6000 с (в, г) и 10800 с (д, е).

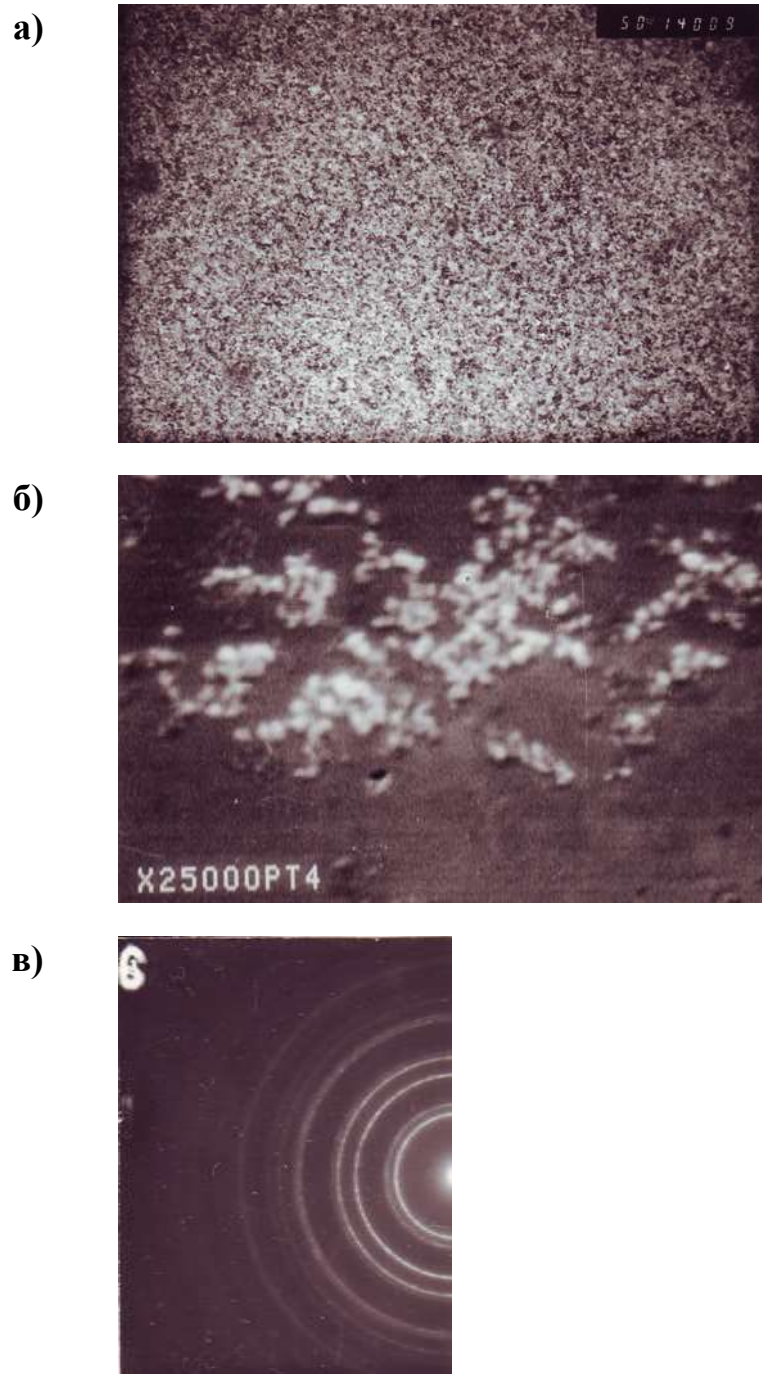


Рис.6.27. Морфология и электронография поверхности тонкопленочного Pt - электрода после циклирования его в 0,5M H₂SO₄ в интервале потенциалов от 0,05 до 1,4 В в течение 10800 с. $v = 25$ мВ/с.

Сопротивление тонкопленочного Pt -электрода не менялось при циклировании со скоростью 54 мВ/с в интервале потенциалов от 0,05 до 1,4 в растворе 0,5M H₂SO₄ в течение 5 ч. Это находит свое объяснение при ана-

лизе результатов электронномикроскопических и электронографических исследований, приведенных на рис.6.27: в отличие от Rh и Pd в процессе циклирования наблюдается лишь удаление микропримесей с поверхности пленки и сглаживание разнотолщинности.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [533], в которой с помощью потенциодинамических и структурных измерений установлено, что в режиме треугольной развертки потенциала наблюдается уменьшение фактора шероховатости Pt -электрода и сглаживание его поверхности.

6.8. Резистометрическое изучение структурных изменений и коррозионных явлений на пленках серебра

Структурные изменения поверхности серебра привлекают значительное внимание, в частности, в связи с возникновением эффекта аномального поверхностного рамановского рассеивания (так называемый эффект SERS) при наличии на поверхности определенного вида шероховатости [325].

Эти изменения могут быть обнаружены, как показано в [292], с помощью резистометрии в комбинации с емкостными измерениями. Емкостной отклик пленки серебра в 0,04М KCl был подобен тому, который типичен для грани Ag(110). Однако, как только в ходе циклирования достигался потенциал 0 В по нас.к.э., происходили изменения емкостных кривых с ростом числа циклов, и кривая становилась подобной той, которая наблюдается обычно на поликристаллическом серебре в хлоридной среде. Одновременно происходило и небольшое изменение сопротивления пленки. Оно было объяснено появлением небольшого числа атомных дефектов, возникающих при восстановлении адсорбированного слоя AgCl и поверхностной реконструкции.

В [152] увеличение сопротивления пленки толщиной 20 нм в ходе циклирования ее потенциала в интервале $-1,4 < E < 0,2$ в было истолковано

как следствие возникновения поверхностной шероховатости. В этой работе было изучено также коррозионное поведение пленки Ag в 0,1 М NaClO₄ после добавления NaCl и пиридина при постоянном потенциале. Скорость коррозии возрастала при увеличении концентрации Cl⁻ и уменьшалась при добавлении пиридина. При добавлении в раствор 0,5 мМ AgNO₃ в ходе образования электролитического осадка серебра происходило уменьшение сопротивления пленки и появления SER – сигнала, зафиксированное *in-situ*.

Байлмес [534] использовала резистометрию и измерения светопропускания для изучения коррозии и разрыхления поверхности оптически прозрачного серебряного электрода при адсорбции воды, пиридина и анионов Cl⁻. Сопротивление возрастало при контакте пленки с водой при разомкнутой цепи. Добавление Cl⁻ после стабилизации поверхности Ag-H₂O вызывало увеличение сопротивления пленки. Добавление пиридина ослабляло эффект Cl⁻, в согласии с данными [152]. Эффект Cl⁻ усиливался при потенциалах более положительных, чем п.н.з. серебра (~-0,9 В по нас.к.э.). Наблюдавшиеся изменения сопротивления и светопропускания могут быть вызваны тем, что первоначально квази-плоская поверхность становится шероховатой и на ней возникают сфероидные образования из атомов серебра с повышенным сечением рассеяния. Одновременное использование оптического метода и резистометрии позволило дискриминировать разрыхление в микроскопическом и атомном масштабах.

Таким образом, изменения сопротивления пленок могут свидетельствовать не только о протекании коррозионных процессов, но и разрыхлении поверхности, образовании адатомов и дефектов, кластеров и зародышей фазы.

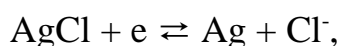
ГЛАВА 7. НЕКОТОРЫЕ ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Как отмечалось выше, технический прогресс во многих областях тесно связан с использованием тонких металлических пленок. В настоящее время диапазон практического применения тонких пленок чрезвычайно широк. Ниже будут рассмотрены лишь некоторые направления использования тонких пленок, прежде всего те, для которых важны их электрохимические свойства.

Практическое применение теоретических представлений в области электрохимии тонких пленок и возникающие при этом технологические проблемы можно показать на примере микроминиатюризации и совершенствования параметров хемотронных приборов - электрохимического интегратора и электрохимического управляемого резистора.

7.1. Хлорсеребряный электрохимический интегратор и электрохимический управляемый резистор

Принцип действия электрохимического интегратора [534-542] основан на накоплении информации в виде слоя некоторого электрохимически активного вещества и последующего считывания этой информации при пропускании тока обратной полярности и определения скачка напряжения при полном снятии накопленного слоя. Наиболее часто в электрохимическом интеграторе используется система $\text{Ag}-\text{AgCl}$. Электрохимические управляемые резисторы (ЭУР) являются аналогами переменного сопротивления с механическим подвижным контактом [543-545]. Регулирование сопротивления ЭУР также можно обеспечить за счет электрохимической реакции



в ходе которой высокопроводящая фаза Ag окисляется до AgCl и наоборот. Качество и надежность работы ЭУР определяются стабильностью следующих основных параметров: верхнего предела регулирования R_{\max} , нижнего предела регулирования R_{\min} и «памяти» (изменения установленного сопротивления резистора во времени при отсутствии управляющего сигнала).

Из сказанного выше следует, что разработка указанных устройств требует изучения свойств тонкопленочных Ag-AgCl – электродов.

Тонкопленочный серебряный резистивный электрод длиной 6 мм, шириной 1 мм и толщиной 1-2 мкм наносился на стеклянное основание (рис.3.10е) методом катодного распыления в вакууме. В растворе Cl^- - ионов электрод окисляется до AgCl, а затем электрохимически восстанавливается до серебра. Если серебряную пленку нанести непосредственно на стекло, то электрод быстро выходит из строя в результате плохой адгезии и невоспроизводимого ухода нижнего предела сопротивления. Для устранения этих недостатков нанесение тонкопленочных серебряных электродов выполнялось через подслои тантала и платины. На стекло вначале наносится слой Ta ($R=500 \text{ Ом}/\square$), а затем слой платины с сопротивлением $30 \text{ Ом}/\square$, после чего без нарушения вакуума наносится слой серебра до сопротивления $0,1 \text{ Ом}/\square$ и проводится отжиг при температуре $100-400^\circ\text{C}$. При этом происходит частичная диффузия серебра в платину с образованием переходного диффузионного слоя PtAg_x . В зависимости от режима напыления серебра на платину и последующего отжига можно обеспечить различную глубину этого диффузионного слоя.

Диффузионный слой и его структура оказывают существенное влияние на степень адгезии серебра к платине и на величину проводимости при циклировании электрода в режиме его полного окисления и восстановления. Глубина этого диффузионного слоя может быть оценена кулонометрически, так как активность серебра в слое отлична от активности чистого

серебра. Количественно диффузионный слой можно оценить по электрохимической емкости Q_{dl} . Для определения Q_{dl} тонкопленочный серебряный электрод помещался в водно-метанольный (45% CH_3OH) раствор 0,25M NaCl, поляризовался анодно в гальваностатическом режиме током 10 мкА до потенциала 0,8 В (относительно хлорсеребряного электрода в том же растворе). После достижения полного окисления электрода менялась полярность и регистрировалась катодная кривая E, t .

На рис.7.1 приведены эти кривые, построенные в полулогарифмическом масштабе, для пленок серебра, отожженных в течение различного времени при различных температурах: 1 мин при 120 °С (кривая 1), 3 мин при 230 °С (кривая 2), 5 мин при 350 °С (кривая 3) и 20 мин при 400 °С (кривая 4). Диффузионная емкость для этих электродов найдена равной 0,01; 0,02; 1,6 и 3,6 мКл соответственно, причем все кривые характеризуются четко выраженным перегибом, свидетельствующим о существовании по крайней мере двух фаз в пределах диффузионного слоя независимо от его толщины, а значит и его емкости.

Большой интерес представляют и структурные изменения, происходящие с резистивным электродом при работе его в окислительно-восстановительном режиме. Существуют разнообразные физические и физико-химические методы (рентгенография, электронография, электронная микроскопия, Оже-спектроскопия и др.), позволяющие провести исследования структуры и состава тонких пленок. Однако большинство этих методов сложны и трудоемки в аппаратном оформлении и, что самое главное, не позволяют провести эти анализы *in situ*, т.е. в процессе электрохимического эксперимента.

Для регистрации структурных изменений тонкопленочного резистивного электрода при электрохимических измерениях может быть с успехом использован резистометрический метод. Это демонстрируют исследования

в гальваностатическом и потенциодинамическом режимах при постоянной температуре в специально разработанных электрохимических ячейках.

На рис.7.2 приведены катодные ветви R , E - кривых, построенных в логарифмическом масштабе, для тонкопленочных серебряных электродов с разным по толщине платиновым подслоем и одинаковым слоем серебра, отожженных при температуре 400 °С в течение 20 с. Нижняя прямая (3) характеризует зависимость R , E для тонкопленочного платинового электрода в том же электролите и с той же скоростью сканирования (5 мВ/с). Как видно из рисунка, резистометрический метод обладает большой разрешающей способностью и обнаруживает по крайней мере три фазы серебра в платине при изменении потенциала от 0,5 до 0 В, причем область в начале фазы II совпадает с результатами кулонометрических измерений ($E - \ln Q$), приведенных на рис.7.1.

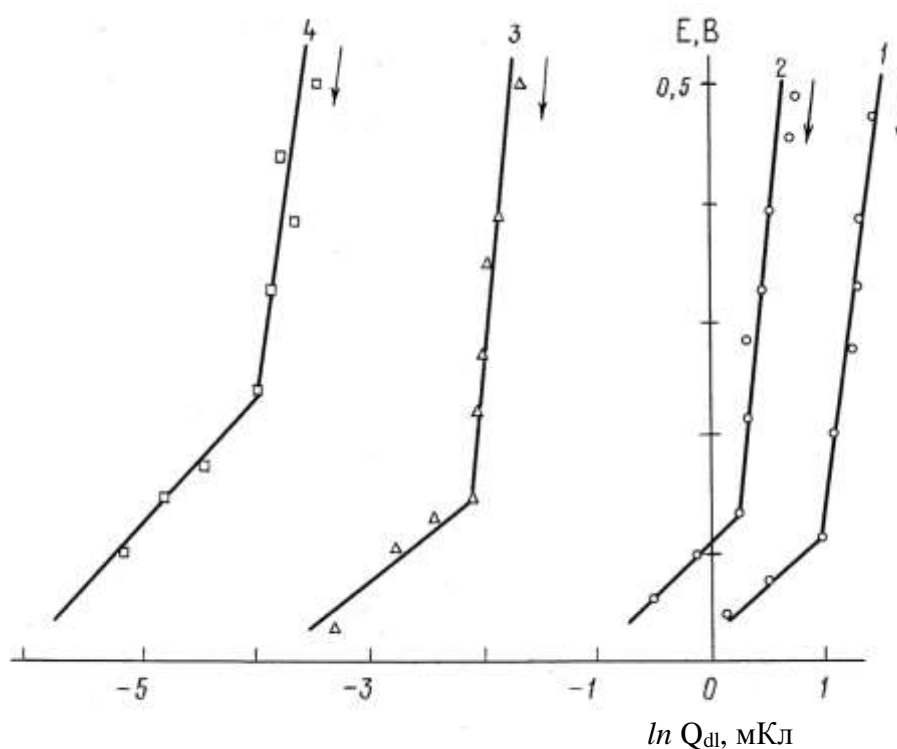


Рис.7.1. Катодные кривые заряжения тонкопленочного серебряного электрода с различной диффузионной емкостью

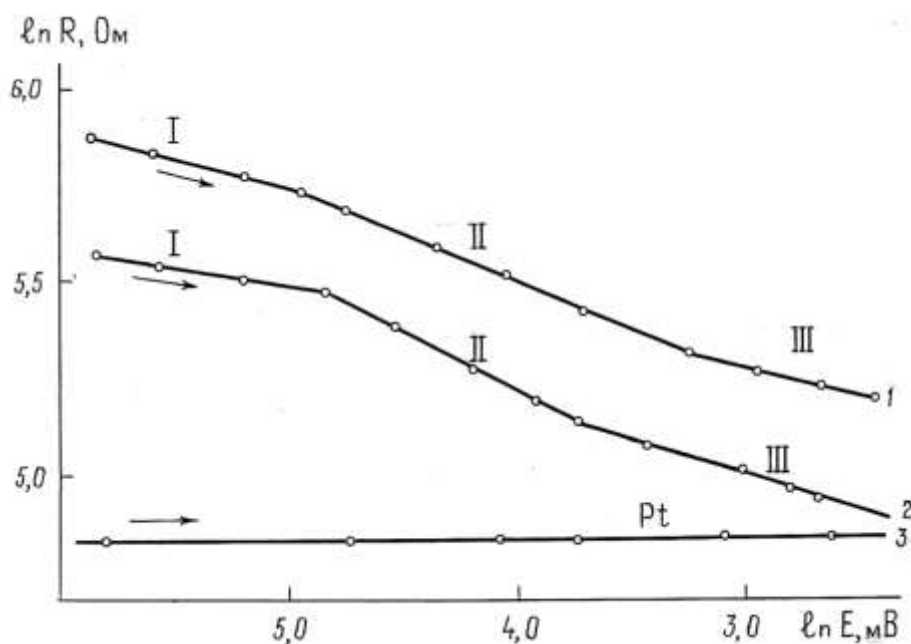


Рис.7.2. Катодные ветви резистометрических кривых тонкопленочных серебряных электродов (1, 2) в потенциодинамическом режиме; 3 - то же для Pt - электрода

В простейшем случае существует прямая связь между проводимостью, количеством пропущенного электричества и изменением толщины пленки. Если же взять первую производную от проводимости по количеству пропущенного электричества, то можно получить дополнительную информацию о функции распределения удельной проводимости по толщине пленки. Поскольку исследуется пленка определенного материала с известными параметрами по удельной проводимости, то полученная функция распределения позволяет сопоставить измеренные значения $\frac{d\sigma}{dQ}$ как меру дефектности напыленной пленки, т.е. ее структурного параметра.

На рис.7.3 приведены характерные катодные $\frac{d\sigma}{dQ}, Q$ - кривые для резистивного электрода ЭУР с общей электрохимической емкостью 15 мКл и $Q_{dl}=8,3$ мКл. Каждая из приведенных на этом рисунке кривых состоит из двух максимумов А и В, один из которых (А) почти не зависит от числа

окислительно-восстановительных циклов, а второй (В) при циклировании снижается и смещается в сторону меньших значений Q .

Существование двух максимумов на $\frac{d\sigma}{dQ}$, Q - кривых свидетельствует о сложной структуре диффузионного слоя переменного состава $PtAg_x$. Независимость положения и высоты максимума А от числа окислительно-восстановительных циклов является следствием хорошей обратимости процессов и высокой стабильности сплава $PtAg_x$ этого состава. Максимум В характеризует, по-видимому, структуру сплава $PtAg_x$, находящегося на внешней границе диффузионного слоя, а его смещение при циклировании связано с уменьшением толщины диффузионной зоны и нестабильностью границы $PtAg_x$ - Ag.

Полученные результаты находятся в соответствии с фазовыми исследованиями массивных сплавов $PtAg_x$ [392], на диаграмме состояния которых наблюдается два минимума проводимости для сплавов, содержащих 10 и 40% серебра.

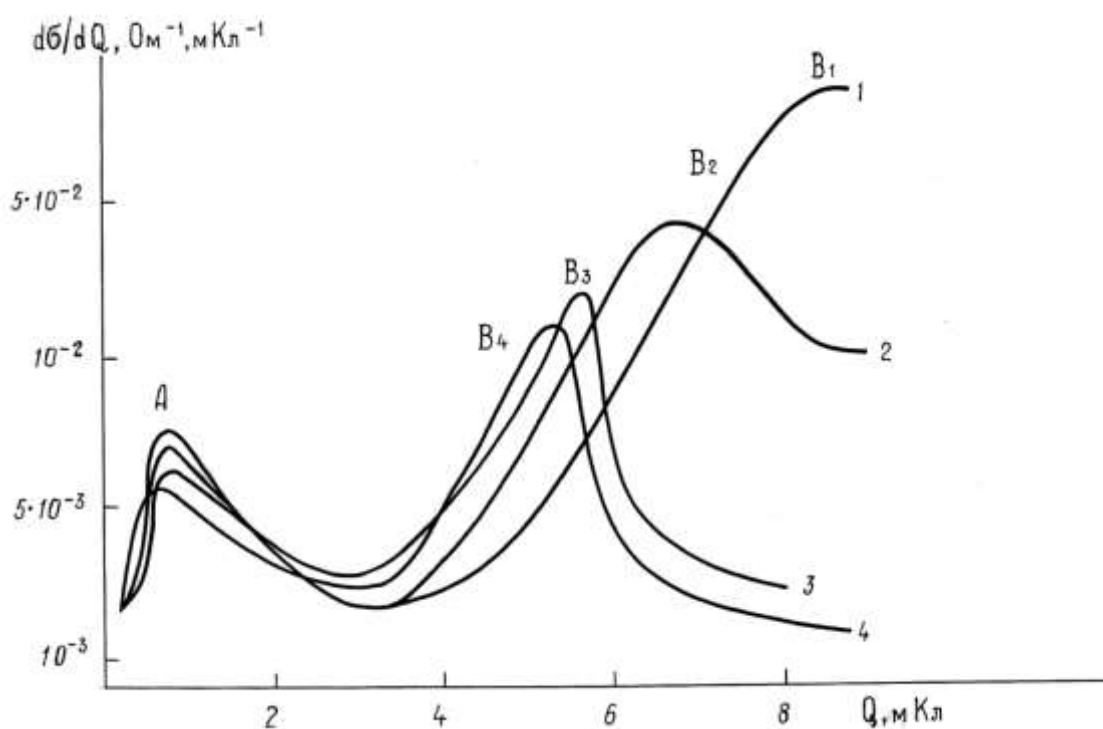


Рис. 7.3. Влияние циклирования на структурные изменения тонкопленочного серебряного электрода

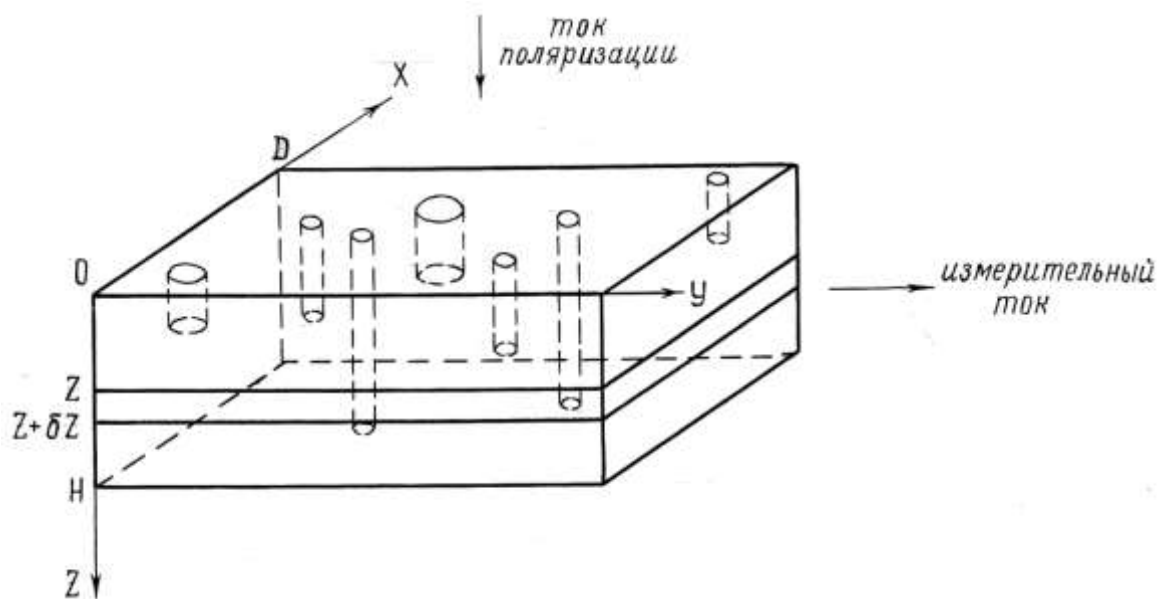


Рис.7.4. Схематическое изображение тонкопленочного серебряного электрода

Если исходное сопротивление электрода R после напыления составляло 4 Ом, то после 30, 90 и 140-го циклов окисления - восстановления резистивного электрода, выполненных током 100 мкА, в результате разрыхления серебра оно оказывалось равным 8,13 и 16 Ом соответственно.

Таким образом, с увеличением числа окислительно-восстановительных циклов удельная проводимость разрыхленного серебра снижается, что сопровождается снижением $\frac{d\sigma}{dQ}$ и увеличением крутизны соответствующего участка кривой.

Наряду с этим большой интерес представляет характер распределения хлорида по глубине z пленки при ее окислении. Знание функции этого распределения $n = n(Z)$ позволило бы установить связь между $n(Z)$ и экспериментально измеренной зависимостью проводимости окисленной пленки от ее толщины H . Пусть металлическая пленка имеет форму прямоугольного параллелепипеда с длиной основания L ; шириной D и высотой H (рис.7.4). Полагаем, что ток поляризации равномерно распределен по поверхности образца $D \times L$. Поэтому объемная концентрация хлорида металла n будет зависеть здесь лишь от глубины проникновения частиц $AgCl$ в толщу

пленки, т.е. $n = n(Z)$. Предположим для простоты, что частицы хлорида металла имеют форму цилиндра с осью, перпендикулярной к поверхности образца, а концентрация хлорида достаточно мала, т.е. $n(Z) \ll 1$ для $0 \ll Z \ll H$. Рассмотрим теперь интеграл

$$\frac{1}{\delta v} \int_{\delta v} (\vec{j} - \sigma_0 \vec{E}) dv = \langle \vec{j} \rangle - \sigma_0 \langle \vec{E} \rangle \quad (7.1)$$

по объему $\delta v = DL\delta Z$ слоя толщины δZ , находящегося на расстоянии Z от поверхности пленки; здесь \vec{j} - плотность измерительного электрического тока; \vec{E} - напряженность электрического поля; σ_0 - электропроводность металла, а угловые скобки обозначают усреднение по объему слоя. Как видно из уравнения, подынтегральное выражение отлично от нуля лишь внутри частиц AgCl. Поэтому интегрирование в рассматриваемом интеграле достаточно производить только по объему частиц хлорида, расположенных внутри данного слоя. Отсюда следует, что

$$\frac{1}{\delta v} \int_{\delta v} (\vec{j} - \sigma_0 \vec{E}) dv = (\sigma_1 - \sigma_0) \langle \vec{E}_1 \rangle \frac{\delta v_1}{\delta v},$$

где σ_1 - коэффициент электропроводности AgCl, δv_1 - объем AgCl в слое, а

$$\langle \vec{E}_1 \rangle = \frac{1}{\delta v_1} \int_{\delta v_1} \vec{E} dv$$

есть среднее значение электрического поля \vec{E} внутри хлорида. Кроме того, по определению $n(Z) = \frac{\delta v_1}{\delta v}$.

Таким образом, исходное равенство (7.1) примет вид

$$(\sigma_1 - \sigma_0) \langle \vec{E} \rangle n(Z) = [\sigma(Z) - \sigma_0] \langle \vec{E} \rangle, \quad (7.2)$$

где среднее значение коэффициента электропроводности слоя определяется из равенства

$$\vec{j} = \sigma(Z) \langle \vec{E} \rangle \quad (7.3)$$

Если концентрация AgCl в образце достаточно мала, то можно считать, что частицы хлорида находятся во внешнем поле, равном среднему полю $\langle \vec{E} \rangle$. Связь между величинами $\langle \vec{E}_1 \rangle$ и $\langle \vec{E} \rangle$ можно получить из

условия непрерывности нормальной составляющей вектора $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ и тангенциальной составляющей вектора \vec{E} на границе раздела двух проводящих сред - металла и его хлорида.

Несложные вычисления [396] приводят к следующему соотношению:

$$\langle \vec{E}_1 \rangle = \frac{2\sigma_0}{\sigma_0 + \sigma_1} \langle \vec{E} \rangle \quad (7.4)$$

Таким образом, из (7.2) – (7.4) имеет

$$\frac{\sigma(Z)}{\sigma_0} = 1 + \lambda n(Z), \quad (7.5)$$

где

$$\lambda = 2 \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + \sigma_0}.$$

Усредняя теперь обе части равенства (7.5) по толщине пленки, приходим к следующему результату:

$$\frac{\bar{\sigma}(H)}{\sigma_0} = 1 + \lambda \bar{n}(Z), \quad (7.6)$$

где

$$\bar{f}(H) = H^{-1} \int_0^H f(Z) dZ.$$

Наконец, дифференцируя обе части (7.6) по H можно получить в явном виде зависимость $n = n(H)$:

$$n(H) = \lambda^{-1} \frac{d}{dH} \left\{ H \left[\frac{\bar{\sigma}(H)}{\sigma_0} - 1 \right] \right\}. \quad (7.7)$$

Таким образом, меняя толщину пленки H и определяя при этом среднюю величину электропроводности $\bar{\sigma}(H)$, можно получить искомое распределение AgCl по толщине пленки. Установлено, что сформированная при определенных условиях толщина диффузионного слоя в электрических единицах на границе Pt-Ag может изменяться от сотых долей до единиц милликулон, что оказывает существенное влияние на адгезионные и электрические характеристики тонкопленочного электрода.

Анализ результатов резистометрических измерений с использованием формулы (7.7) позволяет получить дополнительные сведения о механизме

протекания окислительно-восстановительных процессов на серебряном электроде в растворах хлорида, а также установить связь между электрическим сопротивлением тонкопленочного серебряного электрода и характером распределения AgCl по его глубине.

7.2. Проблема стабильности характеристик электрохимического управляемого резистора

Для решения проблемы стабильности ЭУР проводились исследования в металлостеклянной ячейке с пленочным платиновым инертным резистивным электродом, на который методом ионно-плазменного напыления была нанесена пленка серебра размером 0,1 x 0,6 см [546]. Вспомогательным электродом служил серебряный металлический корпус ячейки. В качестве электролита использовался раствор 0,25М NaCl + 30% (об.) CH_3OH .

Очевидно, что R_{max} резистивного электрода соответствует сумме проводимостей Pt-пленки, AgCl и раствора электролита. Шунтирующее действие электролита носит сложный характер и определяется геометрией электрода и отношением удельных сопротивлений тонкопленочного электрода и электролита. Из уравнения [547]

$$R_{\text{изм}} = \frac{2R}{L\sqrt{A}} \cdot \text{th} \frac{L\sqrt{A}}{2},$$

где $R_{\text{изм}}$ – измеренное в электролите сопротивление резистивного электрода; R – измеренное на воздухе сопротивление резистивного электрода; L – длина пленки; $A = \rho^{\square}/\rho_{\text{э}}$, где ρ^{\square} – сопротивление квадрата пленки резистивного электрода ($\text{Ом}/\square$), $\rho_{\text{э}}$ – удельное сопротивление электролита, следует, что при $R_{\text{max}} = 120 \text{ Ом}$ ($\rho^{\square} = 20 \text{ Ом}/\square$) и 0,25М NaCl $R_{\text{изм}} = R \cdot 0,994$, т.е. проводимость по раствору составляет менее 1%. Таким образом, влияние шунтирующего сопротивления можно свести к минимуму, обеспечивающему требуемую точность работы ЭУР.

Более сложной является задача обеспечения стабильности R_{\max} в процессе многократного окислительно-восстановительного циклирования. При протекании окислительно-восстановительной реакции в системе Ag-AgCl возникают значительные напряжения из-за разности молярных объемов Ag и AgCl. Величина и знак внутренних напряжений изменяются с изменением потенциала [548]. Развивающиеся механические напряжения при многократном циклировании приводят к росту R_{\max} , а иногда к отслаиванию электрода от подложки. Попытки увеличить адгезию Pt к подложке за счет изменения режимов и способов напыления (резистивное, катодное, ионно-плазменное) не давали качественно новых результатов (лучшие результаты ограничивались 500-ми рабочими циклами).

Диапазон регулирования сопротивления ЭУР определяется по верхнему пределу сопротивлением инертного электрода, а по нижнему пределу - сопротивлением полностью восстановленного резистивного электрода. Практически можно получить достаточно стабильную пленку Pt лишь с сопротивлением до $40 \text{ Ом}/\square$, что соответствует толщине 15-20 нм и является нижней границей перехода от островкового к сплошному состоянию пленки.

Для обеспечения верхнего предела регулирования ($40 \text{ Ом}/\square$) необходимо определить минимально допустимую толщину танталового подслоя, обеспечивающего хорошую адгезию платиновой пленки. Корреляция между толщиной подслоя Ta и стабильностью параметров резистора при многократных циклах окисления и восстановления серебра на инертном Pt - электроде была установлена при исследовании зависимости изменения $\frac{\Delta R}{R_{\max}}$ от числа окислительно-восстановительных циклов в гальваностатическом режиме в интервале потенциалов от -0,5 до +0,5 В. Как видно из рис.7.5, на протяжении 500 циклов стабильность резистивного электрода не зависит от толщины подслоя. К 1200-му циклу требованиям стабильно-

сти R_{\max} в 1% удовлетворяли образцы с подслоем тантала, имеющим сопротивление в интервале от 20 до 100 Ом/□. У пленок тантала с сопротивлением 400 Ом/□ и сопротивлением платины 40 Ом/□ возрастание $\frac{\Delta R}{R_{\max}}$ объясняется потерей сплошности танталовой пленки и, соответственно, снижением адгезии Pt к диэлектрической подложке.

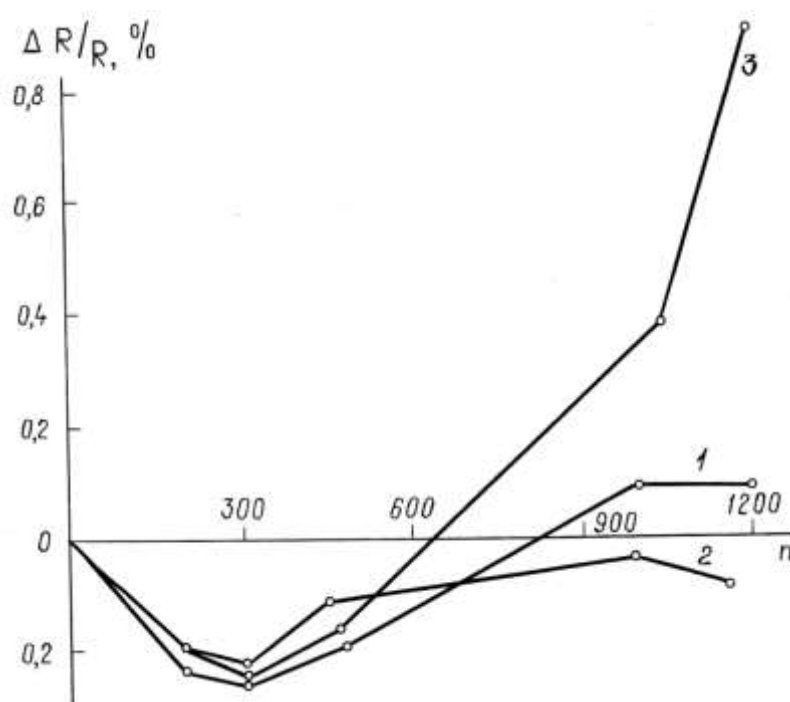


Рис.7.5. Зависимость относительного изменения максимального сопротивления Ta+Pt инертного электрода от числа окислительно-восстановительных циклов (n) при различной величине сопротивления Ta - подслоя, Ом/□: 20 (1), 100 (2), 400 (3).

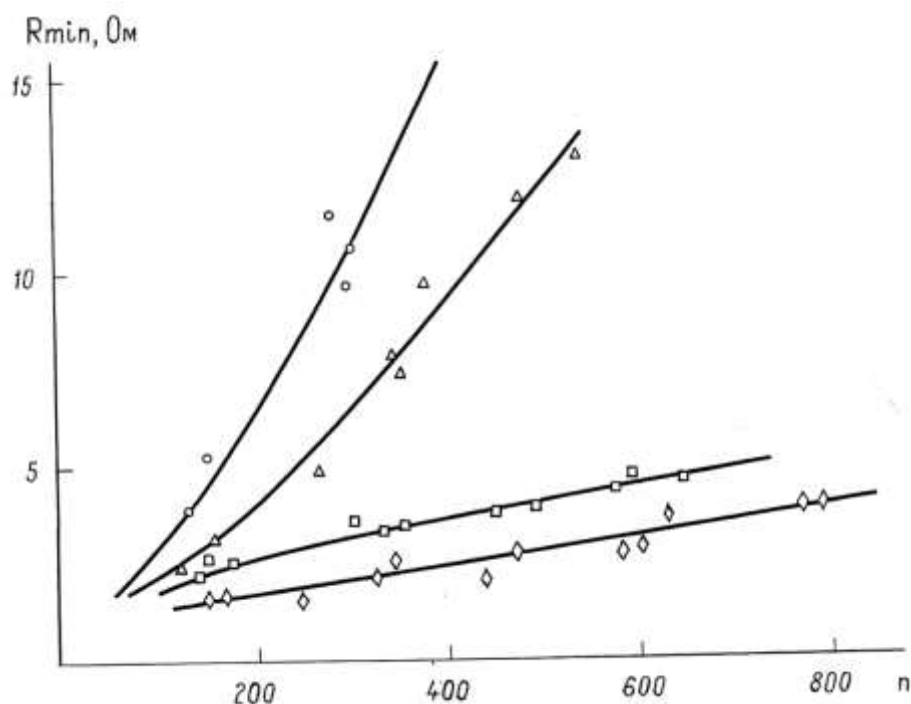


Рис.7.6. Зависимость предельно восстановленного сопротивления R_{\min} от числа циклов окисления-восстановления (n) при различных режимах по току и пороговому напряжению: ° - 300 мкА, 400 мВ; □ - 100 мкА, 200 мВ; Δ - 100 мкА, 400 мВ; ◇ - 300 мкА, 200 мВ.

Стабильность нижнего предела регулирования определяется структурой восстановленного серебра, которая существенно изменяется в процессе наработки [549]. Скорость изменения от цикла к циклу зависит от плотности анодного и катодного токов и величины задаваемого предельного напряжения на электроде. Для выявления одновременного влияния тока и порогового напряжения на R_{\min} был использован метод ортогонального матричного полного факторного эксперимента [550]. Этот метод наиболее предпочтителен в тех случаях, когда отсутствует априорная информация о протекающих процессах. По программе матричного эксперимента, обработка результатов которого может быть автоматизирована, испытывались 12 образцов резистивных электродов, изготовленных последовательным напылением слоев тантала (100 Ом/□), платины (20 Ом/□) и серебра (0,1 Ом/□). Перед напылением подложка нагревалась до 300 °С в вакууме

$1,33 \cdot 10^{-4}$ Па и подвергалась операции ионно-плазменной очистки. Партия образцов разбивалась на четыре группы (по числу опытов в матрице). Выбранные значения уровней факторов и интервалов варьирования приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1

Уровни факторов и интервалы варьирования по току и пороговому напряжению

Уровни (интервалы)	Факторы	
	X_1 -I, мкА	X_2 -U, мВ
Основной уровень	200	300
Интервал варьирования	100	100
Нижний уровень (-)	100	200
Верхний уровень (+)	300	400

X_1 – ток циклирования, X_2 – напряжение порога.

Действительные и кодированные значения режимов каждого опыта в матрице, а также значения выходных параметров (R_{\min} , R_{\max} , Q), отнесенные к 500-му измерительному циклу, приведены в таблице 7.2. Измерительный цикл в данном эксперименте состоял из следующих этапов: окисление заданным током до установленного порога, выдержка при пороговом напряжении, восстановление заданным током до порога и часовая пауза хранения. Это значит, что 500-му измерительному циклу предшествуют 500 окислительно-восстановительных циклов и 500 ч хранения.

На рис.7.6 приведены зависимости R_{\min} от числа циклов наработки для каждой комбинации тока и порогового напряжения по программе матричного эксперимента. В результате обработки опытных данных получено уравнение, устанавливающее связь R_{\min} (Ом) с током и пороговым напряжением на 500-м цикле:

$$R_{\min} = 1,5 - 6,5 \cdot 10^{-2} I + 1,5 \cdot 10^{-2} E + 3 \cdot 10^{-4} I \cdot E, \quad (7.8)$$

где I - ток в мкА; E - пороговое напряжение в мВ.

Значимость коэффициентов уравнения регрессии и адекватность модели оценивались по статистическим критериям и сопоставлением теоретической и экспериментальной величины R_{\min} при задании факторов на ну-

левом уровне. Оценка достоверности коэффициентов дает величину 0,95. На рис.7.7 показана поверхность отклика R_{\min} , построенная по теоретическим точкам модели (7.8), в координатах I , E . Кривая АВ рис.7.7 представляет собой след сечения плоскостью с координатой $R = 50$ Ом, кривая CD - проекция этого следа на плоскость I , E . Каждая точка кривой CD определяет комбинацию таких значений тока и потенциала, при которых R_{\min} после наработки 500 циклов не превысит 10 Ом.

Полученные закономерности не раскрывают природы неустойчивости R_{\min} , однако могут использоваться для выбора оптимального режима эксплуатации управляемого резистора.

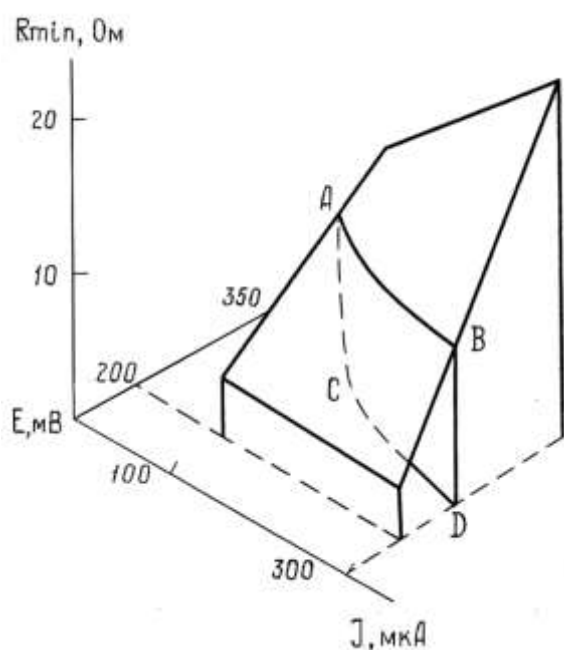


Рис.7.7. Поверхность для предельно восстановленного сопротивления, соответствующая 500 циклам наработки при взаимном влиянии тока и порогового напряжения

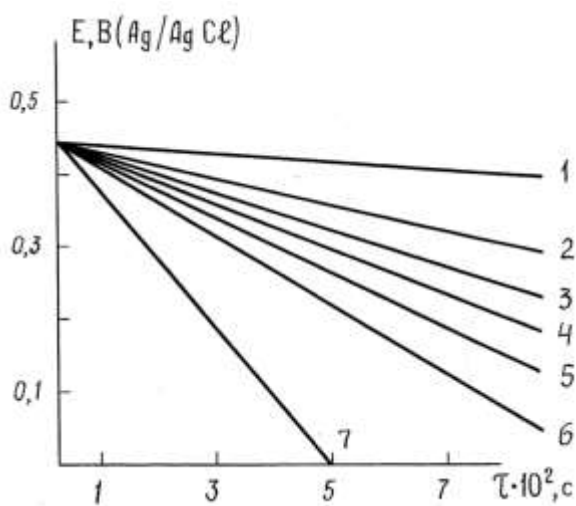


Рис.7.8. Гальваностатические кривые после цикла окисления-восстановления на различную глубину и для различных времен выдержки при потенциале -450 мВ

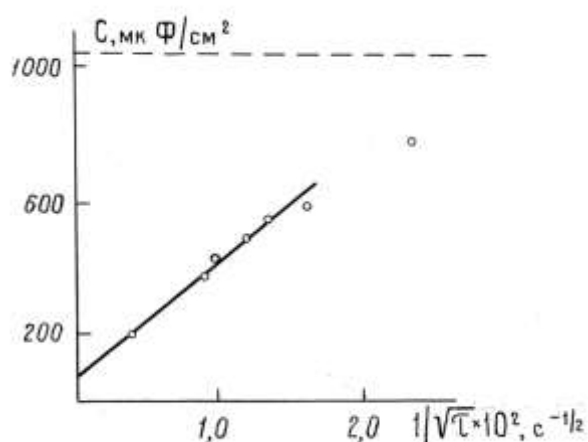


Рис.7.9. Изменение емкости двойного слоя во времени после цикла окисления-восстановления на глубину 25 мКл.

Таблица 7.2

Факторы откликов³ в матричном эксперименте для 500-го измерительного цикла

Номер опыта	Номер образца	Факторы				Отклики					
		X ₁ - I		X ₂ - U		Y ₁ - R _{min}		Y ₂ - R _{max}		Y ₃ - Q	
		код	мкА	код	мВ	Ом	Σ/n	Ом	Σ/n	мКл	Σ/n
1	1					4,0		128		22,8	
	2	-	100	-	200	3,9	3,97	142	130	27,3	24,7
	3					4,0		120		24,0	
2	4					2,8		31,2		24,2	
	5	+	300	-	200	2,6	2,7	32,4	29,6	26,5	26,4
	6					2,7		25,2		28,4	
3	7					15,0		162		16,7	
	8	-	100	+	400	9,4	12,6	174	156	20,0	17,9
	9					13,5		132		17,1	
4	10					24,5		172,4		15,2	
	11	+	300	+	400	26,0	22,8	146,5	163,6	19,5	16
	12					18,0		171,9		13,2	

³ Обозначение откликов: R_{min} – сопротивление предельно восстановленного резистивного электрода, Ом; R_{max} – сопротивление окисленного электрода, Ом; Q – полная электрохимическая емкость, мКл.

При выполнении программы полного факторного эксперимента было установлено, что при пороговом напряжении 400 мВ одновременно с ростом сопротивления R_{\min} наблюдается снижение (на 30-40%) количества серебра и хлорида серебра, участвующих в реакции. Резкое снижение $\frac{\Delta\sigma}{\Delta Q}$ (рис.7.3) в аналогичной ситуации, а также наличие неоднородных в отношении «активности» центров при восстановлении AgCl [549] позволяет предположить, что образуется фаза «пассивного серебра», не участвующая в окислительно-восстановительном процессе.

Изменения удельных характеристик и структуры резистивного электрода при хранении, после предшествующего электрохимического процесса на этом электроде, имеют существенное значение при решении проблемы «памяти».

Структура восстановленного из AgCl серебра зависит от глубины цикла окисления-восстановления, числа циклов наработки и состава электролита. Выше было показано также, что в случае массивного серебра существует линейная связь между глубиной предшествовавшего окислительно-восстановительного процесса и степенью развития поверхности. Большой интерес представляет проведение подобных исследований на тонкопленочном серебряном электроде. Предварительное окисление и восстановление электрода, а также снятие кривых заряжения выполнялись током 0,1 мА.

После задания определенной глубины окисления тонкопленочный Ag - электрод восстанавливался катодной поляризацией до порогового потенциала $E_{\min} = -450$ мВ, при котором он выдерживался в восстановленном состоянии в течение различных интервалов времени. Затем электрод гальваностатически окислялся до потенциала E_t , причем E_t выбирался из условия обеспечения линейности вольтсекундной характеристики, а интервал вре-

мени изменения потенциала от E_{\min} до E_t регистрировался осциллографически.

На рис.7.8 приведены типичные зависимости для различных глубин предварительного окислительно-восстановительного цикла и различных времен хранения восстановленного серебра в отсутствие поляризующего тока. Кривые 1 и 2, характеризующие окисление электрода на глубину 69 и 25 мКл, сняты непосредственно после восстановления. Кривые 3-7 получены после предварительной выдержки электрода при потенциале -450 мВ в течение 0,5; 1; 2; 3,5; 18 ч соответственно. Поскольку для полученных кривых весь ток расходуется на зарядку ёмкости двойного слоя, то была построена зависимость ёмкости восстановленного электрода от времени выдержки после окисления на глубину 25 мКл (рис.7.9). Пунктирной линией показана величина ёмкости, измеренная через 10 мкс после завершения восстановительного цикла. Как видно из рис.7.9, для времён хранения, больших 1 ч, поверхность релаксирует по гиперболическому закону, причем экстраполированное значение ёмкости для $t \rightarrow \infty$ равно приблизительно 50 мкФ/см², что близко к исходному значению C_0 серебряного электрода до проведения окислительно-восстановительного цикла, а также к величине двойнослойной ёмкости серебра при положительных зарядах поверхности. Полученная зависимость раскрывает одну из причин нестационарности сопротивления в режиме сохранности информации.

7.3. Некоторые новые системы для хемотронных приборов

Как было показано выше, легированные углеродом пиролитические пленки хрома отличаются химической стойкостью в агрессивных средах в достаточно широком интервале потенциалов [478, 557-553] и, возможно, перспективны для применения при изготовлении электрохимических интеграторов и электрохимических управляемых сопротивлений. Но для этого необходимо, чтобы процессы осаждения и растворения металлов на по-

верхности пленки протекали с высокой обратимостью, выход по току был близок к 100%, осадок равномерно распределялся по поверхности электрода и имел хорошую адгезию. С этой целью были исследованы процессы осаждения и растворения свинца на пиролитических пленках хрома в гальваностатическом режиме.

Выбор свинца не случаен, поскольку в [554] показана возможность использования системы $Pb-Pb^{2+}$ в электрохимических интеграторах. Отмечено, что эта система в борфторидных электролитах отличается достаточно высоким выходом по току в широком интервале плотностей тока осаждения и растворения свинца.

Осаждение свинца проводилось из раствора борфторида свинца с концентрациями 10; 20; 25% (насыщенный раствор) при комнатной температуре. Растворы готовились по следующей методике: рассчитанные количества фтористоводородной и борной кислот постепенно смешивались в полиэтиленовом стакане так, чтобы температура смеси не превышала 60°C, затем добавлялась навеска двуфтористого свинца. Для ускорения растворения PbF_2 смесь нагревалась на водяной бане до 60 °C. Раствор выдерживался в течение суток при комнатной температуре, отфильтровывался через фторопластовую воронку с бумажным фильтром в полиэтиленовую ёмкость и хранился в темноте.

Потенциалы E_r измерялись относительно обратимого свинцового электрода в том же растворе. В качестве вспомогательного электрода использовался Pb - электрод в виде пластинки с общей площадью 10 см². Тонкопленочные хромовые электроды толщиной 1000 нм были получены пиролизом бисэтилбензолхрома в условиях форвакуума при температуре подложки 450-500°C по методике, описанной в разделе 3.5, и отличались хорошей адгезией к ситаллу. Площадь рабочего электрода 0,3 см². При осаждении свинца через электрод всегда пропусклось одно и то же количество электричества, равное 50 мкКл. Осаждение и растворение свинца

выполнялось в гальваностатическом режиме токами от 0,05 до 1 мА. Во всех случаях осадки свинца получались мелкокристаллическими, плотными, равномерно распределенными по электроду и с хорошей адгезией. Независимым весовым методом было установлено, что наибольший выход по току (98,55%) наблюдается в насыщенном растворе борфторида свинца: в 20%-ном растворе выход по току составил 98,2%, а в 10%-ном - 97,7%. Сразу же после осаждения свинца автоматически менялась полярность и снималась анодная кривая растворения свинца. На рис.7.10 приведены хронопотенциометрические кривые процессов осаждения (кривая 1) и растворения (кривая 2) свинца на пленках хрома в гальваностатическом режиме при токах 0,1 и 0,3 мА соответственно, причем осаждение свинца происходит при потенциале -0,01 В, а растворение - при $E_r = 0,02$ В. Перенапряжение процесса незначительно и при температуре 25 °С составляет 0,03 В.

После полного растворения осажденного свинца потенциал электрода резко изменяется до значения 1,4 В, что можно использовать в качестве сигнала окончания процесса растворения. Однако при потенциалах положительнее 1,2 В на электроде протекают такие необратимые процессы, как выделение кислорода и растворение электрода. Если для интегратора разового действия это может явиться источником дополнительной погрешности, то для интегратора, работающего в режиме многократного циклирования, протекание необратимых процессов приведет в конце концов к выходу прибора из строя. В случае электрохимических интеграторов эта задача решается путем схмотехнического ограничения величины скачка потенциала до значения, при котором обратимость системы не нарушается. В наших исследованиях потенциал отсечки устанавливался равным 0,7 - 0,8 В.

На рис.7.11 приведены анодные участки E, t - кривых, полученные для 20%-ного раствора борфторида свинца при токах растворения 0,05-1 мА.

Как видно из полученных результатов, увеличение тока растворения почти на два порядка ведет лишь к незначительному увеличению перенапряжения процесса растворения свинца, что существенно при разработке хемотронных приборов. Фронт скачка напряжения увеличивается с уменьшением плотности тока.

Для оценки характера процессов, протекающих на электроде при нарастании скачка напряжения, были вычислены значения емкости C для различных участков каждой из приведенных на рис.7.11 кривых. Полученные значения, нанесенные на график зависимости $\lg C$ от $\sqrt{\frac{\Delta t}{\Delta E}}$ (рис.7.12) кладываются на прямые, отличающиеся одна от другой углом наклона. Экстраполяция этих кривых на нулевое значение $\frac{\Delta t}{\Delta E}$ позволяет получить значение двойнослойной емкости. В том случае, если бы весь ток расходовался только на зарядку двойного электрического слоя, мы получили бы величину емкости 40-70 мкФ/см². Поскольку полученное значение (840 мкФ/см²) на порядок превышает эту величину, можно предположить, что на исследуемом участке кривых ток расходуется не только на зарядку двойного слоя, но и на протекание фарадеевских процессов. К таким процессам можно отнести снятие остатков свинца с поверхности электрода, частичное окисление и растворение самого тонкопленочного электрода и др.

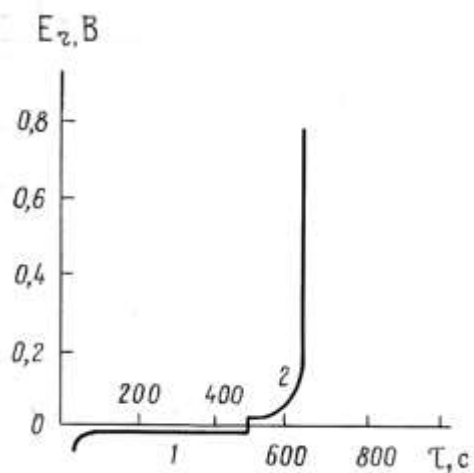


Рис.7.10. Гальваностатические кривые осаждения током 0,1 мА (1) и растворения током 0,3 мА (2) свинца на тонкопленочном хромовом электроде в 20%-ном растворе борфторида свинца.

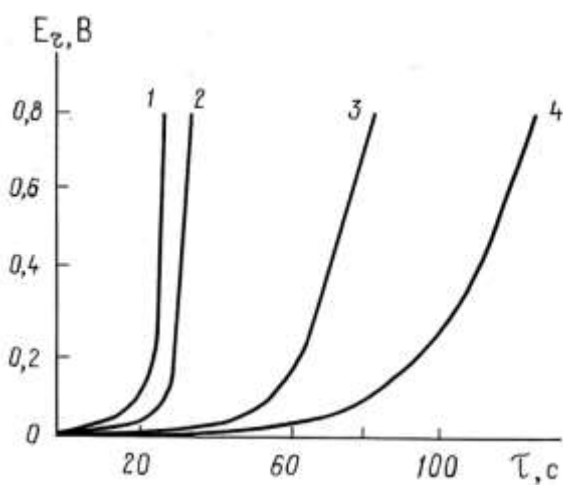


Рис.7.11. Зависимость глубины фронта скачка напряжения от тока растворения свинца, мА: 1 (1), 0,3 (2), 0,1 (3), 0,05 (4)

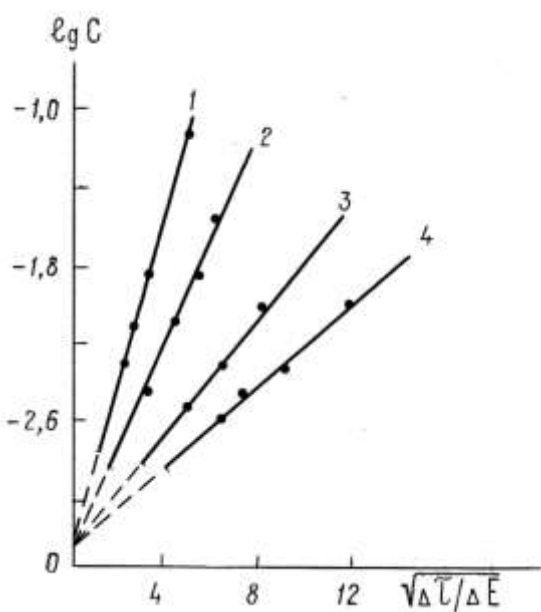


Рис.7.12. Емкостные характеристики тонкопленочного хромового электрода в области скачка напряжения при разных токах, мА: 1 (1); 0,3 (2); 0,1 (3); 0,05 (4).

Представляло интерес оценить ошибку работы интегратора на системе $Pb/Pb^{2+}-Cr$, вызванную протеканием этих побочных процессов. Найдено,

что относительная ошибка работы интегратора возрастает при уменьшении тока растворения и концентрации раствора. Величина относительной ошибки во всех случаях уменьшилась в течение первых 8-10 циклов и почти не изменялась при последующем циклировании. Это связано с разработкой и стабилизацией поверхности рабочего электрода и должно быть учтено в технологии изготовления хемотронных приборов на основе этой системы. В среднем величина этой погрешности при токе растворения 1 мА не превышала 3, 5 и 8% для растворов 25, 20 и 10 %-ной концентрации борфторида свинца соответственно.

В табл.7.3 приведены результаты оценки временных характеристик системы Pb/Pb²⁺-Cr в оптимальном режиме при многократном циклировании (ток осаждения равен 0,1 мА, ток растворения - 1 мА).

Таблица 7.3

Оценка погрешности работы интегратора на системе Pb/Pb²⁺-Cr

Номер цикла	Время осаждения в секундах, с	Время растворения, с	Относительная ошибка, %
1	251,11	24,48	2,5
2	250,73	24,39	2,7
3	250,81	24,45	2,5
4	251,10	24,28	3,3
5	250,70	24,54	2,1
6	250,71	24,40	2,6
7	251,20	24,66	1,8
8	329,41	32,52	1,3
9	251,30	24,72	1,5
10	285,80	28,06	1,8
11	253,40	24,86	1,8
12	251,30	24,72	1,6
13	250,90	24,45	2,5
14	251,20	24,48	2,5

Как видно из табл.3.3, величина относительной ошибки при циклировании не превышает 3%. Это вполне приемлемо, если учесть, что система-

тическая ошибка, связанная с неполным выходом по току, составляет приблизительно 1,5%, а аппаратурная погрешность не превышает 0,05%.

Результаты проведенных исследований позволяют считать, что система Pb/Pb^{2+} может найти применение при разработке тонкопленочных хемотронных приборов.

7.4. Унифицированная планарная конструкция тонкопленочных хемотронных приборов

Современные достижения микроэлектроники по существу неотделимы от использования планарного принципа микроминиатюризации. Разработка планарной конструкции хемотронных приборов является иллюстрацией конкретной связи между фундаментальными проблемами в области электрохимии тонких металлических пленок и основами конструирования, производства и эксплуатации микроэлектронной аппаратуры.

Из практики гибридной технологии в микроэлектронике известны такие материалы, как керамика на основе Al_2O_3 , поликор, сапфиры, лейкосапфир, ситаллы (а теперь и оксид кремния и сам кремний). При изготовлении хемотронных приборов эти материалы должны отвечать целому комплексу требований (температура спекания, коэффициент линейного расширения, плотность, химическая стойкость), что не удалось реализовать ни на одном известном материале. В целях расширения возможного ассортимента композиционных материалов и поиска оптимального состава, удовлетворяющего этим требованиям, были проведены синтезы по шликерной технологии с ситаллом и стеклами: С 89-2, С 49-1 и пирекс.

В таблице 7.4 приведены значения коэффициента линейного расширения (КЛР) в интервале температур от 20 до 300 °С для соответствующих составов.

Таким образом, композиции перекрыли диапазон по КЛР от $85 \cdot 10^{-7}$ до $54 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, что существенно расширяет возможности выбора подходя-

щего материала. Стеклоприпой, согласуемый по КЛР и минимальной температуре пайки, был синтезирован непосредственным сплавлением различных оксидов.

Результаты измерения КЛР полученных припоев приведены в таблице 7.4.

Таблица 7.4

КЛР для композиций с Al_2O_3

Стекло	Al_2O_3 , %	КЛР, град ⁻¹
С 89-2	10	$85 \cdot 10^{-7}$
	20	$80 \cdot 10^{-7}$
	30	$77 \cdot 10^{-7}$
	40	$73 \cdot 10^{-7}$
	50	$69 \cdot 10^{-7}$
	60	$65 \cdot 10^{-7}$
С 49-2	40	$54 \cdot 10^{-7}$
	50	$55 \cdot 10^{-7}$
	60	$57 \cdot 10^{-7}$
Пирекс	50	$58 \cdot 10^{-7}$
С 49-1	Ситалл 50	$60 \cdot 10^{-7}$

Таблица 7.5

Влияние состава припоя на величину КЛР

Состав в вес. %					КЛР, град ⁻¹
PbO	B ₂ O ₃	ZnO	SiO ₂	CuO	
64	22	14	-	-	$73 \cdot 10^{-7}$
71	29	-	-	-	$77 \cdot 10^{-7}$
67	33	-	-	-	$71 \cdot 10^{-7}$
56	11	15,7	13,3	4	$70 \cdot 10^{-7}$

Далее была разработана технология изготовления герметичного корпуса планарного ЭХП с возможностью последующего его заполнения раствором электролита и окончательной герметизации заливочных отверстий. Основными элементами выбранной конструкции ЭХП являлись: основание с нанесенными на него электродами и контактными площадками, рамка, определяющая заполняемый электролитом зазор между крышкой и основанием, крышка с заливочными отверстиями (рис.7.13).

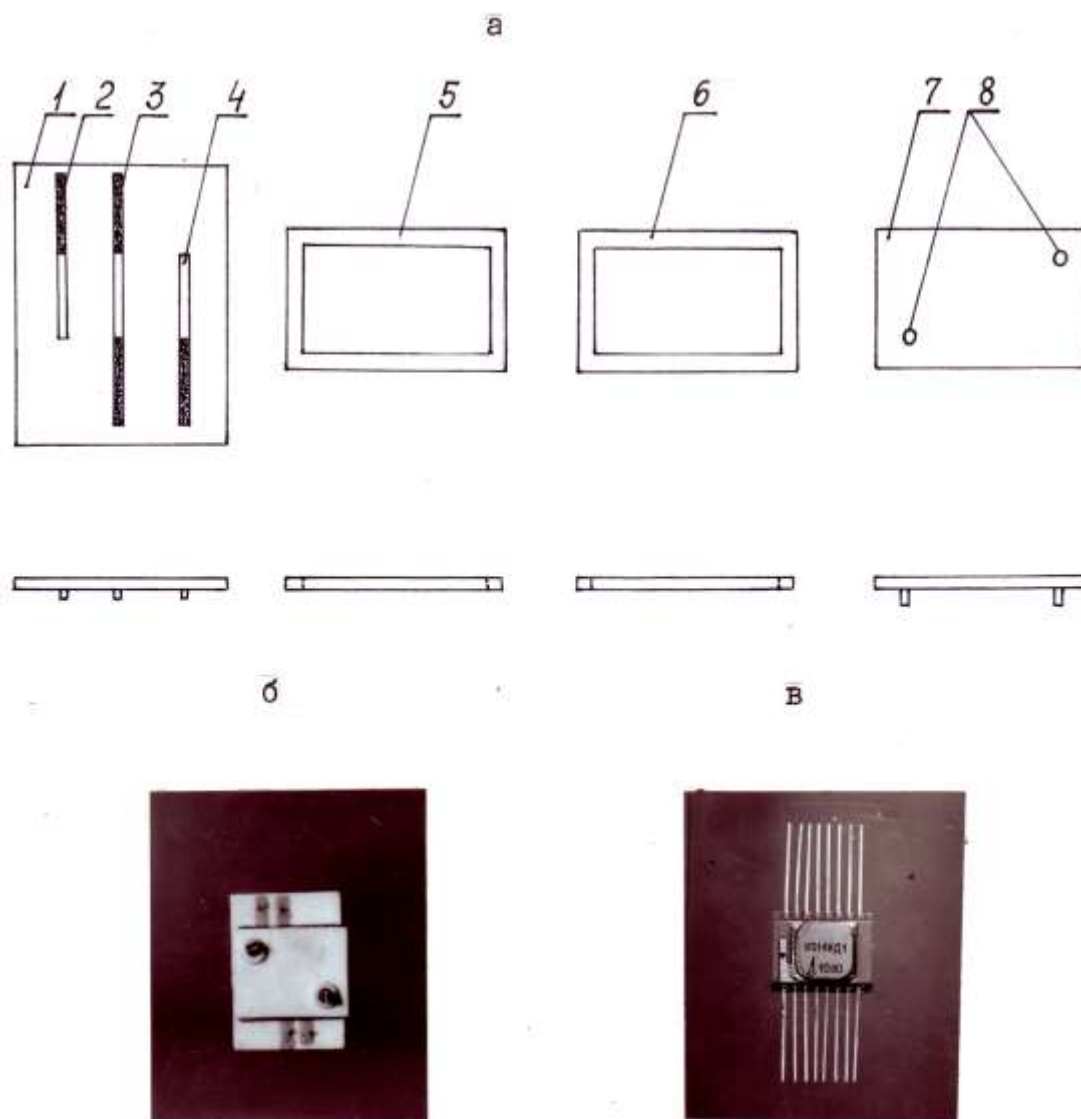


Рис.7.13. Технология сборки (а) и общий вид (б) электрохимического преобразователя информации, в - серийная интегральная микросхема. 1 - основание, 2 - электрод сравнения, 3 - рабочий электрод, 4 - вспомогательный электрод, 5 - рамка зазора, 6 - рамка припоя, 7 - крышка, 8 - заливочные отверстия.

В качестве материала основания и крышки была выбрана смесь тонкоизмельченного на шаровой мельнице стекла № 23 (60%) и высокоглиноземистого керамического порошка М 10 (40%) с последующей отливкой из шликера в специальную литевную форму.

После дополнительной полировки основания и внутренней поверхности крышки на основание наносились электроды и контактные площадки

методом вакуумного распыления и проводилось соединение крышки, рамки и основания. Такое соединение должно быть вакуумноплотным, механически прочным и термостойким при перепадах температур. Приведенные в табл.7.4

составы стеклоприпоев близки по величине КЛР материалу крышки и основания. Параллельно с измерением КЛР проводились испытания на химическую стойкость этих стекол, смачивание материалов и адгезию, определялась температура пайки. Испытания на химическую стойкость проводились по следующей методике: порошок стекла насыпался в колбу с электролитом и выдерживался в течение 2-3 суток при $t = 60-70^{\circ}\text{C}$, после чего этим электролитом заполнялись интеграторы, у которых регистрировались сохранность емкости и остаточный ток. По результатам испытаний было отобрано стекло пирекс (таблица 7.4). Из этого стекла изготавливалась рамка, которая при смыкании основания и крышки обеспечивала зазор между ними ($\sim 0,2\text{мм}$). Изготовленные таким образом корпуса выдержали испытания на механическую прочность, вакуумную плотность и термостойкость.

Герметизация ячейки после заливки электролитом выполнялась методом холодной сварки предварительно припаянных к крышке серебряных штенгелей.

Имея набор материалов и технических решений, можно описать схему технологического процесса под базовую конструкцию ЭХП, обеспечивающую параметрический и функциональный типаж. Первая часть решается изменением размеров электродов и их числа, вторая часть достигается типом электродов, их числом и межсоединениями.

Общая тенденция в развитии микроэлектроники такова, что разрабатываются типовые процессы на основе тонкопленочной технологии. Переход от одного типа изделий к другому или изменение параметров достигается на одном составе оборудования с помощью различных техноло-

гических режимов или путем изменения топологии через конфигурацию масок или фотошаблонов. Достоинства тонкопленочной технологии - большая гибкость, высокая производительность, низкая себестоимость.

На рис.7.14 приведена схема технологической линии изготовления планарного ЭХП. Каждому квадрату схемы отвечает технологическая операция и оборудование, необходимое для осуществления перечисленных операций. Организация такой линии должна быть первым этапом последующих опытно-конструкторских разработок планарных электрохимических преобразователей информации.

Предложенный вариант ЭХП перекрывает по площадям электродов диапазон от 25 см^2 до $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$, допускает плотность размещения электродных структур до 50 на см^2 , с числом выводов до 40. Это обеспечивает возможность размещения на одной подложке 12-ти независимо управляемых резисторов или 20-ти интеграторов. Допустимое перекрытие весов емкостей интеграторов в одном корпусе - до 10^5 . Диапазон верхнего предела регулирования сопротивления ЭУР - от десятков Ом до сотен кОм. Можно отметить еще ряд существенных преимуществ планарных ЭХП по сравнению с объемными: улучшение механических параметров, расширение функционального назначения каждого электрода, упрощение технологии изготовления и сокращение количества драгметаллов.

Для проведения испытаний ЭХП в режиме интегратора и управляемого резистора была изготовлена партия образцов по описанной выше технологии на основе хлорсеребряной системы.

Результаты испытаний в режиме интегратора при постоянной емкости заряда в 10 мКл, пороговом напряжении 0,6 В и разрядных токах от 5 мкА до 1000 мкА показали, что диапазон задержек от 2000 до 50 с обеспечивается в среднем на уровне 1%; при задержке 20 с погрешность возрастает до 10%. Возможно, это связано с чрезмерно высокой плотностью тока для данного электрода, превышающей 20 мА/см^2 .

Как видно из рис.7.15, характеристики регулирования сопротивления планарного (кривая 1) и объемного (кривая 2) электрохимических управляемых резисторов хорошо совпадают по характеру и крутизне регулирования.

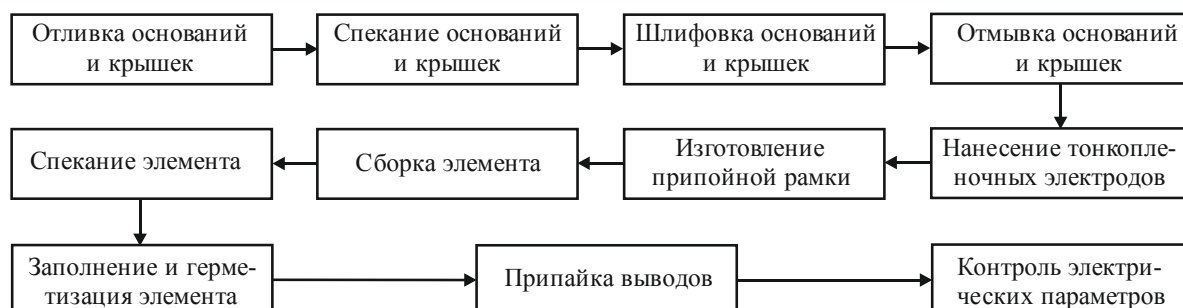


Рис.7.14. Схема технологической линии изготовления планарного электрохимического преобразователя информации

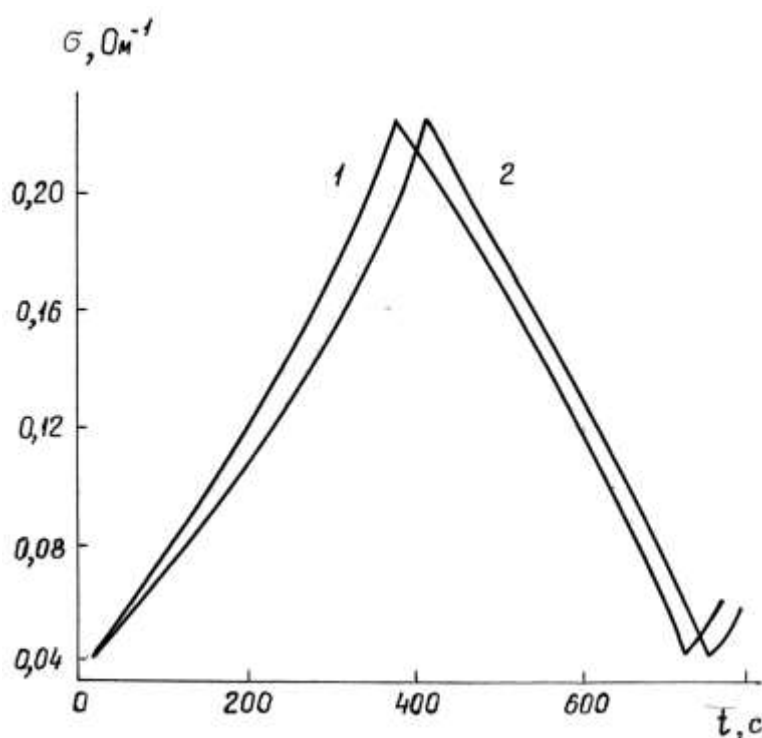


Рис.7.15 Характеристики регулирования сопротивления планарного (1) и объемного (2) хлорсеребряного электрохимического управляемого резистора

Внедрение планарной технологии позволяет исключить применение навесных хемотронных приборов при монтаже электронных схем на их основе, существенно уменьшить габариты, улучшить механические и электрические параметры.

7.5. Применение тонких пленок при разработке аппарата «искусственная почка»

Тонкие пленки платиновых металлов находят применение при разработке аппаратуры искусственного жизнеобеспечения медицинского назначения, в частности, при разработке блока электрохимической регенерации диализирующего раствора аппарата «искусственная почка» [555]. Использование пленок платиновых металлов в таких устройствах оправдано их высокой каталитической активностью и коррозионной стойкостью. Естественно, что такое применение потребовало и изучения коррозионных свойств платиновых и иридиевых пленок в диализирующих растворах в присутствии специфических органических веществ – продуктов жизнедеятельности человеческого организма, например, мочевины.

Влияние мочевины на коррозионную стойкость тонкопленочных платиновых электродов при анодной поляризации в условиях одновременного выделения кислорода изучалось в [283]. Эти исследования выполнялись на пленках толщиной 10-15 нм, нанесенных на полированную обезжиренную в парах изопропилового спирта поверхность ситалла с подслоем тантала. Анализ растворов на содержание платины выполняли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре «Perkin-Elmer 30/30».

На рис.7.16 приведены временные зависимости проводимости в чистом диализирующем растворе (содержание NaCl – 1г/дм^3) и в растворе с добавками мочевины при различных потенциалах.

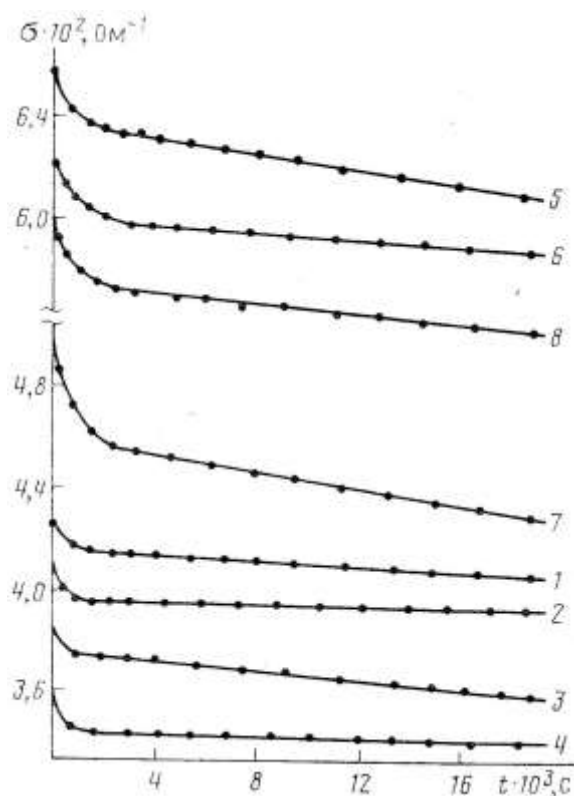


Рис. 7.16. Временная характеристика проводимости тонкопленочного платинового электрода в чистом диализирующем растворе (1, 3, 5, 7) и в растворе с добавкой мочевины в концентрации 1 г/дм³ (2, 4, 6, 8) при потенциалах, В: 1,6 (1, 2); 1,8 (3, 4); 1,9 (5, 6); 2,0 (7, 8).

Эти кривые характеризуют скорость растворения пленки платины и указывают на ингибирующее действие мочевины на процесс растворения платины. Ингибирующее влияние мочевины на реакцию растворения платины весьма существенно, а резистометрические измерения позволяют оптимизировать условия поляризации при электрохимической регенерации диализирующего раствора. Адсорбция мочевины приводит также к снижению скорости выделения кислорода и скорости выделения хлора при анодных потенциалах. При $E > 1,8$ В происходит электроокисление самой мочевины, что меняет соотношение скоростей различных парциальных электродных процессов, протекающих в диализирующем растворе

7.6. Микротопливные элементы

В последнее время в разработке электрохимических устройств особенно сильно видна общая тенденция продвинутых технологий – мик-

ро/миниатюаризация, которая заключается в уменьшении размеров устройств при одновременном увеличении их параметров (улучшение так называемого аспектного отношения - aspect ratio). В области химических источников тока это проявляется в разработке высокоэффективных микро- и нано источников тока и топливных элементов. Дело в том, что зачастую размер источника тока и его вес оказываются лимитирующими в процессе миниатюризации устройства в целом.

Под микротопливными элементами понимают источники тока непрерывного действия с мощностью 0,5-20 Ватт. Востребованы также более миниатюрные источники тока с мощностью от 1 мкВатт до 40 мВатт . Естественно, что создание таких устройств невозможно без использования ультратонких металлических пленок.

В качестве носителя для пленок в подобных устройствах получил применение микропористый кремний [556-558].

Проблемы осаждения пленок на такой материал затронуты во многих недавних работах. Некоторые подходы к изготовлению электродов микротопливных элементов рассмотрены в [559], а обзор проблем и достижений в разработке микротопливных элементов дан в [560].

Среди других приложений тонкопленочных структур отметим обсужденные в главе 4 результаты использования метода поверхностной проводимости для анализа растворов на следы катионов тяжелых металлов. Тонкие металлические пленки находят широкое применение в технологиях изготовления различного рода сенсорных устройств, например, в получивших название «lab-on-chip»(см. например, [561]). Рассмотрение работ по использованию тонких пленок в конструировании сенсоров представляет большую самостоятельную задачу, выходящую за рамки данной монографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время развиты надежные экспериментальные методы определения электрического сопротивления тонких пленок, которые позволяют проводить измерения с высокой точностью в потенциостатическом, потенциодинамическом, гальваностатическом и гальванодинамическом режимах и исключить при этом взаимное влияние поляризующего и измерительного токов и шунтирующее влияние раствора электролита.

Это позволило накопить значительный экспериментальный материал по электрохимическому и адсорбционному поведению тонких пленок, толщина которых сравнима с длиной свободного пробега электронов проводимости. В некоторых случаях метод поверхностной проводимости дает информацию о свойствах поверхности, которую невозможно или чрезвычайно сложно получить другими методами. Найдены условия и системы, в которых удастся наблюдать отличия в поведении массивных и тонкопленочных электродов. Вероятно, эти отличия могут быть следствием размерных эффектов. Однако, учитывая возможность загрязнения пленок всевозможными примесями и сегрегации этих примесей на поверхности пленок, вопрос о роли размерных эффектов требует дополнительного изучения. Для выявления квантовых размерных эффектов целесообразно провести более детальные электрохимические исследования на пленках висмута, а также на пленках олова, для которых квантовые размерные эффекты наблюдались в газовой фазе или вакууме.

Для характеризования пленок во все большем масштабе начинают применять комплекс современных физических методов *in situ*, которые в полной мере позволяют выявлять и структуру поверхностного слоя материала, и валентное состояние компонентов. Результаты некоторых таких исследований описаны выше. В качестве дополнительного примера можно привести работу, выполненную недавно на хромовых покрытиях [562].

Проведен анализ влияния омического сопротивления тонкопленочных электродов на поляризационные характеристики фарадеевских процессов, протекающих на их поверхности как без выделения, так и с выделением металлов. Предложены электрические эквивалентные схемы тонкопленочных электродов и выполнен анализ их импеданса.

Вместе с тем, необходимы дальнейшие исследования для выявления и количественной характеристики факторов, определяющих сопротивление тонких пленок в растворах электролитов. В этом плане целесообразно более глубокое изучение влияния структурных параметров пленок на их свойства и, особенно, более детальное выяснение роли индекса грани. Поэтому целесообразно направить усилия на получение тонких пленок с хорошо охарактеризованной поверхностью. Уже достигнуты определенные успехи в получении и изучении тонких пленок серебра и золота с хорошо охарактеризованными свойствами. Видимо, в дальнейшем усилия будут направлены на получение хорошо охарактеризованных пленок платиновых металлов, которые интересны для электрокаталитических приложений. Уже предприняты успешные попытки осаждения тонких пленок одного из интереснейших объектов – Pt(111)- и изучения их электрохимического поведения [563]. Большой интерес вызывает изучение островковых пленок. Изучение электрокаталитических процессов на пленках может оказаться принципиальным для выяснения роли структурных и размерных эффектов в электрокатализе.

Представляет интерес детальное сопоставление результатов метода поверхностной проводимости и современных оптических методов. Пока такое сопоставление было выполнено лишь для небольшого числа систем и на качественном уровне. Новые перспективы в этом плане открываются на базе достижений физики поверхностей и твердого тела, которые были частично освещены в данной монографии. В дальнейшем можно ожидать появление обоснованных количественных подходов к анализу химических

связей адсорбатов с поверхностью, поверхностных состояний, генерируемых адсорбирующимися частицами, туннелированию через границы зерен и т.д.

Исследование проводимости тонких пленок очень важно в связи с изучением вклада металлической составляющей в емкость двойного электрического слоя тем более, что тонкие пленки фактически представляют собой «всю поверхность». Впервые предположение о вкладе металлической составляющей в емкость двойного слоя было высказано О.Райсом еще в 1928 году [564]. Однако эта работа привлекла внимание лишь в 80-ых годах XX века, особенно после международного симпозиума в Логане в 1982 году, на котором рассматривались новые, нетрадиционные подходы к изучению электронной и молекулярной структуры границы металл-раствор электролита [565]. К сожалению, в ходе последующих обсуждений (см., например, [169, 170, 566]) данные по проводимости тонких пленок практически не принимались во внимание и соответствующие теоретические представления не пересматривались. Эта задача актуальна, а измерения поверхностной проводимости могут оказаться полезными для дальнейшего развития теории строения межфазных электрохимических границ.

Практическое значение исследований тонкопленочных электродов уже отмечалось выше на ряде примеров. Особую роль такие исследования будут играть в дальнейшей разработке электрохимических устройств, конструируемых по принципу устройств микроэлектроники [567].

Рассматривая электрохимию тонких пленок как крупный самостоятельный раздел физики и химии тонких пленок вообще, следует особо подчеркнуть уникальные возможности электрохимических методов получения тонких пленок и изучения их свойств в контакте с электролитами *in situ*.

Бурное развитие и использование тонких пленок в настоящее время позволяют предвидеть усиление интереса к электрохимии этих материалов

и возрождение интереса к резистометрии как к информативному методу изучения тонких пленок. Можно наблюдать возрождение интереса к методу поверхностной проводимости и при изучении процессов газофазного катализа (см. например, [568, 569]). Как это ни странно, но метод поверхностной проводимости пока не был применен для изучения адсорбции монооксида углерода СО в электрохимических условиях, хотя этот модельный процесс широко исследован в газофазном катализе. Мало исследованы этим методом явления соадсорбции различных адсорбатов в электрохимических условиях

Новые перспективы для резистометрии открывают появление принципиально новых материалов, развитие молекулярной электроники и зондовых методов исследования.

Среди относительно новых материалов можно выделить алмазные пленки, обладающие высокой химической и электрохимической устойчивостью и приобретающие при допировании высокую электропроводность [570]. Упоминание об этих пленках как перспективных материалах для резистометрических исследований содержится в [571].

Другая перспективная разновидность углеродных материалов – углеродные нанотрубки (одностенные и мультистенные). Недавно нанотрубки вызвали взрывной интерес специалистов в различных областях. Нанотрубки характеризуются очень большим отношением длины к диаметру и фактически могут рассматриваться как одномерные образования, что при их малом диаметре приводит к интересным свойствам, в частности, к необычным особенностям электронной структуры. Резистометрия может найти применение при оптимизации этих материалов.

В молекулярной электронике наряду с нанотрубками широко востребованы и нанопроволоки. Последние представляют собой, например, линейную цепь металлических атомов.

Простейший способ создать проводник с помощью углеродной нанотрубки - расположить ее на непроводящей основе (например, на оксиде кремния) и соединить с помощью субмикронных проводников с макроскопическими металлическими электродами непосредственно в камере электронного микроскопа или камере атомно-силового микроскопа. Такие конструкции были реализованы впервые еще в 1996-97 гг. (см. например [572-576]).

Однако углеродные нанотрубки – уникальный материал в плане подобных манипуляций. Более универсальными нанопроводниками могут служить индивидуальные органические молекулы. Было развито несколько различных подходов для реализации своеобразных проводников из молекул между двумя электрическими контактами. Один из них состоит в том, что органическая молекула с определенными функциональными группами «пришивается» к металлическому проводнику, с одной стороны, и к металлическому зонду, с другой [479]. Для этого используются молекулы, которые имеют концевые группы, образующие связи с атомом субстрата и с атомом зонда. Очень удобными для этого оказываются, например, молекулы алкандитиолов с достаточно длинной углеродной цепью и золото в качестве материала субстрата и зонда.

Возможности этого подхода выяснялись в ряде работ (см. например, [577-579]). Обычно зонд приближается к поверхности субстрата, вводится в слой адсорбата, а затем отводится от поверхности и при этом фиксируются зависимости тока от расстояния. На этих зависимостях наблюдаются характерные плато тока, которые относятся к образованию контакта субстрат-адсорбированная молекула-зонд. Такая техника (stretching experiments) может быть с успехом использована и для изучения атомных проводников, возникающих, например, вследствие того, что часть атомов металла-субстрата извлекается из поверхностного слоя и выстраивается в цепочку вслед за зондом туннельного микроскопа. Таким образом, развива-

ются подходы к непосредственному определению проводимости атомных металлических проволок и единичных органических молекул некоторых классов. В литературе можно найти примеры оценок омического сопротивления отдельных молекул (см. например [580]). Развиваются подходы и к измерению поверхностной проводимости полимерных молекул [581].

Проводимость металл-молекула-зонд изучается в различных средах и на различных объектах, а результаты анализируются с целью установления общих корреляций между структурой молекул, свойствами возникающего контакта и характеристиками переноса электрона через молекулярный мостик. Эти работы, имеющие большое фундаментальное значение для понимания электронного транспорта, вместе с тем, являются необходимым этапом для разработки новых электронных и электрохимических устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, B.Jiang, M.I.Katsnelson, I.V.Grigorieva, S.V.Dubonos, A.A.Firsov, Nature, 439(2005)197; A.K.Geim, K.S.Novoselov, Nat.Mater.6(2007)183; A.K.Geim, Science, 324(2009)4530
2. M.Ohring. Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure. 2nd Edition. 2002. Elsevier
3. D.L.Rath, J.Electroanal.Chem. 150(1983)521
4. Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, В.П.Недошивин, А.С.Блувштейн. Итоги науки и техники. Серия Электрохимия. М.: ВИНТИ. 27(1988)62
5. O.A.Petii, Wiadomosci Chemiczne, 44(1990)567
6. R.I.Tucceri, D.Posadas, Curr. Topics Electrochemistry, 3(1994)423
7. R.Tucceri, Surface Sci. Reports, 56(2004)85-157
8. J.M.Ziman, Electrons and Phonons. Oxford: Clarendon Press, 1960, p.554; Электроны и фононы. М.: ИИЛ, 1962, с.488
9. J.Bardeen, J.Appl.Phys. 11(1940)88
10. J.Stone, Phys. Rev. 6(1898)1
11. J.J.Thompson, Proc.Cambr.Phil.Soc. 11(1901)120
12. A.O.Lovell, Proc.Roy.Soc. Series A, 157(1936)311
13. K.Fuchs, Proc.Cambr.Phil.Soc., 34(1938)100
14. E.H.Sondheimer, Adv.Phys. 1(1952)1
15. M.S.P.Lukas, Appl.Phys.Lett. 4(1964)73; Thin Solid Films, 2(1968)337
16. D.C.Larson, B.T.Boiko, Appl.Phys.Lett. 5(1964)155
17. D.Dayal, P.Rudolf, P.Wissmann, Thin Solid Films, 79(1981)193
18. A. von Bassewitz, E.N. Mitchell, Phys.Rev. 182(1969)712
19. D.Golmayo, J.L.Sacedon, Thin Solid Films, 35(1976)137
20. Kh. M.Mannan, Kh.R.Karim, J.Phys.F:Met.Phys. 5(1975)1687
21. A.F.Mayadas, M.Shatzkes, Phys.Rev.B1(1970)1382

22. M.S.P.Lucas, J.Appl.Phys. 36(1965)1632
23. H.J.Juretschke, J.Appl.Phys. 37(1966)435
24. A.A.Cottey, Thin Solid Films, 1(1968)297
25. J.E.Parrot, Proc.Phys.Soc. 85(1965)1143
26. G.Brandli, P.Cotti, Helv.Phys.Acta, 38(1965)801
27. S.B.Soffer, J.Appl.Phys. 38(1967)1710
28. G.E.Smith, Phys.Rev. 115(1959)1561
29. А.Ф.Андреев, Успехи физ наук, 105(1971)113
30. H.A.Muser, Phil. Mag. 45(1954)1237
31. R.F.Greene, Phys. Rev. 141(1966)687
32. R.F.Green, Surface Sci. 2(1964)101
33. Y.Nimba, J.Appl.Phys. 39(1968)6117
34. K.C.Elsom, J.R.Sambles, J.Phys. F11(1981)647
35. R.Englman, E.H.Sondheimer, Proc.Phys.Soc. (London) 69B(1956)449
36. P.Wissman, In: Surface Physics. Springer Tracts Modern Phys., Ed. G.Hohler. New York, v. 77,1975
37. D.Schumacher. In: Surface Scattering Experiments with Conduction Electrons. Springer Tracts in Modern Physics, Ed. G.Hohler, N-Y: Springer, v.128, 1993
38. M.Hein, D.Schumacher, J.Phys. D: Appl.Phys. 28(1995)1937
39. W.Reynolds, G.R.Stilwell, Phys.Rev. 88(1952)418
40. K.L.Chopra, L.C.Bobb, M.H.Francombe, J.Appl.Phys. 34(1963)1699
41. C.P.Chauvineau, C.Pariset, Surface Sci. 36(1973)155
42. C.P.Chauvineau, C.Pariset, Acta Cryst. A30(1974)246
43. C.P.Chauvineau, C.Pariset, Surface Sci. 47(1975)543
44. C.P.Chavineau, C.Pariset, J.Phys.(France), 37(1976)1325
45. C.Pariset, C.P.Chavineau, Surface Sci. 57(1976)363
46. C.Pariset, C.P.Chavineau, Surface Sci. 78(1978)478
47. А.Н.Фрумкин, Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979, 259 с.

48. J.R.Schrieffer, Phys.Rev. 97(1955)641
49. H.J.Juretschke, Surface Sci. 2(1964)40
50. E.G.McIrvine, Surface Sci. 5(1966)171
51. G.Bonfiglioli, E.Coen, R.Malvano, Phys.Rev. 101(1956)1281
52. P.Abeles, M.Theye, Phys.Lett. 4(1963)343
53. K.L.Chopra, L.C.Bobb, Acta Metallurgica, 12(1964)807
54. C.Reale, Solid State Commun. 12(1973) 421
55. Ю.Ф.Огрин, В.Н.Луцкий, М.И.Елинсон, Письма в ЖЭТФ, 3(1966)114
56. Ю.Ф.Огрин, В.Н.Луцкий, Р.М.Шефталъ, М.У.Арифова, М.И.Елинсон, Радиотехника и Электроника, 12(1967)748
57. Ю.Ф.Комник, Е.И.Бухштаб, Письма в ЖЭТФ 8(1968)9
58. Ю.Ф.Комник, Е.И.Бухштаб, К.К.Маньковский, ЖЭТФ, 57(1969)1495
59. Yu.F.Komnik, E.I.Bukhshtab, Yu.V.Nikitin, F.I.Chuprinin, C.Sulkovskii, Thin Solid Films, 11(1972)43
60. Ю.Ф.Комник, Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979, 263с.
61. H.Hoffmann, G.Fisher, Thin Solid Films, 36(1976)25
62. А.М.Бродский, А.З.Зайденберг, А.М.Скундин, Письма в ЖЭТФ, 10(1984)3
63. А.М.Скундин, А.З.Зайденберг, А.М.Бродский, V.S.Bagotzky, J.Electroanal.Chem. 196(1985)157
64. Д.К.Ларсен, В кн.: Физика тонких пленок/ под ред. М.К.Франкомба. М.:Мир, 6(1973)97
65. R.Suhrmann, Advances in Catalysis, 8(1955)303
66. R.Suhrmann, Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.Physik.Chem. 60(1956)804
67. R.Suhrman, G.A.Wedler, Advances in Catalysis, 9(1957)223
68. R.Suhrmann, G.Wedler, D.Schleephake, Z.Phys.Chem. (Frankfurt) 12(1957)128

69. C.van Heerden, P.Zwietering, Koninkl. Ned. Akad. Van Wetenschap., Proceedings, Series B, 60(1957)160
70. R.Suhrmann, G.Wedler, H.Gentsch, Z.Phys.Chem. 17(1958)350
71. R.Suhrmann, G.Wedler, Z.Elektrochem. 63(1959)748
72. R.Suhrmann, I.Mizushima, A.Hermann, C.Wedler, Z.Phys.Chem.(N.F.) 20(1959)332
73. P.Zwietering, H.L.T.Koks, C.van Heerden, J.Phys.Chem. Solids, 11(1959)18
74. W.M.H.Sachtler, Z.Elektrochem. 63(1959)757
75. W.M.H.Sachtler, G.J.H.Darlego, Z.Phys.Chem.(Frankfurt) 25(1960)69
76. I.Mizushima, J.Phys.Soc. Japan, 15(1960)1614
77. T.Toya, J.Res.Inst.Catal. Hokkaido Univ. 8(1960)209; Suppl. Progr. Theor. Phys.Kyoto, №23(1962)250
78. G.Bliznakov, D.Lazarow, J.Phys.Chem. 223(1963)33
79. J.W.Geus, H.L.T.Koks, P.Zwietering, J.Catalysis, 2(1963)274
80. G.Wedler, M.Fouad, Z.Phys.Chem.(N.F.) 40(1964)12
81. J.J.Wortman, K.S.Canady, Appl.Phys.Letters, 9(1966)75
82. K.L.Chopra, Thin Film Phenomena. N-Y:McGrow-Hill, 1969, 844p.
К.Л.Чопра, Электрические явления в тонких пленках. М.:Мир, 1972
83. P.Wissman, Z.Phys.Chem.(N.F.) 71(1970)294
84. C.Wedler, P.Wissman, Surface Sci. 26(1971)389
85. J.M.Geus. In: Chemisorption and Reaction on Metallic Films. Ed. J.R.Anderson. London: Academic Press. V.1. 1971
86. P.Wissmann, Thin Solid Films, 13(1972)189
87. R.F.Green, R.W.O'Donnel, Phys.Rev. 147(1966)599
88. M.Watanabe, Surface Sci. 34(1973)759
89. M.Watanabe, J.Res.Inst.Catalysis Hokkaido Univ. 26(1978)107
90. R.F.Greene, J.Malamus, Phys.Rev. B 7(1973)1384
91. M.Watanabe, A. Hiratsuka, Jpn. J. Appl. Phys. 18(1979)31
92. M.Watanabe, A. Hiratsuka, Surface Sci. 86(1979)398

93. D.L.Lessie, E.R.Crosson, J. Appl. Phys. 59(1986)59
94. C.R.Tellier, C.R.Pichard, A.J.Tosser, Thin Solid Films, 61(1979)349
95. X.-G.Zhang, W.H.Butler, Phys. Rev. B 51(1995)10085
96. H.Ishida, Phys. Rev. B 52(1995) 10819
97. A.Dayo, W.Alnasrallah, J.Krim, Phys.Rev.Lett. 80(1998)1690
98. H.Ishida, Phys.Rev. B 60(1999)4532
99. P.J.Rous, Phys. Rev. B 61(2000)8484
100. P.J.Rous, J.Appl.Phys. 87(2000)2780
101. M.I.Trioni, H.Ishida, G.P.Brivio, Phys.Rev. B 63(2001)75408
102. J.B.Sokoloff, Phys.Rev. B 52(1995)5318
103. M.F.G.Hedouin, P.J.Rous, Phys.Rev. B 62(2000)8473
104. B.N.J.Persson, Phys.Rev. B 44(1991)3277
105. B.N.J.Persson, Surface Sci. 269-270(1992)103
106. B.N.J.Persson, J.Chem.Phys. 98(1993)1659
107. W.Schmickler, D.Henderson, J.Phys.Chem. 44(1986)1115
108. R.G.Tobin, Surface Sci. 502-503(2002)374
109. B.N.J.Persson, Chem.Phys.Rev. 197(1992)7
110. B.N.J.Persson, D.Schumacher, A.Otto, Chem.Phys.Lett. 178(1991)204
111. B.N.J.Persson, Phys.Rev. B 48(1993)15471
112. B.N.J.Persson, A.J.Volokitin, Surface Sci. 310(1994)314
113. A.J.Volokitin, B.N.J.Persson, Phys.Rev. B 52(1995)2899
114. R.G.Tobin, Phys.Rev. B 48(1993)15468
115. M.Faraday, Trans.Royal Soc. (London) 147(1857)145
116. W.L.Bond, J.Opt.Soc.Am. 44(1954)429
117. R.B.Belser, J.Appl.Phys. 28(1957)109
118. C.Weaver, R.M.Hill, Advan. Phys. 8(1959)399
119. R.Bartonicek, M.Machacek, K.Mojzis, J.Prusek, Chem. Technik,
22(1970)616

120. Номенклатура приборов коррозионно-электрохимических исследований, выпускаемых в странах-членах СЭВ. Защита металлов, 14(1978)373
121. L.T.Cooper, Anti-corrosion, 25(1978)3
122. Ц.И.Залкинд, Я.М.Колотыркин, Итоги науки и техники, Серия Коррозия и защита от коррозии. М.:ВИНИТИ. 8(1981)181-216
123. G.M.Schmidt, H.Hackerman, J.Electrochem.Soc. 107(1960)647
124. H.Shimizu, Electrochim.Acta, 13(1968)27
125. H.Shimizu, Electrochim. Acta, 13(1968)45
126. H.Shimizu, Electrochim. Acta, 14(1969)55
127. J.O'M.Bockris, B.D.Cahan, G.E.Stoner, Chem. Instrument. 1(1969)273
128. W.N.Hansen, Surface Sci. 16(1969)205
129. K.Niki, T.Shirato, J.Electroanal.Chem. 42(1973)7
130. О.Б.Демьяновский, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, Электрохимия, 9(1973)1718
131. W.J.Anderson, W.N.Hansen, J. Electroanal. Chem. 43(1973)329
132. W.J.Anderson, W.N.Hansen, J. Electroanal. Chem. 47(1973)229
133. W.J.Anderson, W.N.Hansen, J. Electrochem. Soc. 121(1974)1570
134. Е.П.Паринов, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, Электрохимия, 10(1974)165
135. T.Dickinson, P.R.Sutton, Electrochim. Acta, 19(1974)427
136. В.М.Кадек, А.Х.Лусис, Ю.Н.Соколов, Л.К.Лепинь, Изв. АН Латв. ССР, сер.хим. №4(1975)442
137. M.Fujihira, T.Kuwana, Electrochim. Acta, 20(1975)565
138. T.Tsuru, S.Haruyama, Corros. Sci. 16(1976)623
139. J.P.Canon, C.Nguyen Van Huong, J.Clavilier, Surface Sci. 79(1979)245
140. H.Winkes, PhD Thesis, Heinrich-Heine-Universitat Dusseldorf (1996)
141. W.N.Hansen, Surface Sci. 101(1980)109
142. И.М.Рудой, В.А.Назаров, А.И.Левин, Электрохимия, 16(1980)587
143. R.I.Tucceri, D.Posadas, J.Electrochem.Soc. 128(1981)1478

144. R.Tucceri, D.Posadas, J.Electroanal.Chem. 131(1982)377
145. D.L.Rath, W.N.Hansen, Surface Sci. 136(1984)195
146. R.Tucceri, D.Posadas, J.Electroanal.Chem. 191(1985)387
147. А.с. СССР 1148002(1983). Бюллетень изобретений. №12.1985
148. R.L.Dentscher, S.Fletcher, J.Hamilton, Electrochim. Acta, 31(1986)585
149. А.с. СССР 1345106 (1984). Бюллетень изобретений. №38. 1987
150. R.Tucceri, D.Posadas, Electrochim. Acta 32(1987)27
151. F.M.Romeo, R.I.Tucceri, D.Posadas, Surface Sci. 203(1988)186
152. D.Korwer, D.Schumacher, A.Otto, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 95(1991)1484
153. Г.Валинчюс, Russ. J. Electrochem. 31(1995)81
154. C.Hanewinkel, H.Winkes, D.Schumacher, A.Otto, Electrochim. Acta, 42(1997)3345
155. H.Winkes, D.Schumacher, A.Otto, Surface Sci. 400(1998)44
156. C.Hanewinkel, A.Otto, T.Wandlowski, Surface Sci. 429(1999)255
157. O.Gluck, M.J. Schoning, H.Luth, A.Otto, H.Emons, Electrochim.Acta, 44(1999)3761
158. Бигилиене, Г.Валинчюс, Russ. J. Electrochem. 36(2000)431
159. И.О.Гоноровский, Радиотехнические цепи и сигналы. М.: Сов. Радио, 1977, 74с.
160. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Основы теоретической электрохимии. М.:Высшая школа, 1978, 194с.
161. Y.Zhang, R.H.Terril, P.W.Bohn, J.Am.Chem.Soc. 120(1998)9969
162. Y.Zhang, R.H.Terril, P.W.Bohn, Anal. Chem. 71(1999)119
163. G.A.Fried, Y.Zhang, P.W.Bohn, Thin Solid Films, 401(2001)171
164. A.N.Frumkin, O.A.Petriti, Electrochim. Acta, 20(1975)347
165. О.А.Петрий, Успехи химии, 44(1975)2048
166. О.А.Петрий, Итоги науки и техники, Серия «Электрохимия», ВИНТИ, 12(1977)56

167. N.Balashova, V.Kazarinov, *Electroanalyt. Chemistry*. Ed. A.Bard. N-Y, M.Dekker. 3(1969)136
168. G.A.Tsirlina, *Modern Aspects of Electrochemistry*. Ed. C.Vayenas et al, N-Y, Springer. 49(2010)107
169. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, *Российский Хим. Журнал*, 37(1993)16
170. B.B.Damaskin, O.A.Petree, *J.Solid State Electrochem*. 15(2011)
171. S.Trasatti, E.Lust, *Modern Aspects of Electrochemistry*. Ed. R.E.White et al. Kluwer Academic/Plenum Publishers, N-Y, 33(1999)1
172. H.M.Feliu, V.Climent, *J.Solid State Electrochem*. 15(2011); Q.-S. Chen, J.Solla-Gullon, Sh.-G. Sun, J.M.Feliu, *Electrochim. Acta*, 55(2010)7982
173. N.F.A.Mott, *Proc. Phys.Soc*. 47(1935)571
174. Я.М.Колотыркин, В.М.Княжева, *Итоги науки и техники, Серия «Коррозия и защита от коррозии»*. ВИНТИ, 3(1974)5
175. Л.В.Грегор. В: *Технология толстых и тонких пленок*. Под редакцией А.Рейсмана, К.Роуза. М.:Мир,1972, с.9-26
176. D.S.Campbell, *Thin Solid Films*, 32(1976)3
177. Л.Майселл. В: *Технология тонких пленок*. Под редакцией Л.Майссела, Р.Глэнга. М.:Советское радио. (1977)405
178. A.Bobenrieth, *Microelectronics and reliability*, 7(1968)53
179. Л.Холлэнд, *Нанесение тонких пленок в вакууме*. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963,608с.
180. К.Ту, С.Лау. *Методы получения и исследования тонких пленок*. В кн.: *Тонкие пленки – взаимная диффузия и реакции*. Под ред. Дж.Поута, К.Ту, Дж.Мейера. М.: Мир, 1982, с.83-107
181. *Electrochimica Acta*, 50(2005)4523-4626 (специальный выпуск)
182. Е.Т.Кучеренко, В.А.Саенко, *ПТЭ*, №3(1976)261
183. В.П.Белевский, И.В.Гусев, *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, 1982,вып.2, 51-58
184. Н.В.Плешивцев, *Катодное напыление*. М.: Атомиздат.1968.343с.

185. Л.Майссел, Нанесение тонких пленок катодным распылением. В кн.: Физика тонких пленок. Под редакцией В.Б.Сандомирского. М.:Мир, 3(1968)58-134
186. Р.Д.Иванов, Катодный метод получения пленочных элементов микро-схем. М.:Энергия, 1972
187. Р.Д.Иванов, Магнитные металлические пленки в микроэлектронике. М.: Советское радио, 1980. С.56-112
188. Б.С.Данилин, В.Е.Минайчев, В.К.Сырчин, Электронная промышленность, 1976, №5, 42-45
189. Б.С.Данилин, Зарубежная радиоэлектроника, 1978, №4, 87-105
190. S.Shiller, U.Heisig, K.Goedicke et al, Thin Solid Films, 64(1979)455
191. С.А.Добролеж, А.П.Поканевич, Электронная техника, сер.2, вып.2(1984)36-38
192. С.А.Добролеж, Г.П.Шеремеш, Электронная техника, сер.2, вып. 6(165) (1983) 73-76
193. В.А.Лабутин, Н.И.Данилович, А.С.Уксусов, В.Е.Михайлов, Зарубежная электронная техника, вып.10(1982)3-43
194. Б.А.Осадин, Электронная техника, сер.3, вып.4(1976)52-54
195. В.Г.Днепровский, Б.А.Осадин, Н.В.Русаков, Г.И.Шаповалов, Электронная техника, сер.3, вып.3(37) (1972)68-70
196. С.А.Осадин, Г.И.Шаповалов, Физика и химия обработки материалов, №5(1976)43-52
197. С.Д.Гришин, Л.В.Лесков, Н.П.Козлов. Плазменные ускорители. М.: Машиностроение. 1983, с.115-130; с.185-195
198. А.М.Дороднов. Некоторые применения импульсных ускорителей в технологии. В сб.: Физика и применение плазменных ускорителей. Минск: Наука и техника, 1976, с.330-365
199. Г.А.Разуваев, Б.Г.Грибов, Г.А.Домрачев, Металлоорганические соединения в электронике. М.:Наука, 1977, 479 с.

200. F.Maury, *Electrochim Acta*, 50(2005)4525
201. G.Carta, M.Casarin, N.El Habra, M.Natali, G.Rossetto, C.Sada, E.Tondello, P.Zanella, *Electrochim Acta*, 50(2005)4592
202. M.S.Zei, Y.Nakai, G.Lehmpfuhl, D.M.Kolb, *J.Electroanal.Chem.* 150(1983)201
203. М.Шалкаускас, А.Вашкялис. Химическая металлизация пластмасс. Химия, Ленинград, 1985
204. G.O.Mallory, J.B.Hajdu (Eds). *Electroless Plating. Fundamentals and Applications*. American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, 1990
205. A.Vaskelic, A.Jagminiene, L.Tamasauskaite-Tamasiunaite, R.Juskenas, *Electrochim Acta*, 50(2005)4586
206. M.Paunovic, M.Schlesinger. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. N-Y: Wiley, 1991
207. E.Budevski, G.Staikov, W.J.Lorenz. *Electrochemical Phase Formation and Growth*. Cambridge: VCH, 1996
208. Ю.Д.Гамбург. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997
209. В.В.Поветкин, И.М.Ковенский, Ю.И.Устиновщиков. Структура и свойства электролитических сплавов. М.: Наука. 1992
210. P.L.Cavallotti, L.Nobili, A.Vicenzo, *Electrochim Acta*, 50(2005)4557
211. T.Watanabe. *Nano-Plating*. Amsterdam: Elsevier, 2004
212. T.Osaka, T.Asahi, J.Kawaji, T.Yokoshima, *Electrochim Acta*, 50(2005)4576
213. W.R.Lasko, H.A.Roth, *IRE Trans.Component Pts.* December,1961.CP-8.P.1 60- 1 62
214. H.J.Degenhart, I.H.Pratt, *Proc. IEEE Intern. Conf.Record*, Pt.6,1963,p.59
215. G.Siddall, B.A.Probyn, *Brit.J.Appl.Phys.* 12(1961)668
216. S.M.Garte, *Plating*, 53(1966)1335

217. L.Holland, The properties of glass surface, N-Y: Wiley, 1964, 546p.
218. G.W.Longman, R.P.Palmer, J.Colloid Interface Sci. 24(1967)185
219. Р.Браун, Подложки для тонких пленок. В кн.: Технологии тонких пленок/Справочник. Под редакцией Л.Майссела и Р.Глэнга. М.:Советское радио. 1977, гл.1, с.535-542
220. C.Hanewinkel, D.Schumacher, A.Otto, J.Electroanal.Chem. 554-555(2003)325
221. В.П.Белевский, Ю.К.Кононенко, Электронная техника, серия 6, Микроэлектроника, вып.1(1971)85-87
222. В.П.Белевский, В.Г.Атаманенко, Ю.Г.Кононенко, Электронная техника, серия 6, Микроэлектроника, вып.4(1969)69-71
223. W.D.Westwood, J.Vac.Sci.Technol. 11(1974)466
224. Пленочная микроэлектроника. Под редакцией Л.Холленда. М.: Мир, 1968, 366с.
225. Л.Н.Трусов, Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973, с.66-67
226. В.Эспе, Технология электровакуумных материалов. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962, т.1, 634 с.
227. C.Weaver, R.M.Hill, Phil.Mag. 4(1959)1107
228. D.A.McLean, N.Schwartz, E.D.Tidd, Proc.IEEE, 52(1964)1450
229. С.И.Нефедкин, Н.В.Коровин, И.П.Гладких, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, Электрохимия, 24 (1988) 397
230. Н.Д.Свердлова, С.И.Нефедкин, Г.Н.Мансуров, Электрохимия, 27(1991)252
231. Платина, ее сплавы и композиционные материалы /Е.В.Васильева, Р.М.Волкова, М.И.Захарова и др. М.: Металлургия, 1980, с.75
232. В.М.Малышев, В.Румянцев, Серебро. М.: Металлургия, 1976, с.95
233. К.Уивер, Диффузия в металлических пленках. В кн.: Физика тонких пленок. Под редакцией Г.Хасса, Р.Э.Туна, М.: Мир, 6(1973)335-355

234. Б.С.Данилин, Вакуумное нанесение тонких металлических пленок.
М.:Энергия, 1967, с.77-85
235. Р.Берри, П.Холл, М.Гаррис, Тонкопленочная технология. М.: Энергия.
1972, с.6-52
236. И.К.Иванов-Есипович, Технология микросхем, М.: Высшая шко-
ла,1972, с.54-114
237. Г.Хасс, Р.Э.Тан, Физика тонких пленок, М.:Мир, 4(1970)7-20
238. К.В.Scow, R.E.Thun, Trans. 9-th Nat.Vac.Symp. Ed. G.N.Banerof, N-Y,
1962, p.151-156
239. R.M.Chapman, Vacuum, 13(1965)213
240. A.R.Wolter, J.Appl.Phys. 36(1965)2377
241. P.A.Gould, Brit.J.Appl.Phys.16(1965)1481
242. K. van Steensel, Philips Res. Repst. 22(1967)246
243. D.M.Mattox, Thin Solid Films, 18(1963)179
244. А.З.Зайденберг, А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров, Электрохимия,
22(1986) 859
245. A.S.Bluvstein, N.V.Syrchina, G.N.Mansurov, A.Z.Zaidenberg,
A.M.Brodsky, A.M.Skundin, O.A.Petrii , J.Electroanalyt. Chem.
260(1989)25-35
246. А.З.Зайденберг, А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров, А.М.Скундин,
А.М.Бродский, О.А.Петрий, ДАН СССР, 290(1986)643
247. W.N.Hansen, C.L.Wang, T.W.Humpherys, J.Electroanal.Chem.
90(1978)137
248. W.N.Hansen, C.L.Wang, T.W.Humpherys, J.Electroanal.Chem.
93(1978)87
249. D.M.Kolb, W.N.Hansen, Surface Sci. 79(1979)205
250. W.N.Hansen, D.M.Kolb, J.Electroanal.Chem. 100(1979)493
251. D.M.Kolb, D.L.Rath, R.Wille, W.N.Hansen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
87(1983)1108

252. J.P.Ganon, J.Clavilier, Surface Sci. 145(1984)487
253. J.P.Ganon, J.Clavilier, Surface Sci. 147(1984)583
254. Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, В.К.Павлович, Электрохимия, 6 (1970) 291
255. Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, И.П.Гладких, М.А.Суранова, В.А.Сафонов, Докл.АН СССР, 236(1977)153
256. L.Muller, G.N.Mansurov, O.A.Petree, J.Electroanal.Chem. 96(1979)159
257. G.N.Mansurov, O.A.Petree, A.S.Bluvshstein, Extend. Abstr. 31st Meet.ISE. Venice, v.1, 1980, p.169-171
258. В.А.Сафонов, А.С.Лапа, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, Электрохимия, 16(1980)439
259. Г.Н.Мансуров, И.В.Богуславская, В.А.Афанасьев, Электронная техника, сер.10, вып.6(1981)38-41
260. Г.Н.Мансуров, И.В.Богуславская, О.А.Петрий, Защита металлов, 18(1982)199
261. Г.Н.Мансуров, А.С.Блувштейн, О.А.Петрий, Электрохимия, 19(1982)557
262. В.А.Сафонов, А.С.Лапа, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, Электрохимия, 18(1982)1261
263. Г.Н.Мансуров, И.В.Богуславская, Электрохимия, 19(1983)990
264. Г.Н.Мансуров, Л.Мюллер, О.А.Петрий, А.С.Блувштейн, Электрохимия, 19(1983)1099
265. Г.Н.Мансуров, И.В.Богуславская, Электрохимия, 19(1983)1252
266. А.С.Лапа, В.А.Сафонов, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, Электрохимия, 19(1983)560
267. А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, Электрохимия, 21(1985)291
268. С.Я.Васина, И.П.Гладких, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, Электрохимия, 21(1985)953

269. В.А.Сафонов, С.Ю.Волосова, З.А.Иофа, Г.Н.Мансуров, И.П.Гладких, Электрохимия, 21(1985)1316
270. В.А.Сафонов, С.Ю.Волосова, З.А.Иофа, Г.Н.Мансуров, И.П.Гладких, Электрохимия, 21(1985)1394
271. А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: изд-во ТГУ, VII (1985)47-50
272. А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий и др. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: изд-во ТГУ, VII (1985)219-221
273. O.A.Petree, G.N.Mansurov, N.D.Sverdlova, A.S.Bluvshstein , Extend. Abstr. 4th Japan-USSR Corrosion seminar, October 22-25, 1985, Tokyo, Japan Society of Corrosion Engineering, p.153-162
274. G.N.Mansurov, O.A.Petree, A.S.Bluvshstein, V.P.Nedoshivin, Extend. Abstr. 37th Meet.ISE. Vilnius, v.4, 1986, p.336-338
275. G.N.Mansurov, O.A.Petree, A.S.Bluvshstein, Electrodynamics and quantum phenomena at surfaces. Proc.Int.Conf. Telavi, URSS, 1986, p.205-210
276. А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров, Электрохимия, 25(1989)855
277. J.Dittrich, I.V.Ganshina, G.N.Mansurov, O.A.Petree, Z.phys.Chemie Leipzig, 270(1989)1162
278. Т.Д.Манатауов, Х.К.Оспанов, Г.Н.Мансуров, Электрохимия, 26(1990)782
279. А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров, Н.В.Сырчина, О.А.Петрий, Электрохимия, 27(1991)1343
280. А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров, Н.В.Сырчина, О.А.Петрий, Электрохимия, 29(1993)721
281. А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров, Н.В.Сырчина, О.А.Петрий, Электрохимия, 29(1993)727
282. А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров, Н.В.Сырчина, О.А.Петрий, А.Л.Толстихина, Электрохимия, 29(1993) 929

283. Н.Д.Свердлова, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, С.И.Нефедкин,
В.И.Алхимов, Электрохимия, 29(1993)914
284. Н.Д.Свердлова, В.Шафер, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, Электрохимия,
31(1995)227
285. R.I.Tucceri, D.Posadas, Anal. Assoc. Quim. Arg. 71(1983)229
286. R.I.Tucceri, F.Molina, D.Posadas, Anal. Assoc. Quim. Arg. 71(1983)421
287. R.I.Tucceri, D.Posadas, Anal. Assoc. Quim. Arg. 73(1985)569
288. R.I.Tucceri, F.Molina, D.Posadas, Anal. Assoc. Quim. Arg. 73(1985)151
289. R.I.Tucceri, F.Molina, M.I.Florit, M.E.Martins, D.Posadas, Electrochim.
Acta, 32(1987)437
290. C.Barbero, J.O.Zerbino, L.Sereno, D.Posadas, Electrochim. Acta,
32(1987)693
291. F.M.Romeo, R.I.Tucceri, P.Posadas, Surface Sci. 203(1988)186
292. R.I.Tucceri, D.Posadas, J.Electroanal.Chem. 270(1989)415
293. R.I.Tucceri, D.Posadas, J.Electroanal.Chem. 283(1990)159
294. F.M.Romeo, R.I.Tucceri, P.Posadas, Langmuir, 6(1990)839
295. C.Barbero, R.I.Tucceri, D.Posadas, J.J.Silber, L.Sereno, Electrochim. Acta,
40(1995)1037
296. F.J.Rodriguez Nieto, R.I.Tucceri, J.Electroanal.Chem. 416(1996)1
297. F.J.Rodriguez Nieto, D.Posadas, R.I.Tucceri, J.Electroanal.Chem.
434(1997)83
298. R.I.Tucceri, C.Barbero, J.J.Silber, L.Sereno, D.Posadas, Electrochim.Acta,
42(1997)919
299. R.I.Tucceri, D.J.Posadas, J.Electroanal.Chem. 505(2001)72; 543(2003)61;
562(2004)173
300. M.H.Fonticelli, D.Posadas, R.J.Tucceri, J.Electroanal.Chem. 553(2003)157
301. M.H.Fonticelli, D.Posadas, R.I.Tucceri, J.Electroanal.Chem. 565(2004)359
302. H.Emons, O.Gluk, B.Hullenkremer, M.J.Schoning, Electroanalysis,
13(2001)677

303. B.M.Ocko, J.K.Wang, Th.Wandlowski, Phys.Rev.Lett. 79(1997)1511
304. A.N.Frumkin, In:Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Ed. P.Delahay. N-Y, Interscience, 3(1963)287
305. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Введение в электрохимическую кинетику, М.: Высшая школа, 1983
306. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина, Электрохимия, М.: Химия-КолосС, 2006
307. M.W.Breiter, Electrochemical Processes in Fuel Cell, Springer, 1969
308. B.E.Conway, Electrochemical Capacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. N-Y: Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999
309. B.E.Conway, H.Angerstein-Kozlowska, W.B.A.Sharp, E.E.Criddle, Analyt.Chem. 45(1973)1331; D.E.Conway, Prog. Surf. Sci. 49(1995)331; B.E.Conway, J.Electroanal.Chem. 524-525(2003)4
310. A.Hamelin, In: Modern Aspects of Electrochemistry. Ed. B.E.Conway, J.O'M. Bockris. N-Y, Plenum Press, 16(1985)1-101
311. J.Clavilier, J.Electroanal.Chem. 107(1980)211; J.Clavilier, R.Durand, G.Guinet, R.Faure, J.Electroanal.Chem. 107(1980)107
312. L.A.Kibler, Preparation and Characterization of Noble Metal Single Crystal Electrode Surfaces 2003, <http://www.uni-ulm.de/echem/ekat/>
313. N.M.Markovic, P.N.Ross, Surf.Sci.Rep. 45(2002)117
314. W.Lorenz, Z.phys.Chem. 218(1961)272
315. Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 5(1969)771
316. R.Parsons, In: Advances Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Ed. P.Delahay, N-Y, Interscience. 7(1970)177
317. B.Grafov, E.Pekar, O.Petrij, J.Electroanal.Chem. 40(1972)179
318. K.Vetter, J.Schultze, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 76(1972)920,927
319. J.Schultze, K.Vetter, J.Electroanal.Chem. 44((1973)63
320. K.Vetter, J.Schultze, J.Electroanal.Chem. 53(1974)67
321. A.Frumkin, B.Damaskin, O.Petrij, J.Electroanal.Chem. 53(1974)57

322. A.Frumkin, B.Damaskin, O.Petrij, Z.phys. Chem., Leipzig, 256(1975)728
323. А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Электрохимия, 12(1976)3
324. J.Schultze, F.Koppitz, Electrochim. Acta, 21(1976)327,337;
D.Dickertmann, F.D.Koppitz, J.W.Schultze, Electrochim. Acta,
21(1976)967
325. Spectroelectrochemistry-Theory and Practice. Ed. R.J.Gale. N-Y: Plenum
Press, 1988
326. A.Bewick, F.A.Hawkins, A.M.Tuxford, Surface Sci. 37(1973)82
327. A.Bewick, A.M.Tuxford, J.Electroanal.Chem. 47(1973)255
328. Advances in Electrochemical Science and Engineering. Eds. R.C.Alkire,
D.M.Kolb, J.Lipkowski, P.N.Ross. Wiley-VCH, 9(2006)
329. А.Г.Акимов, И.Л.Розенфельд, Успехи химии, 43(1974)612
330. А.Г.Акимов, М.Г. Астафьев, Итоги науки и техники, серия Коррозия и
защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 7(1974)62
331. Р.М.Лазоренко-Маневич, Итоги науки и техники, серия Коррозия и
защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 9(1982)173
332. G.Binnig, H.Rohrer, Surf.Sci. 126(1983)236; Rev. Mod. Phys. 59(1987)
333. А.М.Дыхне, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина, Наноэлектрохимия и нано-
технология, Российский химический журнал, 38(1994)24
334. О.А.Петрий, Г.А.Цирлина, Успехи химии, 70(2001)285
335. А.И.Данилов, Успехи химии, 64(1995)767
336. Electrochemical Nanotechnology. In-situ Local Probe Techniques at Elec-
trochemical Interfaces. Eds. W.J.Lorenz, W.Plieth. Weinheim: Wiley-
VCH, 1998.
337. D.M.Kolb, Electrochim.Acta, 45(2000)2387
338. O.M.Magnussen, Chem.Rev. 102(2002)679
339. K.Suto, O.M.Magnussen, J.Electroanal. Chem. 649(2010)136-141
340. C.A.Knorr, E.Schwartz, Z.Elektrochem. 39(1933)281; 40(1934)36

341. F.A.Lewis, The Palladium Hydrogen System, Academic Press, London, 1967
342. J.D.E.McIntyre, D.M.Kolb, Symp. Faraday Soc. 4(1970)99
343. A.Bewick, A.M.Tuxford, Symp. Faraday Soc. 4(1970)114
344. J.Horiuti, T.Toya, In: Solid State Surface Science. Ed. M.Green. N-Y: Marcel Dekker Inc. 1(1969)1-86
345. T.Toya, J.Vac.Sci.Technol. 9(1972)890
346. T.Watanabe, H.Gerischer, J.Electroanal.Chem. 117(1981)185
347. A.M.Baticle, J.L.Sculfort, P.Vennereau, J.Electroanal.Chem. 72(1976)81
348. V.A.Benderskii, G.I.Velichko, J.Electroanal.Chem. 140(1982)1
349. V.Climent, B.A.Coles, R.G.Compton, J.Phys.Chem. B 108(2002)5988
350. H.Noguchi, T.Okada, K.Uosaki, Faraday Discuss. 140(2008)
351. J.Krim, E.T.Watts, J.Digel, J.Vac.Sci.Technol. A8(1990)3417
352. R.Parsons, In: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Ed. P.Delahay. N-Y: Interscience Publishers. 1(1961)1-64
353. С.Л.Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических процессов. М.: Наука, 1964. 607 с.
354. B.H.Loo, J.Phys.Chem. 86(1982)433
355. S.Trasatti, R.Parsons, Pure&Appl. Chem. 55(1983)1251
356. R.Adzic, E.Yeager, B.D.Cahan, J.Electroanal.Chem. 85(1977)267
357. M.Haissinsky, Experientia, 8(1952)125
358. L.B.Rogers, A.F.Stehney, Trans. Electrochem. Soc. 95(1949)25
359. J.T.Byrne, L.B.Rogers, J.Electrochem.Soc. 98(1951)457
360. Д.В.Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата: изд. АН Казах. ССР, 1962, 488с.
361. A.N.Frumkin, G.N.Mansurov, V.E.Kazarinov, N.A.Balashova, Collect. Czech. Chem. Commun. 31(1966)806
362. О.А.Петрий, Ж.Н.Малышева, В.Е.Казаринов, В.Н.Андреев, Электрохимия, 7(1971)1689

363. О.А.Петрий, Ж.Н.Малышева, В.Е.Казаринов, Электрохимия, 7(1971)1574
364. А.Н.Фрумкин, Ж.Н.Малышева, О.А.Петрий, В.Е.Казаринов, Электрохимия, 8(1972)599
365. Г.Н.Мансуров, Н.А.Балашова, В.Е.Казаринов, Электрохимия, 4(1968)641
366. О.А.Петрий, Ж.Н.Малышева, В.Е.Казаринов, Электрохимия, 7(1971)1842
367. B.J.Bowles, T.E.Cranshaw, Phys.Letters, 17(1965)
368. B.J.Bowles, Nature, 212(1966)1456
369. M.W.Breiter, J.Electrochem.Soc. 114(1967)1125
370. C.W.Tindal, S.Bruckenstein, Anal.Chem. 40(1968)40
371. B.J.Bowles, Electrochim.Acta, 15(1970)589
372. J.W.Schultze, Z.Elektrochem. 74(1970)705
373. N.Furuya, S.Motoo, J.Electroanal.Chem. 72(1976)165
374. S.H.Cadle, S.Bruckenstein, Analyt.Chem. 43(1971)932;1858
375. J.W.Schultze, D.Dickertmann, Surface Sci. 21(1976)861
376. О.А.Петрий, С.Я.Васина, И.Г.Хомченко, Электрохимия, 13(1977)1162
377. D.Kolb. In: Advances Electrochemistry and Electrochemical Engineering. N-Y, Wiley Interscience Publ. 11(1978)125
378. R.Adzic. In: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Ed.H.Gerischer, N-Y, Wiley Interscience Publ. 13(1984)159
379. О.А.Петрий, А.С.Лапа. Итоги науки и техники.Электрохимия. М.:ВИНИТИ. 24(1987)94
380. J.O.Linde, Ann.Phys. 10(1931)52
381. Ш.Ш.Хидиров, М.К.Керимханова, Электрохимия, 10(1974)1581
382. V.S.Bagotzky, Yu.B.Vasilyev, J.Weber, J.N.Pirtskhalava, J.Electroanal. Chem. 27(1970)31
383. M.W.Breiter, Trans. Farad. Soc. 65(1969)2197

384. M.M.P.Janssen, J.Moolhuysen, *Electrochim. Acta*, 21(1976)861
385. N.Furuya, S.Motoo, *J.Electroanal.Chem.* 98(1979)
386. P.N.Ross. In: *Electrocatalysis*. Ed.J.Lipkowski, P.N.Ross. N-Y:Wiley-VCH. 1198, p.43
387. J.S.Hammond, N.X.Winograd, *J.Electrochem.Soc.* 124(1977)826
388. A.I. Danilov, E.B.Molodkina, Yu.M.Polukarov, J.E.T.Andersen, J.Ulstrup, P.Moller, *Electrochim.Acta*, 43(1998)733
389. A.I.Danilov, E.B.Molodkina, A.V.Rudnev, Yu.M.Polukarov, J.M.Feliu, *Electrochim.Acta*, 50(2005)5032
390. A.V.Rudnev, E.B.Molodkina, A.I.Danilov, Yu.M.Polukarov, J.M.Feliu, *Electrochem.Comm.* 10(2008)502
391. Проблемы электрокатализа. Под ред. В.С.Багоцкого. М: Наука, 1980
392. М.Хансен, К.Андерко, Структуры двойных сплавов. М.:Металлургиздат, 2(1962)1207
393. S.S.Lord, R.C.O'Neill, L.B.Rogers, *Analyt. Chem.* 24(1952)209
394. A.R.Nisbet, A.J.Bard, *J.Electroanal.Chem.* 6(1963)332
395. J.J.Becker, *J.Electrochem.Soc.* 11(1964)480
396. J.W.Bixler, S.Bruckenstein, *Analyt. Chem.* 37(1965)791
397. G.Raspi, F.Malatesta, *J.Electroanal.Chem.* 27(1970)283
398. Э.А.Мазниченко, В.В.Соболь, Л.К.Тарасова. *Электрохимия*, 8(1972)1888
399. R.Adzic, M.Spasojevic, A.Despic, *J.Electroanal.Chem.* 92(1978)31
400. F.Mikuni, T.Takamura, *Denki Kagaku*, 37(1969)852
401. О.А.Петрий, М.И.Жирнова, С.Я.Васина, Т.Я.Сафонова. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1980, 205-218
402. Е.А.Колядко, Р.Ветцель, Б.И.Подловченко, Л.Мюллер, *Электрохимия*, 16(1980)1096
403. Е.А.Колядко, В.Н.Андреев, Б.И.Подловченко, В.Е.Казаринов, *Электрохимия*, 19(1983)634

404. Ю.М.Максимов, А.С.Лапа, Б.И.Подловченко, Электрохимия, 25(1989)634
405. Пат. 3432814 (США). Electrolytic devices/ T.Bisset
406. Пат. 3433648 (США). Electrolytic cell with electrically conductive masking surface/ M.Mintz, W.Hills
407. Пат. 3428894 (США). Reversible electrochemical coulometer/ G.E.Boettcher
408. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968, с.334
409. Adsorption of Molecules at Metal Electrodes. Eds. J.Lipkowski, Ph.Ross. N-Y:Wiley-VCH, 1993
410. В.Е. Казаринов, В.Н.Андреев, Электрохимия, 10(1974)1561
411. S.H.Glarum, J.H.Marshall, J.Electrochem.Soc. 127(1980)1467
412. S.Gottesfeld, S.Srinivasan, J.Electroanal.Chem. 86(1978)89
413. E.F.McCullen, C.J.Hsu, R.G.Tobin, Surface Sci. 481(2001)198
414. Z.Bastle, Surface Sci. 22(1970)465
415. G.Wedler, H.Schneck, Surface Sci. 72(1978)264
416. K.L.Chopra, S.K.Bahl, J.Appl.Phys. 38(1967)3607
417. G.C.Jain, B.S.Berma, Thin Solid Films, 15(1973)115
418. В.С.Эдельман, Успехи физических наук, 123(1977)257
419. А.З.Зайденберг, Е.М.Куминов, А.Б.Эршлер, Электрохимия, 21(1985)1580
420. G.Inzelt, M.Pineri, J.M.Schultze, M.A.Vorotyntsev, Electrochim.Acta, 45(2000)2404
421. W.-Sh.Zhang, Z.-F.Zhang, Z.-L.Zhang, J.Electroanal.Chem. 528(2002)1
422. А.В.Лосев, О.А.Петрий, Итоги науки и техники, серия Электрохимия. М.:ВИНИТИ. 14(1979)120
423. Д.В.Сокольский, В.В.Малахов, Докл. АН СССР, 117(1957)455

424. Д.В.Сокольский, И.К.Тойбаев, Т.И.Яковлева, Электрохимия, 3(1967)403
425. Д.В.Сокольский, Т.И.Яковлева, И.К.Тойбаев, Электрохимия, 5(1969)1171
426. Д.В.Сокольский, Т.И.Яковлева, И.К.Тойбаев. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука. 1972, с.206-211
427. И.К.Тойбаев, Т.И.Яковлева, Д.В.Сокольский. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука. 1974, ч.2, с.430-432
428. В.А.Заворин, Т.И.Яковлева, И.К.Тойбаев, А.Б.Фасман, Д.В.Сокольский. ЖФХ, 48(1974)168
429. А.В.Лосев, О.А.Петрий, Электрохимия, 10(1974)665
430. А.В.Лосев, О.А.Петрий, Электрохимия, 10(1974)1435
431. А.В.Лосев, О.А.Петрий, Электрохимия, 11(1975)1129
432. А.В.Лосев, О.А.Петрий, Электрохимия, 11(1975)1450
433. А.Н.Фрумкин, ЖФХ, 23(1949) 1477 - 1482.
434. О.С.Ксенжек, В.В.Стендер, ЖФХ, 31(1957)117 - 127.
435. W.Tobias, R.Wijsman, J. Electrochem. Soc, 100(1953)459
436. S.Zaromb, J. Electrochem. Soc. 109(1962) 912 - 918
437. W.W.Harvey, J. Electrochem. Soc. 109(1962)638
438. В.Е.Conway, E.Gileadi, H.G.Oswin, Can.J.Chem. 41(1963)2447
439. S.K.Rangarajan, M.J.Dignam, В.Е.Conway, Can.J.Chem.45(1967)422
440. J.Wojtowicz, L.Galiberte, В.Е.Conway, Can.J.Chem. 46(1968)361
441. В.Г.Фомичев, Электрохимия, 4(1968)786 - 792.
442. И.В.Толкачев, Электрохимия, 15(1979)155 - 158.
443. В.М.Рудой, Э.А.Зиниград, Я.И.Евсеев, Электрохимия, 14(1978) 1034 - 1036.
444. Н.А.Петрова, В.М.Рудой, Электрохимия, 16(1980)1754 -1757.
445. Б.М.Графов, Е.А.Укше. Электрохимические цепи переменного тока.- М.: Наука, 1973, с. 79.

446. Е.А.Укше , Электрохимия, 7(1971) 207 - 211.
447. Д.И.Лейкис, Э.С. Севастьянов, Л.Л.Кноц , ЖФХ, 38(1964) 1833 - 1837.
448. Н.А.Петрова, В.М.Рудой, Электрохимия, 17(1981)1525 - 1529.
449. R.Alkire, J.Electrochem.Soc. 18(1971)1935
450. Э.А.Зиниград , В.М. Рудой , А.И. Левин, Электрохимия, 16(1980) 1003 - 1007.
451. В.М.Рудой., Э.А.Зиниград, Н.А.Петрова, А.А.Панкратов, Электрохимия, 17(1981) 1661 - 1667.
452. В.М.Рудой, Э.А.Зиниград, Электрохимия, 18(1982) 1146.
453. А.З.Зайденберг, А.М.Скундин, А.М.Бродский, Электрохимия, 21(1985)424
454. Л.К.Лепинь, В.М.Кадек, А.Х.Лусис, Изв. АН Латв. ССР, Сер. химическая, 1974, №1, с 28 – 34; 1976, №5, с.574 – 579; с.585 – 592.
455. J.Murgulescu, J.Vartires, Revue roum. chem.13(1968)1397 - 1407.
456. А.Н.Пилянкевич, В.А.Мельникова, Коллоидный журнал, 39(1977) 190 - 191.
457. А.Н.Pilyankevich, V.A.Melnikova, Thin Solid Films, 37(1976) L 25 - L 28.
458. Л.Д.Болтунова, Е.И. Горгораки, Е.А. Ефимов,Электронная техника техника, сер. 2, Полупроводниковые приборы, 1967, вып. 6, с. 14 - 19.
459. В.Г.Сыркин, Карбонильные металлы.- М: Metallurgia, 1978, 256 с.
460. И.Л.Ройх, Л.Н. Колтунова, Защитные вакуумные покрытия на стали.- М.: Машиностроение, 1971, 280 с.
461. И.Н.Сорокин, Г.Я. Семячко, В.П. Лаврищев, Кинетика анодного травления тонких золотых пленок в винно - кислых растворах тиомочевны.- В кн.: Сб. научн. трудов по пробл. микроэлектроники, М., 1972, вып. II, с. 106 - 113.

462. И.Н.Сорокин, Г.Я. Семячко, В.П. Лаврищев, Электронная техника, сер. 14, Материалы, 1971, вып. I, с. 20 - 23.
463. И.Н.Сорокин, А.П.Алехин, И.П.Лаврищев, ЖФХ, 48(1975)2882 - 2884.
464. J.H.Gallego, C.E.Castellano, A.J.Calandra, A.J.Arvia, J. Electroanal. Chem. 66(1975)207 - 230.
465. R.Radeka, K.Moslavac, B.Lovrecek, J. Electroanal. Chem., 84(1977)351 - 358.
466. B.Lovrecek, K.Moslavac, D.Matic, Electrochim. Acta, 26(1981)1087
467. В.М.Княжева, Я.М.Колотыркин, Докл. АН СССР, 114(1957) 1265 - 1269.
468. Г.Я.Семячко, И.Н.Сорокин, В.П.Лаврищев, Электронная техника, сер. 6, Микроэлектроника, 1971, вып. 8, с. 57 - 59.
469. Tsuru, S.Haruyama, J. Jap. Inst. Metals, 39(1975)1098 - 1103.
470. T.Tsuru, S.Haruyama, J. Jap. Inst. Metals, 40(1976)1172 - 1177.
471. S.Haruyama, T.Tsuru, In: Passivity and its breakdown on iron and iron base alloys / Ed R.W.Stachle and H. Okada.-Houston: National Association of corrosion engineers, 1976, p. 41 - 46.
472. S.Haruyama, T.Tsuru, Corros. Sci., 13(1973)275 - 285
473. Т.В.Роде. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы.- М.: Изд. АН СССР, 1962, 279 с.
474. Е.И.Горгораки, Е.А.Ефимов, А.В. Хохлов, Электронная техника, 1(1972), 85 - 90.
475. Е.И. Горгораки, Е.А.Ефимов, И.Г.Ерусалимчик, Защита металлов, 8(1972) 624 - 628.
476. Е.И.Горгораки, Е.А.Ефимов, И.Г.Ерусалимчик. В кн.: V Международный конгресс по металлоорганической химии. М. 1971, с.457-458
477. Я.М. Колотыркин, В.М. Княжева, ЖФХ, 30(1956) 1990 - 1993.
478. Н.А. Соловьева, А.И. Фаличева, Б.А.Спиридонов, Защита металлов, 1980, т. 16, с. 487 - 490.

479. J.C. Cessna, Corrosion, 15(1959)607 t - 612t.
480. J.P. Frenck, J.S. Stutheit, Mater. Perform. 16(1977)13 - 15.
481. W.L. Lee, H.C. Siegmman, J.M. Eldridge, J. Electrochem. Soc. 124(1977)1744
482. Г.М. Флорианович, Я.М. Колотыркин, Докл. АН СССР, 157(1964) 422 - 425.
483. Г.В. Алмазов, Г.А. Домрачев. В кн.: II Всесоюзн. совещ. по МОС для получения металлических и окисных покрытий. Горький: 1977, с. 95 - 98.
484. Г.С. Коновалов, Г.С. Тюрин, Э.Ц. Саврушев, Г.И. Журавлев. В кн.: Всесоюзн. конф. по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Горький: 1968, с 194 - 199.
485. А.С.Лузин, Р.К. Чужко. В кн.: II Всесоюзное совещание по МОС для получения металлических и окисных покрытий. Горький, 1977, с. 168-173.
486. М.Ф. Долманова, Г.А. Золотова, Т.Н.Шеховцова, Ж. анализ. химии, 25(1970)2136 - 2139.
487. Е.Б. Сэндел, Колориметрическое определение следов металлов. М.: Мир, 1964, с. 351 - 353.
488. А.М. Сухотин, Н.К. Хорева. В кн.: Коррозионное поведение и пассивное состояние металлов. Труды ГИПХ, Ленинград, 1977, с. 20-28.
489. А.В.Кощиенко, С.С. Олевский, Г.В. Александров и др. В кн.: II Всесоюзн. совещ. по металлургическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий.- Горький: 1977, с. 145 - 146.
490. Н.А.Соловьева, А.И.Фаличева, Ю.М.Водянов и др. -Химия элементо-органических соединений, 1977, вып. 5, с. 85 - 87.
491. А.с. 122380 (СССР). Способ травления поверхности хрома или пленки хрома, нанесенной на стойкую подложку / Ф.Л.Бурмистров. Опубл. в Б.И., 1948, № 22.

492. А.с. 370280 (СССР). Способ травления хрома / О.А.Колмаков, Г.М.Белевич, Б.Е.Раснецова и др. Оpubл. в Б.И., 1973, № 5.
493. Пат. 3619124 (США). Способ травления хрома / Д.Р.Кэш, Д.В.Джордж. Оpubл. в Б.И., 1971, № 30.
494. А.с. 487167 (СССР). Раствор для избирательного травления пленок хрома / Б.Е.Раснецова, А.М.Сорокина, Г.Я.Колмакова и др. Оpubл. в Б.И., 1973, № 35.
495. F.Woitsch, Solid State Technol.11(1968)29-31
496. Пат. 43-24042 (Япония). Раствор для травления пленок хрома / К.К.Хитати.
497. А.с. 204335 (СССР). Способ изготовления фотошаблонов, матриц и растров / Е.И. Горгораки, Е.А. Ефимов, Г.И. Пономарев и др. Оpubл. в Б.И., 1967, № 22.
498. Пат. 3837944 (США). Способ избирательного травления окисей олова и индия / Х. Коул.
499. Пат. 48 - 37901 (Япония). Способ местного травления тонких окисных пленок металла / К.К.Фудзицу.
500. Н.К. Хорева, А.М. Сухотин, Электрохимия, 18(1982) 20 -25.
501. В.П. Михеева. Гидриды переходных металлов.- М.: Металлургиздат, 1960, с. 89.
502. J.S. Zlewelin - Leach , A.Y. Nehru, Corr. React. Mat., 1(1962) 58 - 75.
503. В.В.Андреева, Т.П. Степанова. В кн.: Коррозия металлов и сплавов / Под ред. Я.М.Колотыркина. М.: Металлургиздат, 1963, с. 44 - 49.
504. В.В. Андреева, ЖФХ, 38(1964)1825 - 1830.
505. Т. Neuman., P. Diekötter, Ber. Bunseng., 67(1963) 671 - 680.
506. О.Г.Дерягина, Е.Н. Палеолог, Электрохимия, 5(1969)315 - 318.
507. Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова, Коррозия и коррозионностойкие сплавы.- М.: Металлургия, 1973, с. 36.
508. B. Zovreck., J. Sefaja, Electrochim. Acta, 17(1972)1151-1155.

509. E.Winter , J. Chem. Soc., 1955, p. 3824 - 3834.
510. А.И. Леонов, Ю.П. Костиков, ЖФХ, 56(1982) 1413 - 1417.
511. Б.Н. Кабанов, Электрохимия металлов и адсорбция, М.: Наука, 1966, с. 194.
512. А.М.Кузнецов, Р.Р. Догондзе, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, № 12, с 2140 – 2145.
513. А.М.Сухотин, Н.К.Хорева, Ю.П.Костиков и др. Электрохимия, 16(1980) 1403 - 1405.
514. Л.Г.Щербакова, Л.Н.Ягупольская, Л.Н.Ракицкий, И.Н.Францевич, Докл. АН СССР, 258(1981) 957 - 960.
515. R.D. Armstrong , M. Henderson, J. Electroanal. Chem. 32(1971)1
516. D.A.J. Rand, R.A.Woods, J. Electroanal. Chem. 35(1972)209
517. A.K.Vijh., G.Belanger, Corrosion Science, 16(1976) 869
518. S.H. Cadle, S. Bruckenstein , J. Electroanal. Chem. 48(1973) 325
519. А.С. Блувштейн, Т.Г.Дарьина, Г.Н.Мансуров, Электронная техника. Сер.3 (1984) вып.5, 74-77
520. С.М. Ferro, A.J. Calandra, A.J. Arvia, J. Electroanal. Chem. 65(1975) 963
521. R.P. Frankenthal , D.J. Siconolti, J. Electrochem. Soc. 129(1982)1192
522. M.J. Nicol, Gold Bull. 13(1980) 46
523. В.В. Слуцкая, Тонкие пленки в технике СВЧ. М.: Сов. радио, 1967, с.74.
524. И.Г. Юделевич, Е.А. Старцева, Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. Новосибирск: Наука, 1981, 160 с.
525. А.Н.Чемоданов, Я.М.Колотыркин, М.А.Дембровский, Электрохимия, 6(1970)450
526. S.H. Cadle, J. Electrochem. Soc. 121(1974) 645 - 648.
527. А.Т. Пилипенко , Т.С.Максименко, Н.М. Луковская, Ж. аналит. химии, 34(1979) 523 - 528.

528. В. Прайс, Аналитическая атомно - абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976, 355 с.
529. G.F. Bassett , D.W. Pashley, J. Instr. Metals, 87(1959) 449 - 458.
530. D.W. Pashley, M.J. Stowell, M.H. Jacobs, T.J. Law, Phil. Mag. 10(1964) 127 - 158. D.W. Pashley, Phil. Mag. 4(1959) 316 - 323.
531. К.А. Нейгебауэр, Конденсация, образование зародышей и рост тонких пленок. В кн.: Технология тонких пленок / Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга. М.: Советское радио, 1977, т. 2, с. 11 - 56,
532. S.D. James, J. Electrochem. Soc. 14(1967) 1113 - 1119.
533. S.A. Bilmes, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92(1996)2381
534. Х.Фейтлер, Электроника, 37(1964)14-20
535. Т.Я.Поченцова, Ю.С.Дмитриев, И.Е.Шпак и др. Приборы и системы управления, 1972, №8, с.25-28
536. В.Е.Дмитренко, В.В.Соболь, Э.А. Мазниченко, Приборы и системы управления, 1972, № 8, с. 23 - 25.
537. Пат. 3423642 (США)./ E.Plehal, W.Hills, G.Frick and oth. Patented Jan. 21,1969
538. Пат.3423644 (США)/ M.Mintz, W.Hills
539. Массовое производство электрохимических функциональных элементов.- Электроника (рус. пер.), 1967, т. 40, № 2, с. 80.
540. Пат. 3423643 (США)/ E.A.Miller
541. Electrochemical timing cell adds three new functions.-Electronic Design, 15(1967) 122 - 124.
542. Electonic praktik, 5(1970)76 - 83.
543. Г.Я. Воронков, М.А.Гуревич, В.А.Федорин, Хемотронные устройства. М.: ВНИИЭМ, 1965, 167 с
544. И.В. Стрижевский, В.И. Дмитриев, Э.Б.Финкельштейн, Хемотроника. М.: Наука, 1974, 191с.
545. В.В. Трейер, Электрохимические приборы. М.: Наука, 1974, 191с.

546. В.И.Эйдман, Ю.С.Дмитриев, В.П.Недошивин и др. IX Всесоюзная конференция по молекулярной электронике (преобразователи информации).Тезисы докладов. 2.1, 24 - 26 мая 1978, Ереван, с. 50 - 51.
547. Ю.С.Дмитриев, А.С. Колосов. Связь рабочих характеристик электрохимического управляемого сопротивления с электрохимическими свойствами системы.- В кн.: Вопросы электрохимии. -Саратов: СГУ, 1968, с. 54 - 60.
548. Лямина Л.И., Тарасова Н.И., Горбунова К.М. О катодном восстановлении хлористого серебра. - Электрохимия, 15(1979)1615 - 1619.
549. S. Szpak., A. Nedoluha , T. Katan , J. Electrochem. Soc., 122(1975) 1054 - 1063.
550. В.И.Плескукин, Е.Д.Воронина, Теоретические основы организации и анализа выборочных данных в эксперименте. Л.: ЛГУ, 1979, с. 111.
551. Л.Г. Бехтев, А.И. Коробов, Н.И. Травкин и др. Электронная техника, сер.14, Материалы, 1969, вып. 8, с. 124 - 131.
552. В.Г.Сыркин, В.Н. Прохоров, Л.М. Романов, Ж. прикладной химии, 48(1975)761 - 766.
553. Г.Б. Ревзин, А.А. Яровой, К.И.Гутров, Электронная техника. Сер.14, Материалы, 1979, вып. 10, с. 121 - 133.
554. Пат. 1447549 (Великобритания). Coulomb memory element/S.Sekido. T.Arita
555. С.И.Нефедкин, Н.В.Коровин, В.Л.Эвентов и др. Материалы семинара «Аппаратура искусственного жизнеобеспечения медицинского назначения». М.:Знание, 1990. С.29
556. T.Ripenbein, D.Golodnitsky, M.Nathan, E.Peled, Electrochim. Acta, 56(2010) 37-41
557. P.Presting, J.Konnle, V.Starkov, A.Vyatkin, U.Konig, Mater.Sci.Engin.B 108(2004)162
558. V.V.Starkov, Laser Phisics, 14(2004)664

559. А.Г.Забродский, С.А.Гуревич, В.М.Кожевин, Е.А.Астрова,
А.А.Нечитайлов, О.М.Сресели, Е.И.Теруков, М.Е.Компан, Альтернативная энергетика и экология, 2007, №2(46).С.54
560. В.А.Гринберг, А.М.Скундин. Электрохимия. 47(2011)
561. J.J.Gooding. Electrochim. Acta.50(2005)3049
562. O.V.Safonova, L.N.Vykhodtseva, N.A.Polyakov, J.C.Swabrick, M.Sikora,
P.Glatzel, V.A.Safonov, Electrochim.Acta, 56(2010)145
563. B.Braunshweig, A.Mitin, W.Daum, Surface Sci. 605(2011)1082
564. O.K.Rice Phys.Rev. 31(1928)1051
565. J.Electroanalyt.Chem.150 (1983) . Специальный выпуск
566. М.А.Воротынцев, А.А.Корнышев. Электростатика сред с пространственной дисперсией. М.: Наука. 1993.
567. W.Ehrfeld Electrochim. Acta, 48(2003)2857-2868
568. J.Dvorak, E.Borguet, H.L.Dai, Surface Sci. 369(1996)L122
569. J.Dvorak, H.L.Dai, J.Chem.Phys. 112(2000)923
570. Ю.В.Плесков. Электрохимия алмаза. Едиториал УРСС, 2003
571. M.Huppert, A.Muck, J.Wang, J.Stotter, Z.Svackova, S.Haymond, Y.Show,
G.M.Swain, Diamond Related Mater. 12(2003)1940
572. H.Dai, E.W.Wong, C.M.Lieber, Science, 272(1996)523
573. T.W.Ebbesen, H.J.Lezec, H.Hiura, J.W.Bennet, H.F.Ghaemi, T.Thio, Nature, 382(1996)54
574. C.Z.Li, H.Shei, N.J.Tao, Phys. Rev. B 58(1998)6775
575. G.U.Sumanasekera, C.K.W.Adu, S.Fang, P.C.Eklund, Phys. Rev. Lett. 85(200)1006
576. B.Xu, N.Tao, Science,301(2003)1221
577. W.Haiss, H. van Zalinge, S.J.Higgins, D.Bethell, H.Hobenreich,
D.J.Schiffrin, R.J.Nichols, J.Am.Chem.Soc. 125(2003)15294
578. W.Haiss, R.J.Nichols, H. van Zalinge, S.J.Higgins, D.Bethell,
D.J.Schiffrin. Phys. Chem.Chem.Phys. 6(2004)4330

579. C.Li, I.Pobellov, Th.Wandlowski, A.Bagrets, A.Arnold, F.Evers.
J.Am.Chem.Soc. 130(2008)318
580. A.A.Kornyshev, A.M.Kuznetsov, Chem.Phys. 324(2006)276
581. G.Leonidopoulos, Polym. Test. 8(1989) 19,77; 10(1991)69; 14(1995)3,121;
15(1996)491; Mater. Struct. 24(1991)362